

УДК 547.297 + 541.49 + 541.452

© 1991 г.

## **СТРОЕНИЕ ЭКВИМОЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦИЛГАЛОГЕНИДОВ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА**

*Орлинков А. В., Ахрем И. С., Вольгин М. Е.*

Обобщены результаты исследований по строению эквимолярных 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 эквимолярных комплексов ацилгалогенидов с кислотами Льюиса по данным рентгеноструктурного анализа . . . . .	1053
V. Спектральные исследования строения комплексов RCOX·MX <sub>n</sub> . . . . .	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. Фридем и Дж. Крафтсом активирующего действия хлористого алюминия на галогенангидриды кислот явилось началом плодотворного применения в органическом синтезе систем RCOX—MX<sub>n</sub> (RCOX — ацилгалогенид, MX<sub>n</sub> — кислота Льюиса).

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

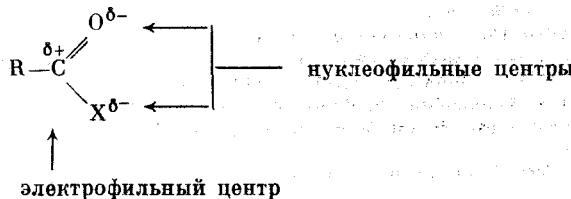
Благодаря исследованиям систем RCOX·MX<sub>n</sub>, начатым еще в начале века и получившим наиболее значительное развитие в 60—70-х годах в работах Саца, Кука, Ола, Карпентье, Боера, Вейса, Корю и др., достигнуты большие успехи в понимании механизма взаимодействия ацилгалогенидов с кислотами Льюиса и 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  $\text{AlX}_3$  (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 ПОСТУПЛИРОВАННЫХ 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)

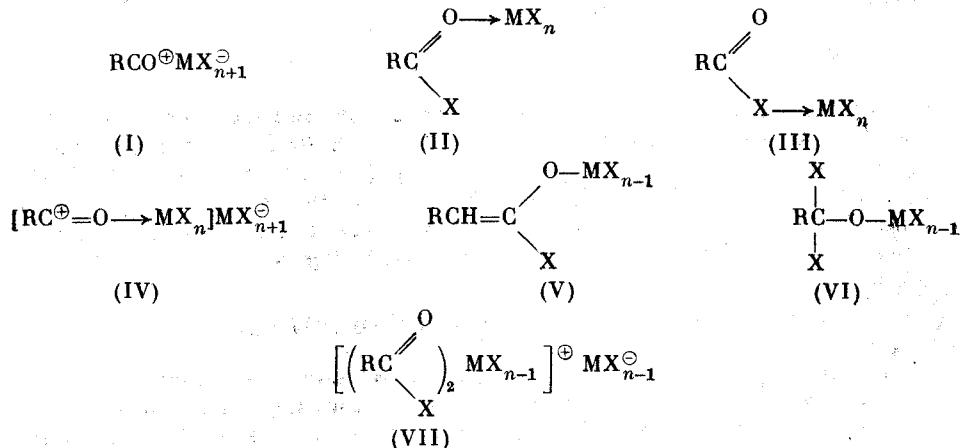
Аддукт	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	65	—	[22]
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	55	—	[23]
$2,6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	82	—	[23]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{GaCl}_3$	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]
$\text{C}_8\text{H}_7\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	-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  $\text{AcF}$  и  $\text{BF}_3$ . 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 ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$  и др.), приводящие, как правило, к эквимолярным аддуктам  $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ . Предложенные для них структуры приведены на схеме 1 [17].

Схема 1



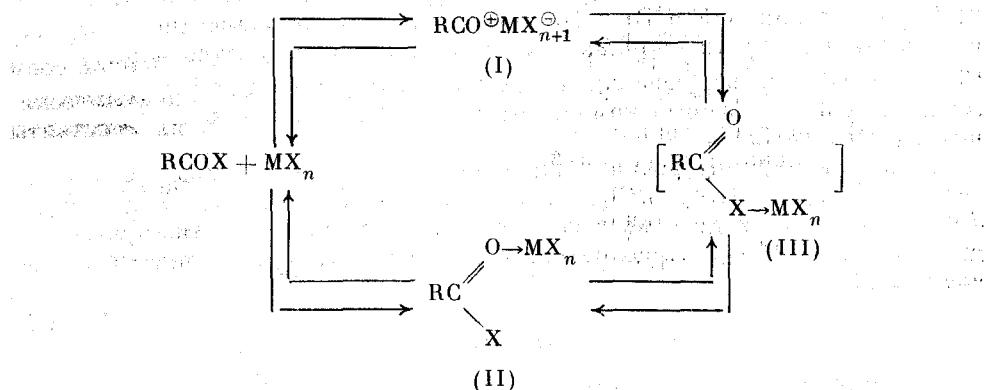
В настоящее время с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа доказано, что стабильные аддукты  $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$  (1 : 1) существуют в одной из двух форм: либо в виде солей ацилия (I), либо в виде координационных комплексов (II) [1, 5—7, 17, 18]. Ни один из других постулированных комплексов (III)–(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 существуют 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 «комpleксы Иллари» (V) предполагалось в работах [29, 30]. Сац с соавт. [31] очень внимательно исследовал возможность присутствия «комплекса Иллари» в системе  $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$  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  $\text{RCOX}$  — 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 (I)  $\rightleftharpoons$  (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 RCOX $\cdot MX_n$  исключительно в виде одного из комплексов (I) или (II), или же устанавливается равновесие, при котором заметен вклад обеих структур.

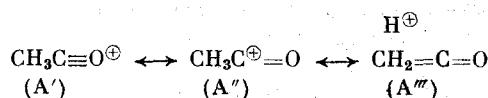
### III. КАТИОНЫ АЦЕТИЛИЯ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Простейшим ионным продуктом взаимодействия галогенациллов с кислотами Льюиса являются соли ацетилия, содержащие катион  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , поскольку первый член гомологического ряда — катион формилия  $\text{HCO}^+$  — получить в составе стабильного соединения на удалось [32].

Для катиона брутто-формулы  $C_2H_3O^+$  возможен ряд изомерных структур [33–35], но только катион  $CH_3C^+=O$  и 1-гидроксивинилкатион  $CH_2=C^+-OH$ , существующие в виде стабильных долгоживущих частиц, наблюдались непосредственно. Расчеты энергий ионов  $C_2H_3O^+$  методом ab initio показали, что минимальной энергией обладает катион  $CH_3C^+=O$ , а вторым по стабильности является ион  $CH_2=C^+-OH$  [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 С-протонированного кетена ( $A'''$ ) — на атомах водорода метильной группы (гиперконъюгация  $\beta$ -связей C—H и катионного центра).

Схема 3



Сказанное справедливо и для других ионных структур  $\text{RCO}^{\oplus}$ . Вклад каждой резонансной формы в реальную структуру иона  $\text{RCO}^{\oplus}$  в значительной степени зависит от природы группы R, связанной с карбонилом, 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 $\text{RCO}^\oplus \text{MX}_{n+1}^\ominus$

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  $180^\circ$  и связи  $\text{C}(1)-\text{O}$  ( $\sim 1,11 \text{ \AA}$ ) заметно сокращены по сравнению с  $\text{C}_{sp^2}=\text{O}$  (для кетонов —  $1,20 \text{ \AA}$ , для галогенацилов —  $1,17 \text{ \AA}$  [50, 51]), связи  $\text{C}(1)-\text{O}$  в катионах ацилия даже несколько короче, чем в молекуле  $\text{CO}$  ( $1,128 \text{ \AA}$  [45]) (см. табл. 2).

Структура анионного фрагмента близка к тетраэдру ( $\text{AlCl}_4^\ominus$  и  $\text{GaCl}_4^\ominus$ ), либо октаэдру ( $\text{SbX}_6^\ominus$ ), а длины связей  $\text{Al}-\text{Cl}$ ,  $\text{Ga}-\text{Cl}$ ,  $\text{Sb}-\text{Cl}$  близки к соответствующим значениям в неорганических солях.

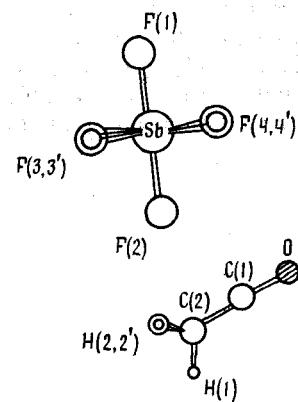


Рис. 1. Структура гексафторантимоната ацетилия  
 $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus \text{SbF}_6^\ominus$

Таблица 2

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

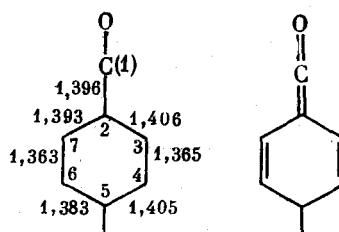
$\text{RCO}^\oplus \text{MX}_{n+1}^\ominus$	Длины связей, $\text{\AA}$		Минимальные расстояния между несвязанными атомами *, $\text{\AA}$			Угол $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ град	Ссылки
	$\text{C}(1)-\text{O}$	$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	$\text{Cl}-\text{C}(1)$	$\text{Cl}-\text{O}$	$\text{Cl}-\text{C}(2)\text{H}_3$		
$\text{CH}_3\text{CO}^\oplus \text{SbCl}_6^\ominus$	1,109	1,452	3,34	3,58	3,55	180,0	[43, 44]
$\text{CH}_3\text{CO}^\oplus \text{AlCl}_4^\ominus$	1,11 *	1,45 *	3,33	3,43	3,49	179,8	[43]
$\text{CH}_3\text{CO}^\oplus \text{SbF}_6^\ominus$	1,108	1,385				177,2	[45, 46]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^\oplus \text{GaCl}_4^\ominus$	1,099	1,435	3,42	3,43	3,51	177,7	[47]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^\oplus \text{SbCl}_6^\ominus$	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-ваальсовских радиусов  $r(\text{C}_{sp^2}-\text{Cl}) = 3,4$ ;  $r(\text{Cl}-\text{O}) = 3,2$  и  $r(\text{C}_{sp^2}-\text{Cl}) = 3,8 \text{ \AA}$ .

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

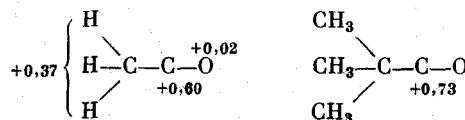
Как следует из табл. 2, длины связей C(1)—O в различных солях ацилия близки между собой ( $\sim 1,11$  Å). Напротив, длина связи C(1)—C(2) в значительной степени зависит от природы группы R, в состав которой входит атом C(2). При R = алкил значение этой величины лежит в пределах 1,44—1,45 Å (слишком 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  $C_{sp^2}-C_{sp}$  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 ароилкатионов  $\text{ArCO}^+$ . Как следует из табл. 2, связь C(1)—C(2) в этом случае немного короче ( $\sim 1,39$  Å), чем связь  $C_{sp^2}-C_{sp}$  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 колцах, что свидетельствует о вкладе кетенооподобных 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,  $\text{CH}_3-\text{Cl}$  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  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  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  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  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  $\text{RCO}^+$  (R = Alk) [33] хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными значениями длин связей и углов (табл. 2) для катиона  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ . Другое распределение электронной плотности в ионе  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , полученное на основании данных работы [45], кажется менее вероятным,

так как, согласно этим данным, заряд на атомах водорода (+0,07) в  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  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 атому 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 немногого 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  $\text{SbCl}_5$  по сравнению с  $\text{AlCl}_3$ .

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  $\text{RCOX}$  [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 атome углерода  $\text{C}(1)$  невелики. Фрагменты  $\text{OAlCl}_3$  и  $\text{OSbCl}_5$  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 $^{81}\text{Br}$

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

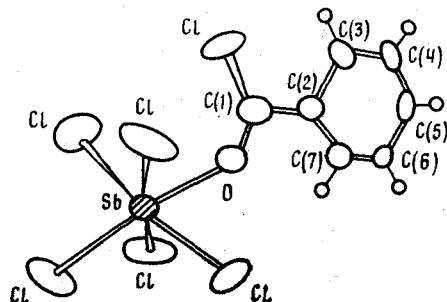
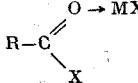


Рис. 2. Структура координационного комплекса типа (II):  $\text{PhC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$

Таблица 3

Геометрические параметры донорно-акцепторных комплексов  $\text{RC}(\text{X})=\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$  (II) по данным рентгеноструктурного анализа

 $\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$ (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	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$	1,847	1,221	1,488	141,6	124,5	119,1	116,1	[37]
 —C(Cl)=O $\rightarrow \text{AlCl}_3$	1,820	1,226	1,420					[38]
 —C(Cl)=O $\rightarrow \text{AlCl}_3$	1,824	1,235	1,442	146,2	124,3	117,0	118,7	[39]
$\text{CH}_3$ —  —C(Cl)=O $\rightarrow \text{AlCl}_3$	1,828	1,235	1,432	144,6	122,4	118,5	119,1	[39]
 —C(Cl)=O $\rightarrow \text{SbCl}_5$	2,317	1,236	1,453	145,9	121,0	121,1	117,9	[40]
$\text{CH}_3$ —  —C(Cl)=O $\rightarrow \text{SbCl}_5$	2,253	1,220	1,434	146,6	122,3	119,4	118,3	[41]
$(\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5)_2$	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  $\text{KAlBr}_4$  [56]. При этом совершенно не наблюдается частот в области колебаний связей С—Br, в связи с чем наличие свободного  $\text{AcBr}$  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  $\text{AcBr}\cdot\text{AlBr}_3$  представляет собой ионную соль ацетилия  $\text{Ac}^+\text{AlBr}_4^-$ . Из мультиплетности и относительных интенсивностей линий следует, что элементарная ячейка содержит два кристаллографически независимых аниона  $\text{AlBr}_4^-$ . Выше 77 К спектр ЯКР наблюдать не удается, вероятно, из-за интенсивных молекулярных движений в кристалле.

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

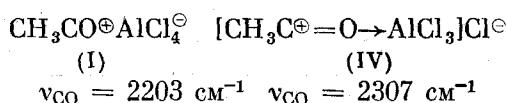
## 2. Идентификация солей ацилия методом колебательной спектроскопии

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

Соли ацилия четко идентифицируются по появлению интенсивного поглощения в области частот 2200—2300  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям связи  $[\text{C}=\text{O}]^{\oplus}$  (табл. 4), и колебаний связей М—Х в анионах  $\text{MX}_4^-$  или  $\text{MX}_6^-$  [1, 5, 7, 17]. При этом происходит исчезновение частот валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  ( $\nu_{\text{CO}} = 1750$ — $1850 \text{ cm}^{-1}$ ) и С—Х некоординированных  $\text{RCOX}$ , а частоты валентных колебаний связей С—Н и С—С 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  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается появление не одной, а двух частот (см. табл. 4).

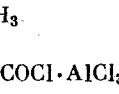
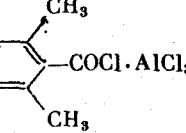
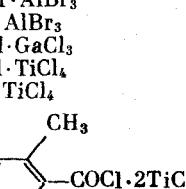
Чтобы объяснить наличие двух частот  $\sim 2300$  и  $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$  в системе  $\text{AcCl}\cdot\text{AlCl}_3$ , Кук [63, 68] предположил присутствие в ней кроме соли ацетилия комплекса (IV) (см. схему 1), в котором электронодефицитный катион  $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$  дополнительно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



В противоположность отнесению Кассиматиса [62, 66], Кук приписал катиону  $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$  колебание с частотой  $\nu_{\text{CO}} = 2203 \text{ cm}^{-1}$ , а значение  $\nu_{\text{CO}} = 2307 \text{ cm}^{-1}$  отнес к комплексу (IV) [63, 68].

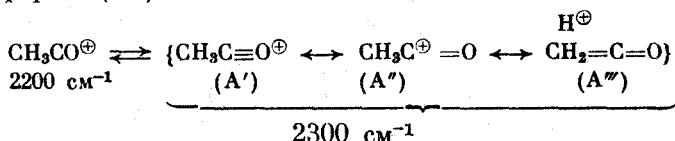
Таблица 4



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

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

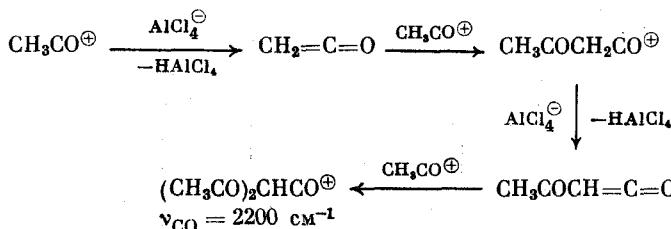
Полагая, что образование комплекса (IV), происходящее путем комплексообразования электронодефицитной частицы  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  с кислотой Льюиса, маловероятно, Кассиматис [62, 66] предположил существование в равновесии с солью ацетиля его резонансного гибрида с преобладанием кетеновой формы ( $\text{A}'''$ )



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

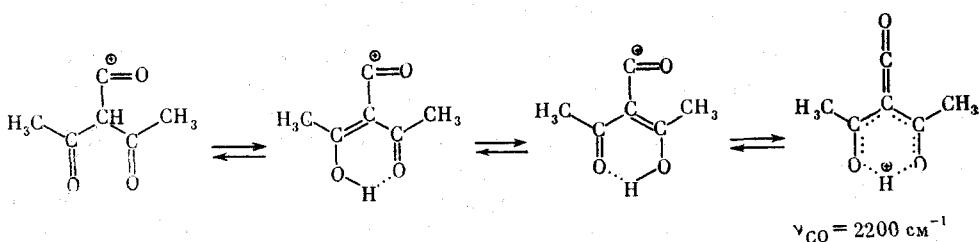
Дискуссионный вопрос о природе комплекса, ответственного за появление второй полосы поглощения в области 2200–2300 см<sup>-1</sup>, был убедительно решен в работах [70, 71] после того, как было доказано, что в системе  $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$  наряду с солью ацетилия  $\text{CH}_3\text{CO}^+ \text{AlCl}_4^-$  ( $\nu_{\text{CO}} = 2300 \text{ см}^{-1}$ ) 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 кетен-ной формы, иллюстрирует схема 4

Схема 4



Смещение полосы поглощения связи  $[\text{C}=\text{O}]^+$   $\nu_{\text{CO}}$  дважды ацилированных солей ацилия в низкочастотную область по сравнению с таковой в  $\text{RCO}^+$  ( $\text{R}$  = алкил) вполне закономерно, если учесть, что в данном случае следует ожидать значительного вклада кетеноподобной 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  $\text{SbF}_6^-$  самоацилирования не наблюдается), от природы  $\text{R}$  в  $\text{RCO}^+$  ( $\text{ArCO}^+$  не образует диацетированных солей). Поэтому присутствие второй частоты в области 2200–2300 см<sup>-1</sup> 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  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  и  $\text{CD}_3\text{CO}^+$  и их отнесение [62].

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

Таблица 5

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

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

Факторы, способствующие стабилизации кетенной формы ( $\text{A}'''$ ), также приводят к понижению порядка связи  $\text{C}-\text{O}$  и, как следствие, к низкочастотному 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  $\text{ArCO}^\oplus$  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—1850 к 1560—1640  $\text{см}^{-1}$ ) [1, 5, 7, 17, 18].

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

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

Расчет силовых постоянных, производимый исходя из допущения, что координированной связи  $\text{C=O}\rightarrow\text{TiCl}_4$  принадлежит частота 1620  $\text{см}^{-1}$ , привел к более разумным значениям, чем при отнесении к ней второй частоты 1763  $\text{см}^{-1}$  [69]. Предположение авторов этой работы о том, что частота 1763  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{ArC}(\text{X})=\text{O}\rightarrow\text{MX}_n$  ( $\text{MX}_n = \text{AlCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{SbF}_5$ ) Сац [23, 67] приписал частоту  $\nu_{\text{CO}}$  в области 1530—1560  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как авторы работы [72] относят к  $\nu_{\text{CO}}$  более слабых комплексов  $\text{ArC}(\text{X})=\text{O}\rightarrow\text{TiCl}_4$  частоту в области 1620—1630  $\text{cm}^{-1}$  и отмечают, что  $\text{SbCl}_5$ , как более сильный акцептор, вызывает смещение карбонильной частоты исходного  $\text{ArCOX}$  на 210—220  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как  $\text{TiCl}_4$  — на 140—150  $\text{cm}^{-1}$ .

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

В большинстве работ вообще не сообщается о появлении новой частоты  $\nu_{\text{C}-\text{X}}$  при координации  $\text{MX}_n$  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  $\text{MX}_n$  по кислороду увеличивается, и  $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$  испытывает заметный гипсохромный сдвиг. Эти авторы приписали частоте  $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$  в комплексе  $\text{PhC}(\text{Cl})=\text{O}\rightarrow\text{AlCl}_3$  значение 945  $\text{cm}^{-1}$  (для некоординированного  $\text{PhCOCl}$   $\nu_{\text{C}-\text{Cl}} = 877 \text{ cm}^{-1}$ ).

Авторы работы [62] предполагают, что связь C—Cl в комплексах (II) претерпевает очень незначительное изменение и относят к  $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$  в комплексе  $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{O}\rightarrow\text{AlCl}_3$  колебание низкой интенсивности при 605  $\text{cm}^{-1}$  (в  $\text{AcCl}$   $\nu_{\text{C}-\text{Cl}} = 593 \text{ cm}^{-1}$ ). 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.

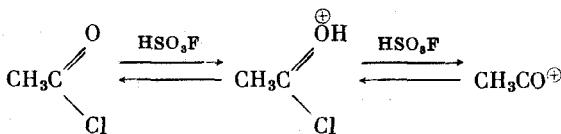
Таким образом, исчезновение частоты карбонильной группы галогенацила и появление новой частоты в области 1530—1630  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует об образовании донорно-акцепторного комплекса. Однако надежное отнесение наблюдаемых частот, как правило, весьма затруднительно.

Не исключено, что в случае ацетильных комплексов появление частот в области 1530—1630  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре может быть обусловлено образованием в присутствии следов влаги катиона протонированной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$  [73]. Такая возможность подтверждается появлением частот в области 1550—1660  $\text{cm}^{-1}$  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 (о особенности стекла  $\text{NaCl}$  и  $\text{KBr}$ ), используемая для записи ИК-спектров, не индиферентна к комплексам  $\text{RCOX}\cdot\text{MX}_n$ . Вероятно, именно этим объясняется частое несовпадение ИК-спектров одних и тех же систем в разных публикациях и парадоксальные на первый взгляд данные о том, что кристаллы индивидуальных комплексов (I) обнаруживаются 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  $\text{AcCl}$  в среде сильных бренстедовых кислот ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClSO}_3\text{H}$  и др.), показали, что в таких си-

системах наблюдается равновесие с участием свободного  $\text{AcCl}$ , его протонированной формы и ацетил-катиона:



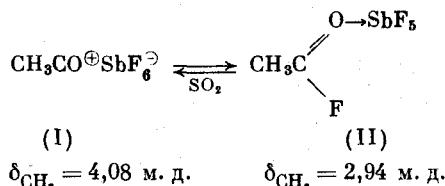
Значение  $\nu_{\text{CO}}$  в катионе  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  в Раман-спектре составляет  $2309 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{OH}^+$   $1420 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о более прочном, по сравнению с  $\text{MX}_n$ , связывании ацилгалогенида с протоном.

#### 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  $\text{SO}_2$  или HF содержали вместо сигнала исходного  $\text{AcF}$  (дублет  $J_{\text{H}-\text{F}} \approx 7 \text{ Гц}$ ) два новых синглета, расположенные в более слабом поле. Сигнал с  $\delta_{\text{CH}_3} = 4,08 \text{ м. д.}$  (синглет) был отнесен к соли ацетилия  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  (I), а синглет с химическим сдвигом  $\delta_{\text{CH}_3} = 2,94 \text{ м. д.}$  — к координационному комплексу  $\text{CH}_3\text{C}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_5$  (II).

Отсутствие расщепления сигнала  $\text{CH}_3$ -группы комплекса (II) на ядре  $^{19}\text{F}$ , наблюдавшегося в исходном  $\text{AcF}$ , свидетельствует, по мнению авторов [25], о существовании динамического равновесия

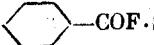
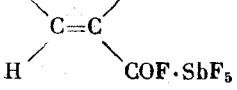


Данные спектров ПМР комплексов (I) и (II) представлены в табл. 6. Как следует из приведенных данных, сигналы  $\beta$ -атомов водорода (здесь и далее этим термином обозначены атомы водорода при углероде, связанном с карбонильной группой) в солях  $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^{\ominus}$  (I) ( $\text{R}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

Химические сдвиги  $\beta$ -протонов соли  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  в растворе  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{PhNO}_2$  наблюдаются в более сильном поле, чем в растворах HF или  $\text{SO}_2$ . Кроме того, в растворах  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{PhNO}_2$  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 тестовые ионные пары.

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

Таблица 6

Система $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$	Растворитель	δ, м. д.				Ссылки	
		$\text{RCO}^{\oplus} \text{MX}_{n+1}^{\ominus}$		$\begin{array}{c} \text{O} \rightarrow \text{MX}_n \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$			
		β-Н	γ-Н	β-Н	γ-Н		
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,1	—	2,9	—	[25]	
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	3,1	—	2,6 *1	—	[11]	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,4	2,1	3,2	1,6	[25, 57]	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{HF}$	4,2	2,1	3,5	1,8	[25]	
 — $\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,5	2,6	Отсутствует	—	[74]	
$\text{SbF}_5 \cdot \text{COF}(\text{CH}_2)_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,6	3,7	3,7	4,6 **2	[58]	
$\text{SbF}_5 \cdot \text{COF}(\text{CH}_2)_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,6	3,3	Отсутствует	—	[58]	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	4,3	1,7	Отсутствует *1	—	[27]	
$\text{PhCOF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2$	8,2—9,0		Отсутствует	—	[25, 57]	
H      H 	$\text{SO}_2$	7,3	8,9 8,6	Отсутствует	—	[76]	
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{BF}_3$	$\text{HF}$	4,2	—	3,0	—	[25]	
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	Отсутствует	2,9 *1	—	—	[77]	
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	$\text{PhNO}_2$	4,0	—	3,3 *1	—	[11]	
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Отсутствует	3,4 *1	—	—	[77]	
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Отсутствует	3,4	—	—	[78]	
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{SO}_2$	4,2 *3	—	3,2	—	[79]	
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$	4,4	—	3,2 *4	—	[80]	

\*1 В растворе присутствует также исходный  $\text{RCOX}$ .

\*2 Образуется ионно-координационный комплекс.

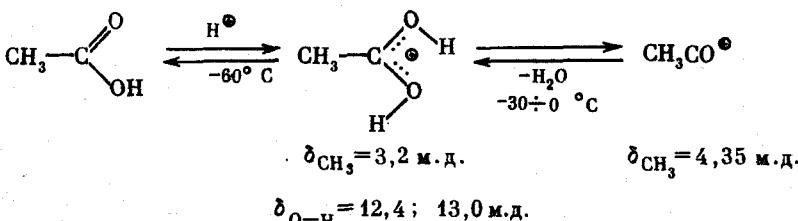
\*3 В работе [79] приводится иная интерпретация сигналов.

\*4 Образуется протонированная кислота  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^{\oplus}$ .

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  $\delta_{\text{CH}_3}$  для протонированной кислоты, близко к значениям химических сдвигов, принятых для комплексов типа (II) (см. табл. 6).

Схема 6

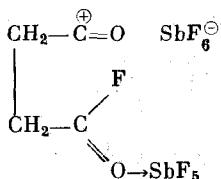


На этом основании Ола [7, 58, 80] пересмотрел свою прежнюю точку зрения о наличии в системах  $\text{RCOF}\cdot\text{SbF}_5$  в растворах  $\text{HF}$  или  $\text{SO}_2$  комплексов (I) и (II) и отнес сигнал ПМР, наблюдаемый в сильном поле не к комплексу (II), а к протонированным кислотам  $\text{RC}(\text{OH})_2^+$ , 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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ , 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 OH-группам протонированной кислоты  $\text{RC(OH)}_2^+$  (12–13 м. д. от ТМС) (см. схему 6), может служить, по-видимому, важным критерием для надежного отнесения сигналов  $\text{CH}_3$ -группы, наблюдаваемых в области  $\sim 3$  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  $\text{SO}_2$  ( $\text{R} = \text{Ar}$ , цикло-Alk 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)  $\text{RCO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$  и  $\text{SbF}_6^{\ominus\oplus}\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$  [58] (табл. 6). Интересно, что последние при  $n = 2$  имеют в растворе  $\text{SO}_2$  строение ионно-координационных комплексов



Взаимное влияние оксокарбениевых группировок обуславливает изменение структуры от диацилиевой 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  $\text{SO}_2$  и  $\text{HF}$ , малопригодны для проведения катализитических реакций [11], особый интерес представляет строение систем  $\text{RCOX}\cdot\text{MX}_n$  в малополярных органических средах.

Как было показано выше, системы  $\text{RCOX} \cdot \text{SbX}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{F}$ ) наиболее хорошо изучены методом ЯМР в таких растворителях, как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{PhNO}_2$  и сульфолан, а в таких малополярных растворителях, как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ , их изучение затруднено из-за плохой растворимости и высокой окислительной способности производных  $\text{SbV}$ . 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  $\text{RCO}^{\oplus}\text{AlCl}_4^{\ominus}$  с  $\text{R} = \text{Alk}$ , является  $\text{SO}_2$ . Изучению системы  $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$  в растворе  $\text{SO}_2$  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  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus\text{AlCl}_4^\ominus$  в системе  $\text{AcCl}\cdot\text{AlCl}_3$ , содержащей избыток хлорангидрида, и этот момент не вызывает сомнений. Для солей  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus\text{AlCl}_4^\ominus$  и  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus\text{AlCl}_4^\ominus$  в  $\text{SO}_2$  приводятся значения  $\delta_{\text{CH}_3}$  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  $\text{AcCl}\cdot\text{AlCl}_3$  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],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [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  $\text{RCO}^\oplus\text{MX}_{n+1}^\ominus$  в малополярных органических растворителях. Что касается комплексов  $\text{RCOX}\cdot\text{AlX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), то для них образования ионных солей  $\text{RCO}^\oplus\text{AlX}_4^\ominus$  не отмечено и в более ионизирующих органических средах. Заметим, что проблема стабилизации солей ацилия в органических растворителях имеет непосредственное отношение к созданию высокореакционноспособных электрофильных реагентов.

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

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  $^{13}\text{C}$ .

Во-первых, характерные значения химических сдвигов  $\delta_{\alpha-\text{C}}$  и, особенно,  $\delta_{\text{C}-\text{O}}$  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  $^{13}\text{C}$  дают дополнительную важную информацию о структуре и распределении зарядов в ацил-катионах  $\text{RCO}^\oplus$  [7, 81].

Впервые спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора соли  $\text{CH}_3^{13}\text{CO}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$  (53% обогащения) в жидком HF был описан Ола [27], который ошибочно приписал наблюдаемый в спектре этого раствора сигнал карбонильного углерода с  $\delta_{\text{C}-\text{O}} = 194$  м. д. (квадруплет с  ${}^2J_{\text{C}-\text{C}-\text{H}} = 6,3$  Гц) иону  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ . 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  $(\text{RC(OH)}_2^\oplus)$ . Масьель и Трафиканте [83, 84] при изучении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  уксусной и бензойной кислот в серной кислоте и олеуме разной концентрации также наблюдали два сигнала в области  $\delta_{\text{C}-\text{O}} \approx 190$  и  $\sim 150$  м. д. Вопреки отнесению Ола [27], сигналы, наблюдавшиеся в слабом поле, в соответствии с данными [85] были отнесены к ионам протонированных кислот  $\text{RC(OH)}_2^\oplus$ . 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  $^{13}\text{C}$  солей ацилия и координационных комплексов  
(химические сдвиги в м. д. относительно ТМС)**

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

\*<sup>1</sup> Величина  $J_{\text{CCH}}$  для катиона  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  равна 147 Гц.

\*<sup>2</sup> В растворе HF величины  $\delta_{\text{CO}}$  катиона ацетилия и координационного комплекса равны соответственно 151 и 193 м. д.

\*<sup>3</sup> Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  орто-, мета- и пара-атомов углерода ароматического кольца составляют соответственно 141, 133 и 149 м. д.

\*<sup>4</sup> Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  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  $\text{SO}_3$  в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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 удается, 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  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  изучение растворов  $\text{RCOOH}$  в «суперкислоте»  $\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$  [80, 82]. Было четко показано, что при  $T < -30^\circ\text{C}$  в таком растворе содержатся лишь ионы протонированных кислот  $\text{RC}(\text{OH})_2^\oplus$ , характеризующихся  $\delta_{\text{C}_1} = 3,2$  м. д. и  $\delta_{\text{CO}} = 190$  м. д. (для  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^\oplus$ ). При более высокой температуре в равновесии с последними находятся ионы ацилия с  $\delta_{\text{C}_1} = 4,2$  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  $\text{RCO}^\oplus$ .

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

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

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

катионного центра, что согласуется с расчетом электронной плотности, сделанным на основе данных рентгеноструктурного анализа, также указывающим на сильное экранирование  $\alpha$ -углеродного атома (см. гл. III).

Для катионов  $\text{ArCO}^+$  характерны близкие значения  $\delta_{\text{tacO}} \approx 154 \div 157$  м. д. и аналогичная тенденция к экранированию атома C(1) арильного радикала ( $\delta = 80 \div 90$  м. д.). О значительном вкладе в структуру  $\text{ArCO}^+$  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].

При образовании комплексов типа (II)  $\text{RC(F)=O} \rightarrow \text{SbF}_5$  (II) (или пропонированных кислот  $\text{RC(OH)}_2^+$ ) не происходит изменения гибридизации, поэтому наблюдаемое в этих случаях смещение сигналов в слабое поле ( $\delta_{\text{C}-\text{O}} \approx 190$  м. д.) также вполне логично и связано с некоторым перемещением электронной плотности от карбонильной группы к атому металла  $\text{MX}_n$ .

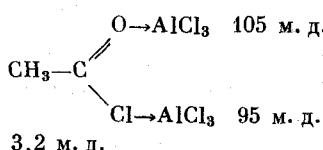
Меньший положительный заряд карбонильного углерода в комплексах типа (II) вызывает меньшее дезэкранирование (кислотность)  $\beta$ -Н-атомов и, как следствие, меньшее экранирование  $\alpha$ -С-атомов. В результате, сигналы ПМР  $\beta$ -протонов комплексов (II) лежат в более сильном (см. табл. 6), а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

#### 6. Нетрадиционные трактовки спектров ЯМР систем $\text{RCOX}\cdot\text{MX}_n$ .

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

Как следует из сказанного выше, в ходе изучения комплексов RCOX· $\text{MX}_n$  было немало ошибочных предположений и различных противоречий, которые к настоящему времени в значительной степени разрешены. В этом разделе мы рассмотрим работы, в которых на основании спектров ЯМР сделаны выводы, отличные от общепринятых, либо представляющиеся нам весьма сомнительными. К сожалению, эти работы не получили оценки в литературе, за исключением работы Ола [28], цитируемой в авторском обзоре [7].

В работе Бронштейна и Главинцевского [79] были изучены комплексы, образующиеся при взаимодействии  $\text{AcCl}$  с  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{SO}_2$ , с помощью метода ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{27}\text{Al}$  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 ( $^{27}\text{Al}$ ) с величиной, наблюдаемой этими же авторами [88] для комплекса  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ . Увеличение количества  $\text{AlCl}_3$  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  $^{27}\text{Al}$  с  $\delta_{^{27}\text{Al}} = 95$  м. д. Этому новому комплексу было приписано строение донорно-акцепторного комплекса с дополнительной координацией — с одной молекулой  $\text{AlCl}_3$  по атому хлора:



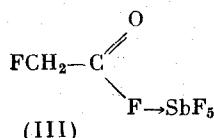
Основанием для такого заключения является близость химического сдвига вновь появляющегося сигнала ( $\delta_{\text{Al}} = 95$  м. д.) к химическому сдвигу  $^{27}\text{Al}$  соли  $\text{Me}_4\text{AlCl}_4^\ominus$  [88].

Эти выводы [79] представляются нам ошибочными. По нашему мнению, дополнительная координация молекулы  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{CH}_2\text{X}_2$  наблюдалась при увеличении концентрации  $\text{AlX}_3$  [86]. Представляется также невероятным, чтобы при наличии свободного хлорангидрида в системе, количество которого, как показано в [79], даже при избытке  $\text{AlCl}_3$  сопоставимо с количеством комплекса (II), координация  $\text{AlCl}_3$  происходила с комплексом (II), а не со свободным  $\text{AcCl}$ . Некоторое недоумение вызывает также и тот факт, что отнесение спектров  $^{27}\text{Al}$ , приведенные в работе [79], как раз противоположны предлагаемым другими авторами [79, 89–91], приписывающими координированному  $\text{AlCl}_3$  ( $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ ) химический сдвиг  $\delta_{\text{Al}} = 93$  м. д. ( $\Delta = 300 \div 500$  Гц), а аниону  $\text{AlCl}_4^\ominus$  — 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  $\text{SO}_2$  методом ПМР. При  $-76^\circ\text{C}$  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  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus \text{SbCl}_6^-$ . Авторы полагают, что два последних сигнала соответствуют атомам водорода при углероде или кислороде двух таутомерных форм (см. схему 5).

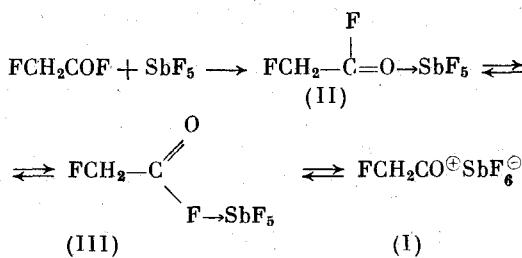
Правильность такой интерпретации [16] вызывает серьезные сомнения. Во-первых, с выводом о наличии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus \text{SbCl}_6^-$  совершенно не согласуется наблюдаемое соотношение интегральных интенсивностей (3 : 1 : 1). Во-вторых, ранее было показано [92], что в спектрах ПМР солей  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus \text{MX}_{n+1}^-$  в растворе  $\text{SO}_2$  в слабом поле можно наблюдать лишь единственный сигнал  $\delta_{\text{O...H}} = 12,24$  м. д., отвечающий О-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  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus \text{SbCl}_6^-$  — соли протонированной кислоты  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^\oplus \text{SbCl}_6^\ominus$  [74]. Поэтому принятая авторами [16] интерпретация спектра ПМР раствора системы  $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$  в  $\text{SO}_2$  также представляется нам ошибочной.

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



Изучая  $\text{FCH}_2\text{COF}$  в избытке  $\text{SbF}_5$  в растворе  $\text{SO}_2$  методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , 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  $\text{RC(O)F} \rightarrow \text{SbF}_5$  (рис. 3).



В табл. 8 и на рис. 3 приведены характеристики спектров ЯМР системы  $\text{FCH}_2\text{COF}-\text{SbF}_5$  в растворе  $\text{SO}_2$  при  $-70 \div -30^\circ \text{C}$ . По мнению авторов [28], спектры ЯМР согласуются с наличием равновесий с участием

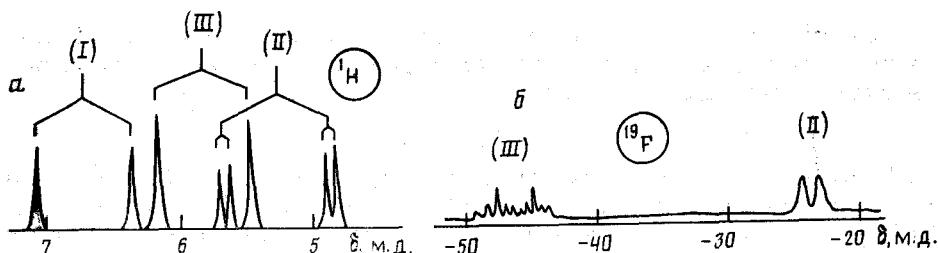


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{19}\text{F}$  (б) системы  $\text{FCH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$  в  $\text{SO}_2$ , при  $-70^\circ \text{C}$

комплексов (I), (II) и (III). В пользу образования комплекса со структурой (III) свидетельствуют следующие данные: промежуточное положение сигнала группы  $\text{FCH}_2$  в спектре ПМР относительно соответствующих сигналов комплексов (I) и (II), практическое отсутствие изменений в спектрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  этой группы, позволяющее исключить координацию  $\text{SbF}_5$  по атому фтора группы  $\text{FCH}_2$ , значительное дезэкранирование атомов углерода и особенно фтора COF-группы, а также характерная мультиплетность (дублет квинтетов) сигнала в спектре  $^{19}\text{F}$  этой группы (рис. 3, табл. 8). Мольное соотношение комплексов (II), (III) и (I) зависит от температуры и составляет соответственно 20 : 50 : 30 при  $-70^\circ \text{C}$  и 27 : 38 : 35 при  $-30^\circ \text{C}$ . По-видимому, для окончательного подтверждения возможности существования комплексов типа (III) необходимы прямые структурные доказательства.

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

Таблица 8

Отнесение химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  комплексов  
 $\text{FCH}_2\text{CO}^+ \text{SbF}_6^-$  (I),  $\text{FCH}_2\text{C(F)=O} \rightarrow \text{SbF}_5$  (II) и  $\text{FCH}_2\text{C(=O)-F} \rightarrow \text{SbF}_5$  (III)

Соединение	Химический сдвиг $\delta$ , м. д.				
	$\text{CH}_2\text{F}$			$\text{COF}$	
	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{19}\text{F}$
$\text{FCH}_2\text{COF}$	5,0	229,4	75,4	159,7	-22,7
$\text{FCH}_2\text{C(F)=O} \rightarrow \text{SbF}_5$ (II)	5,3	229,0	75,9	162,1	-23,8
$\text{FCH}_2\text{C(=O)-F} \rightarrow \text{SbF}_5$ (III)	5,9	232,4	77,1	180,3	-46,6
$\text{FCH}_2\text{CO}^+ \text{SbF}_6^-$ (I)	6,8	234,6	75,4	145,1	-

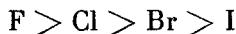
## **VI. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КООРДИНАЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ**

Очевидно, что знание факторов, влияющих на равновесие (I) ⇌ (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.

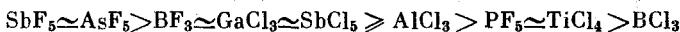
Рассмотрим кратко немногочисленные литературные данные о влиянии природы групп R и Hal в RCOHal, силы кислоты Льюиса  $MX_n$ , природы растворителя и температуры на строение получающихся комплексов и равновесие между ними.

## **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 ( $\text{MX}_n$ ). Так, сильные льюисовы кислоты образуют преимущественно ионные соли, а более слабые — в основном комплексы (II). К сожалению, не существует универсального ряда силы  $\text{MX}_n$ . 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  $^{13}\text{C}$  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:

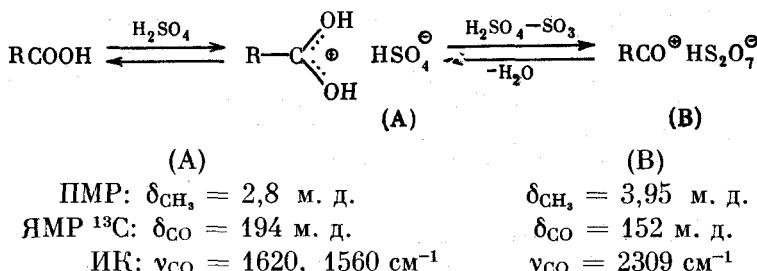


Рис. 4 иллюстрирует области существования свободной  $\text{RCOOH}$ , ионов  $\text{RC(OH)}_2^{\oplus}$  и  $\text{RCO}^{\oplus}$  в зависимости от кислотности среды. Как видно из рис. 4, образование катионов  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  происходит лишь при высоких значениях кислотности среды.

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  $\text{AlCl}_3$  и различные  $\text{RCOCl}$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{ClCH}_2, \text{Cl}_2\text{CH}$  и  $\text{Cl}_3\text{C}$ ), методом ИК-спектроскопии показало, что соли  $\text{RCO}^+\text{AlCl}_4^-$  не образуются, если для соответствующей  $\text{RCOOH}$   $pK_a < 2,9 \div 3,2$ . Например, в системе  $\text{ClCH}_2\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$  существует только координационный комплекс  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$  [94].

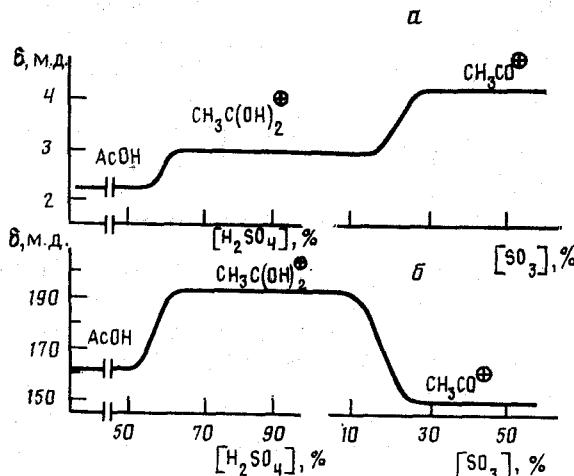
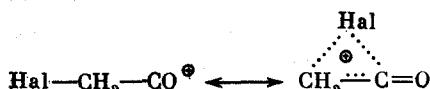


Рис. 4. Область существования ионов  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$  по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (а) [87, 93] и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) [85]

Соли ацилия с  $-I$ -заместителями удается получить лишь при взаимодействии  $\text{RCOF}$  с такой сильной кислотой Льюиса, как  $\text{SbF}_5$ . Так, соли  $\text{ClCH}_2\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  и  $\text{BrCH}_2\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  оказались достаточно стабильными и были выделены в индивидуальном состоянии [95]. Относительная стабильность солей  $\text{HalCH}_2\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  объясняется положительным мезомерным эффектом атомов галогена при  $\alpha$ -углеродном атоме. По мнению авторов [95], наличие такого  $+M$ -эффекта в некоторой степени стабилизирует катионы  $\text{HalCH}_2\text{CO}^+$  за счет вклада резонансной структуры, в которой атом галогена приобретает частично ониевый характер, а положительный заряд делокализован



Для солей  $\text{Hal}_2\text{CHCO}^+\text{SbF}_6^-$  такой стабилизации уже недостаточно и их получить не удается. Неудачными оказались также попытки синтезировать и соль  $\text{CF}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  [28]. Эти соли не удалось наблюдать даже спектрально. Раннее сообщение Линднера и Кранца [96] о синтезе  $\text{CF}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$  при низких температурах ( $<-57^\circ\text{C}$ ) следует, вероятно, считать ошибочным.

Влияние электронных эффектов заместителя на природу образующихся комплексов очень наглядно, на наш взгляд, прослеживается и на примере систем  $\text{SbF}_5 \cdot \text{F}(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{F} \cdot \text{SbF}_5$  ( $n = 2 \div 7$ ) [58]. При  $n \geq 3$  наблюдается образование солей дикатионов  $\text{SbF}_6^{\oplus\oplus}\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ , а при  $n = 2$  индуktивное влияние оксокарбениевой группы

уже настолько велико, что образуются только монокатионные комплексы  $\text{SbF}_6^{\ominus}\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_6$  [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  $\text{ArCOX}$  оказывают решающее влияние на строение образующихся комплексов. Заместители в орто-положении подавляют образование донорно-акцепторных комплексов, способствуя образованию ацилкатаинов, менее чувствительных к стерическим препятствиям. Так, при взаимодействии  $\text{TiCl}_4$  с 2,6-диметилбензоилхлоридом или мезитоилхлоридом образуются, главным образом, соли  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}^{\oplus}\text{Ti}_2\text{Cl}_9^{\ominus}$  и  $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}^{\oplus}\text{Ti}_2\text{Cl}_9^{\ominus}$  [23, 67], хотя обычно столь слабая льюисова кислота, как  $\text{TiCl}_4$ , 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  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon = 2,2$ ) [50] выделяются ромбические кристаллы донорно-акцепторного комплекса (II), а из более полярного  $\text{CHCl}_3$  ( $\epsilon = 5,05$ ) [50] выделяются моноклинные кристаллы ионной соли (I). Соль ацилия в  $\text{CCl}_4$  превращается в донорно-акцепторный комплекс, который в свою очередь при растворении в  $\text{CHCl}_3$  изомеризуется в соль ацилия.

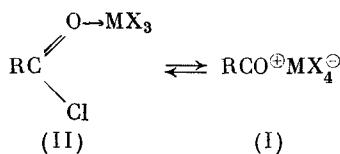
Установлено, что системы  $\text{RCOF}\cdot\text{SbF}_5$  в  $\text{SO}_2$  представляют собой исключительно ионные комплексы (I) [7]. В жидком HF в равновесии с солями ацилия находятся еще и соли  $\text{RC(OH)}_2^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ . В полярных органических растворителях (нитрометан ( $\epsilon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

Системы  $\text{RCOX}\cdot\text{AlX}_3$  изучены в широком диапазоне растворителей ( $\text{CH}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). 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  $\text{AcCl}\cdot\text{AlCl}_3$  в дихлорэтане колебания  $\nu_{\text{CO}} = 2300 \text{ cm}^{-1}$  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  $\nu_{\text{CO}} = 1800 \text{ cm}^{-1}$  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) скучны и противоречивы.

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



- a) R = Ph, MX<sub>3</sub> = AlBr<sub>3</sub>; б) R = Me, MX<sub>3</sub> = AlBr<sub>3</sub> (-30° C);  
 в) R = Et, MX<sub>3</sub> = AlBr<sub>3</sub> (-40° C); г) R = Et, MX<sub>3</sub> = GaCl<sub>3</sub> (-100° C).

Так, было показано, что содержание соли PhCO<sup>+</sup>AlBr<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> максимально при 40–50° C 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<sub>CO</sub> солей ацилия.

Напротив, методом ЯКР <sup>81</sup>Br показано, что даже при 77 K ионная структура соли CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup> сохраняется, а комплекс типа (II) не образуется [55].

## VII. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СОЛЕЙ АЦИЛИЯ НА ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ

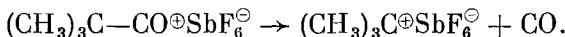
Сила кислоты Льюиса MX<sub>n</sub> и природа радикала у карбонильной группы оказывают существенное влияние не только на равновесие между комплексами (I) и (II), но и на химическую стабильность образующихся комплексов.

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 AcF·BF<sub>3</sub>, имеющий в твердом виде строение ионной соли, обратимо диссоциирует на AcF и BF<sub>3</sub> при 20° C (температуре кипения AcF).

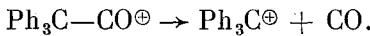
Устойчивость комплексов RCOX·MX<sub>n</sub> зависит также и от строения группы R. Катионы RCO<sup>+</sup>, в которых отсутствует возможность эффективной стабилизации R<sup>+</sup>, устойчивы к декарбонилированию. Так, термодинамический расчет показывает, что распад ацилкатаиона является сильно эндотермической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



Напротив, соли ацилия с радикалом R, способным образовывать относительно стабильный карбкатион, оказываются весьма нестабильными соединениями. Так, распад (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> в небольшой степени происходит при -40° C, при комнатной температуре комплекс полностью необратимо разлагается с выделением CO. Образование при его распаде трет-бутил-катиона доказано методом ЯМР [27].

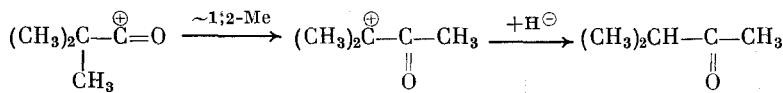


Точно также очень высокая стабильность катаиона трифенилкарбения является причиной очень низкой стабильности иона Ph<sub>3</sub>CCO<sup>+</sup>, элиминирующего CO уже при низкой температуре [98].



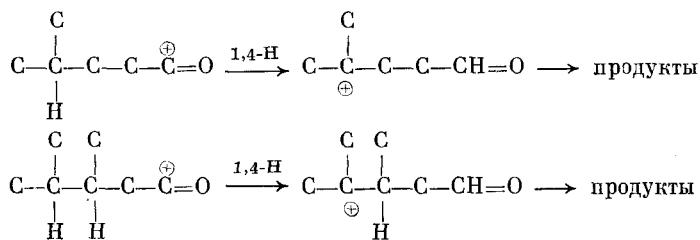
Аналогичным образом комплекс (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOCl·AlCl<sub>3</sub> спонтанно декарбонилируется при комнатной температуре. Интересно, что в присутствии изо-пентана этот процесс подавляется, и главным направлением превращения комплекса становится образование кетона (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOCH<sub>3</sub>. По мнению авторов [99, 100], образование наблюдавшегося 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<sup>⊕</sup> при температурах 60—100° С может происходить внутримолекулярный 1,4-гидридный сдвиг от третичного углерода к карбонильному углероду катиона RCO<sup>⊕</sup> [102]:



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

Наличие при  $\alpha$ -углеродном атоме катионов RCO<sup>⊕</sup> атомов с +M-эффектом дестабилизирует RCO<sup>⊕</sup>, причем с увеличением числа таких групп нестабильность возрастает. Соли CF<sub>3</sub>CO<sup>⊕</sup>SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> и F<sub>2</sub>CHCO<sup>⊕</sup>SbF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> не удалось обнаружить даже при температуре —70° С, а при —60° С были идентифицированы соответственно CF<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>H — продукты декарбонилирования этих солей [28].

### VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексы ацилгалогенидов с кислотами Льюиса RCOX·MX<sub>n</sub> 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 Ac<sup>⊕</sup>BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, в этой области накоплен большой фактический материал: синтезирован большой ряд ионных RCO<sup>⊕</sup>MX<sub>n+1</sub><sup>⊖</sup> и донорно-акцепторных комплексов RC(X)=O→MX<sub>n</sub>, 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 RCOX·MX<sub>n</sub>, 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 RC(O)Cl→MX<sub>n</sub> 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., Любанская О. В. и др. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 604.
14. Любанская О. В., Смит В. А., Шашков А. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 397.
15. Канышев 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. Seydel F. // 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. // Cazz. 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. Terluuw 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., Lindquist 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., Хоцянова 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., Wührmann 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. 14B217.  
 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. 3042.  
 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., Isacesku 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., Roobek C. F., Doorn J. A. et al.* // *Recl. trav. chim. Pays-Bas.* 1973. V. 92. P. 563.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР, Москва