УДК 541.49 + 546.681 + 547.821/.239.2 + 544.18

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА Ga[N(C₆F₅)₂]₃ С АЦЕТОНИТРИЛОМ И ПИРИДИНОМ

© 2020 г. А. С. Завгородний, А. В. Помогаева, А. Ю. Тимошкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

> Поступило в Редакцию 15 сентября 2020 г. После доработки 21 сентября 2020 г. Принято к печати 23 сентября 2020 г.

Методом ЯМР ¹⁹F охарактеризовано взаимодействие кислоты Льюиса Ga[N(C₆F₅)₂]₃ с ацетонитрилом и пиридином. Квантово-химические расчеты показывают, что более короткая донорно-акцепторная связь в комплексе с ацетонитрилом на 73 кДж/моль менее прочна, чем в комплексе с пиридином, что согласуется с частичной диссоциацией комплекса Ga[N(C₆F₅)₂]₃-ацетонитрил в толуоле.

Ключевые слова: декафтордифениламид галлия, пиридин, ацетонитрил, донорно-акцепторный комплекс, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X20120136

Кислоты Льюиса играют ключевую роль во многих областях современной химии. Они широко используются в качестве катализаторов, например, в реакциях Дильса–Альдера [1], Фриделя–Крафтса [2], реакциях миграции сульфоксильной группы [3] или при энантиоселективном синтезе асимметричных соединений [4], как компоненты разделенных Льюисовских пар [5], для стабилизации реакционноспособных катионов путем образования слабо координированных анионов [6].

В качестве параметра, количественно характеризующего силу кислоты Льюиса, Хаарц и Мак-Дэниэл в 1973 году предложили использовать величину энергии сродства к фторид-иону в газовой фазе (FIA, кДж/моль) [7]. Широкое применение кислот Льюиса в синтетической химии вызывало интерес к созданию очень сильных кислот Льюиса, так называемых суперкислот. Первое определение суперкислоты Льюиса было предложено в 1979 году Дж. Ола [8]: кислота Льюиса, которая сильнее мономерного трихлорида алюминия в газовой фазе, является суперкислотой. Однако поскольку трихлорид алюминия существует в виде димера Al_2Cl_6 , устойчивого по отношению к диссоциации на мономеры до 600 K [9], в 2008 году И. Кроссинг предложил новую реперную кислоту Льюиса для определения суперкислотности – мономерный пентафторид сурьмы [10]. Квантово-химические расчеты [11] показывают близкие значения FIA для AlCl₂ (503) и SbF₅ (501), что делает эти реперные кислоты равноценными. Легкодоступные тригалогениды алюминия, являются суперкислотами Льюиса в газовой фазе, но из-за димеризации обладают заметно меньшей кислотностью в конденсированной фазе. Удобным методом дизайна суперкислот Льюиса является использование сильных электрон-акцепторных заместителей, таких как перфторированные алкильные или арильные группы. В 2008 году Кроссинг [10] выделил суперкислоту Al[OC(CF₃)₃]₃ (FIA 547) в виде ее аддукта с фторбензолом (FIA 465). Известны суперкислоты Льюиса Al[OC(C₆F₅)₃]₃ (FIA 555) [11], Al[N(C₆F₅)₂]₃ (FIA 555) [12], а также галлиевый аналог Ga[N(C₆F₅)₂]₃ (FIA 472) [12]. Помимо FIA, для количественной характеристики силы кислот Льюиса также используют энергии сродства к другим анионам, таким как H⁻, Cl⁻ и СН₃⁻ [13]. Однако подобные критерии рассматривают взаимодействие кислоты Льюиса только с анионными основаниями, в то время как боль-



шой интерес представляют донорно-акцепторные (донорно-акцепторная) комплексы с электронейтральными основаниями Льюиса, такими как амины и фосфины. Для сравнения силы кислот при образовании молекулярных комплексов в качестве количественной характеристики можно использовать энергию донорно-акцепторной связи с молекулярными реперными донорами в газовой фазе [14]. В нашей работе в качестве таких реперных доноров для характеризации кислотности Е(С₆F₅)₃ (E = B, Al, Ga, In) были использованы азотсодержащие доноры ацетонитрил (MeCN) и пиридин (Ру). В рамках данной работы нами экспериментально и теоретически изучено комплексообразование кислоты Льюиса Ga $[N(C_6F_5)_2]_3$ с пиридином и ацетонитрилом.

Синтез комплексов проводили согласно схеме 1. На первой стадии синтезировали амин $HN(C_6F_5)_2$, переводили его в амид $LiN(C_6F_5)_2$, который на третьей стадии реагировал с трихлоридом галлия с образованием Ga[N(C₆F₅)₂]₃ [12]. Синтез комплексов проводили in situ добавлением ацетонитрила и пиридина к приготовленному в предыдущем опыте раствору кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ в толуоле. Полученные растворы охарактеризовали методом спектроскопии ЯМР ¹⁹ F. На основании анализа спектров ЯМР можно сделать вывод, что кислота Льюиса Ga[N(C_6F_5)₂]₃ в растворе толуола претерпевает заметные изменения при добавлении пиридина или ацетонитрила. Так, синглет, соответствующий *орто-*атомам фтора C₆F₅-группы сдвигается в сторону слабого поля (от -154.5 до -147.4 м. д.), а дублет, соответствующий *пара*-атомам фтора, наоборот, сдвигается в сторону сильного поля (от –147.1 до –165 м. д.), что свидетельствует об образовании донорно-акцепторных комплексов. При этом в спектре ЯМР раствора комплекса с ацетонитрилом наблюдаются сигналы, отвечающие свободной кислоте Льюиса Ga[N(C₆F₅)₂]₃, которые отсутствуют в спектре раствора комплекса с пиридином, что свидетельствует о меньшей прочности комплекса Ga[N(C₆F₅)₂]₃·МеСN по сравнению с комплексом Ga[N(C₆F₅)₂]₃·Ру.

Для определения структурных и термодинамических характеристик комплексов были проведены квантово-химические расчеты. Оптимизированные структуры симметричной конфигурации кислоты Льюиса (точечная группа D₃) и ее комплексов с ацетонитрилом (C₃) и пиридином (C₁) представлены на рисунке.

Структура Ga[N(C₆F₅)₂]₃ дополнительно стабилизирована за счет попарного π -сопряжения бензольных колец N(C₆F₅)₂-групп. Это сопряжение проявляется как в структуре молекулы Ga[N(C₆F₅)₂]₃ в кристалле [12], так и в оптимизированной структуре в газовой фазе (см. рисунок, а). Оптимизированная геометрия в газовой фазе хорошо согласуется с экспериментальными данными [12]. Ожидаемо, длины связей Ga–N в оптимизированной структуре в газовой фазе в среднем на 0.041 Å больше, чем в экспериментальной структуре в кристалле.

Энергия молекулярной орбитали, значительный вклад в которую (около 50%) вносит неподеленная пара на атоме азота (ВЗМО-2, -12.17 эВ



Оптимизированная геометрия кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ (а) и ее комплексов с ацетонитрилом (б) и пиридином (в). Уровень теории M06-2X/6-311++G(2d,p).

для MeCN и B3MO-1, -8.81 эВ для Ру) при комплексообразовании с Ga[N(C₆F₅)₂]₃ повышается на 0.02 (MeCN) и 0.11 эВ (Ру). В HCMO свободного Ga[N(C₆F₅)₂]₃ значительный вклад (около 32%) вносит вакантная орбиталь галлия, причем при перестройке акцепторного фрагмента в геометрию комплекса вклад этой орбитали увеличивается до 57–60%. При этом энергия НСМО в пирамидализированном фрагменте понижается по сравнению с энергией D_3 симметричной молекулы на 1.3 эВ (комплекс с ацетонитрилом) и на 1.8 эВ (комплекс с пиридином). Такие энергетические изменения

Расчетные характеристики газофазных комплексов^а

Характеристика комплекса	Ga[N(C ₆ F ₅) ₂] ₃ ·MeCN	Ga[N(C ₆ F ₅) ₂] ₃ ·Py
<i>R</i> (DA), Å	2.071	2.080
$\Delta H^{0}_{298(ext{diss})}$, кДж/моль	80.1	112.4
ΔS ⁰ _{298(diss)} , Дж/(моль·К)	130.5	206.2
$\Delta G^{0}_{298(\text{diss})}$, кДж/моль	41.2	50.9
$\Delta E_{\rm diss}$, кДж/моль	84.6	119.3
$E_{nep}(D), \kappa Дж/моль$	0.7	3.0
$E_{\text{пер}}(A)$, кДж/моль	49.1	84.4
Е _{св} (Ga–N), кДж/моль	134.4	206.7
$q_{\Pi 3}, ar{e}$	0.18	0.16
Σ(NGaN), град	344	336
$E_{\rm HCMO}(A),$ эВ	-2.81	-3.30
$\Delta q_{\rm N(D)}, \bar{e}$	-0.13	-0.17

^а Уровень теории М06-2Х/6-311++G(2d,p).

способствуют образованию комплекса и свидетельствует о более эффективном комплексообразовании с пиридином.

Поскольку пиридин (донорное число 33.1 [15]) является более сильным донором, чем ацетонитрил (донорное число 14.1 [15]) то вполне закономерно, что энтальпия диссоциации комплекса с пиридином более эндотермична (см. таблицу). Это согласуется с большей пирамидализацией акцепторного фрагмента при комплексообразовании, о чем можно судить по уменьшению суммы валентных углов NGaN во фрагменте Ga[N(C_6F_5)₂]₃ (см. таблицу).

Стерическое напряжение (обусловленное в том числе и взаимодействием атомов фтора с атомами водорода пиридина), связанное с образованием комплекса Ga[N(C₆F₅)₂]₃. Ру отражается как в заметно большей величине энергии перестройки Ga[N(C₆F₅)₂]₃ фрагмента, так и в большей длине донорно-акцепторной связи Ga–N в Ga[N(C₆F₅)₂]₃. Ру (см. таблицу). По-видимому, именно более короткая донорно-акцепторная связь обуславливает больший перенос заряда с донорного на акцепторный фрагменты в комплексе с ацетонитрилом. Величины переноса заряда и длины донорно-акцепторная связи свидетельствуют о большей донорной способности ацетонитрила

по сравнению с пиридином при комплексообразовании с Ga[N(C₆F₅)₂]₃, в то время как энергетические характеристики (энтальпии диссоциации комплексов и энергии донорно-акцепторная связи) свидетельствуют об обратном. Следует отметить, что подобная ситуация недавно наблюдалась нами и для комплексов пентахлорида сурьмы с пиридином и ацетонитрилом: при одинаковой (в пределах погрешности эксперимента) длине донорно-акцепторная связи энергия донорно-акцепторная связи в комплексах SbCl₅·MeCN и SbCl₅·Pv различалась на 92 кДж/моль [16]. Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, согласуются с мнением [17], что структурные критерии Льюисовской кислотности, такие как длина донорно-акцепторная связи, следует использовать с осторожностью.

Проведенные квантово-химические нами расчеты влияния растворителя на комплексообразование показывают, что в целом роль растворителя невелика. Изменение энергии диссоциации комплексов на компоненты $\Delta\Delta_{diss}E$ при переходе из газовой фазы в бензол, диэтиловый эфир, дихлорметан и ацетонитрил составляет 5.2, 2.3, 0.0, -2.3 кДж/моль соответственно для комплекса Ga[N(C₆F₅)₂]₃·MeCN, и -1.5, -3.3, -5.8, -5.9 кДж/моль для комплекса Ga[N(C₆F₅)₂]₃·Ру. Следовательно, при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя є энергия диссоциации комплекса уменьшается, что обусловлено большей стабилизацией продуктов диссоциации в полярных растворителях.

Квантово-химические расчеты показывают, что Ga[N(C₆F₅)₂]₃ (FIA 472) является чуть более сильной кислотой Льюиса, чем Ga(C₆F₅)₃ (FIA 465 [18]). Энергии донорно-акцепторной связи в комплексах этих кислот Льюиса с ацетонитрилом также близки: 134 кДж/моль для Ga[N(C₆F₅)₂]₃·MeCN и 126 кДж/моль для Ga(C₆F₅)₃·MeCN [19]. Отметим, что энергия перестройки плоского акцепторного фрагмента при образовании комплекса с ацетонитрилом для Ga[N(C₆F₅)₂]₃ (49 кДж/моль) заметно больше, чем для Ga(C₆F₅)₃ (21 кДж/моль [19]), что свидетельствует о дополнительной стабилизации плоского Ga[N(C₆F₅)₂]₃ и понижению его льюисовской кислотности.

Таким образом, методом спектроскопии ЯМР установлено образование донорно-акцепторных

комплексов кислоты Льюиса Ga[N(C₆F₅)₂]₃ с ацетонитрилом и пиридином. Квантово-химическим методом рассчитаны энергии донорно-акцепторная связи в этих комплексах, равные 134 и 207 кДж/моль соответственно. Более короткая донорно-акцепторная связь Ga-N в комплексе с ацетонитрилом является на 73 кДж/моль менее прочной, чем в комплексе с пиридином, что согласуется с частичной диссоциацией комплекса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ MeCN в растворе толуола, по данным ЯМР. Причиной этого могут быть стерические затруднения для образования комплекса относительно крупного донора пиридина с объемной молекулой Ga[N(C₆F₅)₂]₃. Структурные и энергетические характеристики приводят к разным величинам кислотности акцептора по отношению к нейтральным молекулам, что свидетельствует о необходимости создания различных шкал кислотности кислот Льюиса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во избежание контакта со следами воды и кислорода воздуха, все операции по синтезу и взятию навесок проводили с использованием линии Шленка или перчаточного бокса mBraun Labmaster SP в атмосфере чистого аргона (содержание воды и кислорода менее 0.1 м. д.). Реактивы GaCl₃ (Alfa Aesar, 99.999%), NaNH₂ (Sigma Aldrich, 98%), *n*-BuLi (Acros, 2.5M раствор в гексане), C₆F₆ (TCI Chemicals, 99.0%) использовали без дополнительной очистки. Безводные растворители $T\Gamma\Phi$, диэтиловый эфир, толуол, а также ацетонитрил и пиридин (Sigma Aldrich) очищали с помощью системы очистки растворителей mBraun SPS800, дегазировали на линии Шленка и выдерживали над активированными цеолитами марки 4 Å не менее суток.

Спектры ЯМР измеряли при комнатной температуре на приборе Bruker AVMeCNCE NEO 600, резонансная частота в спектре ЯМР ¹⁹F{H} – 565 МГц. В качестве внешнего стандарта использовали CFCl₃.

Синтез HN(C_6F_5)₂. В атмосфере аргона к раствору 8.545 г NaNH₂ (0.219 моль, 4.5 экв.) в 100 мл ТГФ приливали 18.4 мл (36.4 г, 0.195 моль, 1 экв.) гексафторбензола при помощи капельной воронки при перемешивании в течение 20 мин. Раствор кипятили в течение 3 ч. После охлаждения приливали 150 мл дистиллированной воды и концентрированной соляной кислотой доводили pH раствора

до 4, затем добавляли диэтиловый эфир. Отделяли органическую фазу, сушили безводным сульфатом натрия в течение суток, после чего удаляли растворитель. Остаток переносили в колбу Шленка и пересублимировали под вакуумом при 90°С. Полученный грязно-белый твердый продукт собирали в атмосфере аргона и пересублимировали вторично. Выход 19.53 г (57.4%), белое твердое вещество.

Синтез LiN(C₆F₅)₂. 15.714 г HN(C₆F₅)₂ (45.03 ммоль, 1 экв.) растворяли в 90 мл ТГФ в атмосфере аргона. Раствор охлаждали до -78° С, после чего добавляли 18 мл 2.5 М. раствора *н*-бутиллития в гексане (45 ммоль, 1 экв.). Полученную смесь перемешивали при -78° С в течение 1 ч, затем медленно нагревали до комнатной температуры. После удаления растворителя в вакууме образовавшийся желтый порошок сушили в вакууме в течение ночи. Выход 14.514 г (90.5%), белое твердое вещество

Синтез Ga[(N(C₆F₅)₂]₃. 550 мг GaCl₃ (3.12 ммоль, 1 экв.) и 4.295 г LiN(C₆F₅)₂ (12.06 ммоль, 4 экв.) растворяли в 20 и 60 мл толуола в атмосфере аргона. Раствор $LiN(C_6F_5)_2$ охлаждали до -78°С и приливали к нему раствор GaCl₃, после чего смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч, затем реакционную смесь оставляли для нагревания до комнатной температуры в течение 1 ч, после чего выдерживали при 80-90°С в течение 19 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через целиты в атмосфере аргона при 70°С. Спектр ЯМР 19 F{H} (толуол), $\delta_{\rm E}$, м. д.: -147.10 (р-F, J = 88.3 Гц), -154.47 (о-F), -163.56 м (т-F).

Синтез Ga[N(C₆F₅)₂]₃·MeCN и Ga[N(C₆F₅)₂]₃· Py. 1.793 г GaCl₃ (10.16 ммоль, 1 экв.) и 10.785 г LiN(C₆F₅)₂ (30.38 ммоль, 3 экв.) растворяли в атмосфере аргона в 50 и 150 мл толуола соответственно. Раствор LiN(C₆F₅)₂ охлаждали до -78° С и приливали к нему раствор GaCl₃, после чего смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч, затем реакционную смесь оставляли для нагревания до комнатной температуры в течение 1 ч, после чего выдерживали при 80–90°С в течение 20 ч. Полученный бурый раствор фильтровали через целиты в атмосфере аргона при 70°С. Фильтрат делили на две равные части и приливали к ним по 3 мл ацетонитрила и пиридина соответственно. Полученные растворы характеризовали методом ЯМР ¹⁹ F. Ga[(N(C₆F₅)₂]₃·MeCN. Спектр ЯМР ¹⁹F {H} (толуол), δ_г, м. д.: –147.46 д. д (*o*-F, *J* = 45.3, 19.8 Гц), -165.10 д. т (р-F, J = 190.2, 21.5 Гц), -166.85 д. т (*m*-F, J = 204.3, 21.1 Гц); сигнал свободного $Ga[(N(C_6F_5)_2)_3]$ регистрируется при -154.82 м. д. (д, *o*-F, *J* = 17.1 Гц), интенсивность 3% относительно сигнала о-F-группы в донорнокомплексе. $Ga[(N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Py.$ акцепторном Спектр ЯМР ¹⁹F{H} (толуол), $\delta_{\rm F}$, м. д.: -147.41 (*о*-F), -165.68 д. т (*р*-F, J = 90.7, 21.2 Гц), -167.11 д. т (*m*-F, *J* = 75.5, 19.8 Гц). Попытки вырастить монокристаллы комплексов из растворов путем охлаждения растворов, слоевания и выпаривания не увенчались успехом.

Квантово-химические расчеты в газовой фазе выполнены с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [20] в рамках теории функционала плотности методом М06-2Х [21], учитывающим дисперсионное взаимодействие, с полноэлектронным базисными набором 6-311++G(2d,p), включающим диффузные функции. Структуры всех соединений в газовой фазе полностью оптимизированы с последующим колебательным анализом и отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. Энергия донорно-акцепторной связи определялась как сумма энергии диссоциации комплекса и энергий перестройки донорного (MeCN, Py) и акцепторного $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ фрагментов из геометрии, оптимальной для этих молекул в газовой фазе, в геометрию, которую они принимают в комплексе. Перенос заряда в комплексах оценивался через натуральную заселенность атомов (NPA) в рамках метода натуральных связывающих орбиталей (NBO) [23, 24].

Оценку влияния растворителя на процесс диссоциации комплексов проводили методом SMD [25], в котором помимо поляризационного взаимодействия молекулы со средой, рассчитываемого методом самосогласованного поля реакции [26], дополнительно рассчитывается вклад, определяемый балансом сил дисперсионного притяжения и отталкивания электронных оболочек молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя. В качестве растворителей выбирали полярный ионизирующий растворитель ацетонитрил ($\varepsilon = 35.688$), неполярный бензол ($\varepsilon = 2.2706$), а также диэтиловый эфир ($\varepsilon = 4.240$) и дихлорметан ($\varepsilon = 8.930$). Оптимизация геометрии рассматриваемых соединений в ацетонитриле показала, что изменение геометрии кислоты Льюиса и ее комплексов под влиянием растворителя невелико и это изменение крайне мало влияет на энергию диссоциации комплексов (различие $\Delta_{diss}E$ не превышает 1 кДж/моль как для комплекса с ацетонитрилом, так и для комплекса с пиридином.) Поэтому в статье приведены результаты расчетов энергии сольватации молекул в геометрии, оптимизированной в газовой фазе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность научной группе профессора Й. Бекмана (Университет Бремена, Германия), в частности Ю. Кегелю, Д. Дювинажу, Ф. Файге и М. Олару за помощь в экспериментальной части работы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета и Центра химии Университета Бремена (UBS-Zentrum für Chemie).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F. Vaccaro L. // Eur. J. Org. Chem. 2001. Vol. 3. P. 439. doi 10.1002/1099-0690(200102)2001:3<439::AID-EJOC439>3.0.CO;2-B
- Suyama K., Matsumoto K. Katsuki T. // Heterocycles. 2009. Vol. 77. P. 817. doi 10.3987/COM-08-S(F)93.
- Flynn A.J., Fordband A., Maguire A.R. // Org. Biomol. Chem. 2020. Vol. 18. P. 2549. doi 10.1039/c9ob02587a
- Pellissier H. // Org. Biomol. Chem. 2017. Vol. 15. P. 4750 doi 10.1039/c7ob00903h
- Stephan D.W. // J. Am. Chem. Soc. 2015 Vol. 137. P. 10018. doi 10.1021/jacs.5b06794
- Riddlestone I.M., Kraft A., Schaefer J., Krossing I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. P. 13982. doi 10.1002/anie.201710782
- Haartz J.C., McDaniel D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 8562. doi 10.1021/ja00807a011
- Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J. // Science 1979. Vol. 206. P. 13. doi 10.1126/science.206.4414.13
- 9. Blander M., Epel L.G., Fraas A.P., Newton R.F.

Aluminum chloride as a thermodynamic working fluid and heat transfer medium. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab., 1959. 29 p. doi 10.2172/4209651

- Müller L.O., Himmel D., Stauffer J., Steinfeld G., Slattery J., Santiso-Quinones G., Brecht V., Krossing I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 7659. doi 10.1002/anie.200800783
- Kögel J.F., Timoshkin A.Y., Schroder A., Lork E., Beckmann J. // Chem. Sci. 2018. Vol. 9. P. 8178. doi 10.1039/c8sc02981d
- KögelJ.F., SorokinD.A., KhvorostA., Scott M., HarmsK., Himmel D., Krossing I., Sundermeyer J. // Chem. Sci. 2018. Vol. 9. P. 245. doi 10.1039/c7sc03988c
- Böhrer H., Trapp N., Himmel D., Schleep M., Krossing I.// Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 7489. doi 10.1039/ C4DT02822H
- 14. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
- Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. Vol. 18. P. 225. doi 10.1016/S0010-8545(00)82045-7
- Давыдова Е.И., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Казаков И.В., Тимошкин А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 1. С. 84; Davydova E.I., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y. // Russ. Chem. Bull. 2020 Vol. 69. Р. 84. doi 10.1007/s11172-020-2726-6
- Timoshkin A.Y., Bodensteiner M., Sevastianova T.N., Lisovenko A.S., Davydova E.I., Scheer M., Graßl C., Butlak A.V. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 11602. doi 10.1021/ic301507c.
- Timoshkin A.Y., Frenking G. // Organometallics. 2008. Vol. 27. P. 371. doi 10.1021/om700798t
- Shcherbina N.A., Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Kazakov I.V., Gugin N.Y., Khoroshilova O.V., Kondrat'ev Y.V., Timoshkin A.Y. // Z. anorg. allg. Chem.

2020. Vol. 646. P. 873. doi 10.1002/zaac.202000030

- 20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., SonnenbergJ.L., Williams-YoungD., DingF., LippariniF., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomerv J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobavashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Ivengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2016.
- Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
- 22. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
- 23. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. //* Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 899. doi 10.1021/cr00088a005
- 24. *Glendening D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.* NBO Version 3.1, Gaussian Inc., Pittsburgh., 2003.
- Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. P. 6378. doi 10.1021/ jp810292n
- 26. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. // J. Chem. Phys.1997. Vol. 107. P. 3032. doi 10.1063/1.474659

Complexes of Lewis Acid Ga[N(C₆F₅)₂]₃ with Acetonitrile and Pyridine

A. S. Zavgorodnii, A. V. Pomogaeva, and A. Y. Timoshkin*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received September 15, 2020; revised September 21, 2020; accepted September 23, 2020

Interaction of Lewis acid Ga[N(C₆F₅)₂]₃ with acetonitrile and pyridine in toluene solution was characterized by ¹⁹F NMR. Quantum chemical computations show that shorter donor-acceptor bond in acetonitrile complex is by 73 kJ/mol weaker than longer donor-acceptor bond in Py complex, which agrees with partial dissociation of Ga[N(C₆F₅)₂]₃·MeCN complex in solution. The longer DA bond length in pyridine complex is attributed to steric hindrance of bulky Lewis acid Ga[N(C₆F₅)₂]₃.

Keywords: gallium decafluorodiphenylamide, pyridine, acetonitrile, donor-acceptor complex, quantum chemical computations