

УДК 532.74:541.571.9:541.65:543.422

**СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ HF—(CH₃)₂CO****Е.Г. Тараканова, Г.В. Юхневич***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, e-mail: egtar@igic.ras.ru**Статья поступила 25 апреля 2011 г.**С доработки — 30 октября 2011 г.*

С помощью специальных методик проанализированы колебательные спектры серии растворов HF в ацетоне (1:20—8,9:1). Показано, что в двойной жидкой системе HF—(CH₃)₂CO образуются три типа прочных гетероассоциатов (ГА) со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1, 4:1 и $\geq 10:1$. Оценены концентрационные диапазоны существования этих ГА в растворе и частоты валентных колебаний входящих в них молекул HF. Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны оптимальные конфигурации и ИК спектры молекулярных комплексов (HF)_m·((CH₃)₂CO)_n ($m = 1, 2, 4, 8, n = 1, 2$) разного строения, изучена их относительная стабильность. Путем сопоставления данных расчета и эксперимента определены состав (2:2 и 4:1) и структура ГА двух типов.

Ключевые слова: двойная жидкая система, ИК спектр, квантово-химический расчет, водородная связь, гетероассоциаты, фтористый водород, ацетон.

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие уникальной способности молекул фтористого водорода к сольватации и комплексообразованию [1] они входят в состав многих устойчивых гетероассоциатов (ГА) [1—19], оказывающих влияние на химические, физико-химические и спектральные свойства содержащих их систем. Изучение таких ГА представляет фундаментальный и практический интерес, обусловленный, в частности, тем, что некоторые из них могут выступать в качестве фторирующих реагентов [1, 3—5].

Одной из актуальных задач химии растворов является определение состава, структуры и механизма формирования прочных H-связанных молекулярных комплексов (HF)_m·(Solv)_n (Solv — органический растворитель), находящихся в жидкой фазе. При ее решении применяются химические и физико-химические методы [1, 3—5, 12, 14—16], ИК спектроскопия [2, 10, 14—19], РСА и дифференциально-термический анализ [6, 7].

Исследование строения и условий образования ГА в двойных жидких системах (ДЖС) HF—Solv, базирующееся на использовании разработанных для этих целей методик [12, 14], показало, что в таких системах, как правило, присутствуют 3 (иногда 4) типа ассоциатов. Каждый из них наблюдается в широком интервале концентраций, а при определенных мольных соотношениях компонентов раствора в нем одновременно сосуществуют все характерные для данной ДЖС молекулярные комплексы (см., например, [15—19]). Стехиометрические соотношения HF:Solv в них могут варьироваться от 1:2 до $\geq 10:1$.

На примере растворов HF в ацетонитриле, диэтиловом эфире и ДМФА показано, что, сопоставив результаты выполненных в рамках единой логики эксперимента и расчета, можно определить строение всех образующихся в ДЖС ГА, за исключением самых крупных [17—19].

Для этого из опыта нужно найти соотношения HF:Solv, концентрационные диапазоны существования разных ассоциатов и положения полос валентных колебаний входящих в них молекул HF, а из расчета — относительную стабильность и частоты колебаний ν_{HF} ГА различной топологии, стехиометрические соотношения молекул в которых совпадают с экспериментальными. Анализ полученных таким образом данных позволяет заключить, что структура ассоциатов $(\text{HF})_m \cdot (\text{Solv})_n$ зависит от строения и сродства к протону молекулы растворителя.

Цель настоящей работы состояла в определении строения прочных Н-связанных комплексов, образующихся в ДЖС HF—(CH₃)₂CO. Для этого, используя результаты эксперимента [13] и методику [14], необходимо было решить перечисленные выше экспериментальные и расчетные задачи.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В данном исследовании использовали полученные ранее [13] спектры оптической плотности (*A*) чистого ацетона и восьми растворов HF—(CH₃)₂CO с мольными соотношениями компонентов от 1:20 до 8,9:1. Число различных типов ГА и характеризующие их стехиометрические соотношения молекул определяли, применяя методику [14]. Она предполагает нормировку серии спектров *A* на суммарное число молей компонентов ДЖС в 1 л раствора (*N*), поиск аналитических частот, на которых поглощают ГА, и анализ с учетом закона действующих масс [20] концентрационных зависимостей *A/N*, построенных для этих частот. (В качестве аналитических можно выбирать лишь те частоты, на которых зависимость *A/N* от концентрации раствора имеет максимум.)

При графическом изображении зависимостей *A/N* по оси абсцисс откладывали логарифм мольного соотношения компонентов раствора. При таком способе представления результатов в случае, когда в исследуемой ДЖС образуется ГА только одного типа, концентрационная зависимость *A/N* будет заведомо симметричной, а положение ее максимума будет соответствовать стехиометрическому соотношению молекул в ГА. Как показала практика, такая зависимость хорошо описывается функцией Лоренца. В случае асимметрии экспериментальной кривой или наличия у нее нескольких экстремумов она может быть разложена на несколько лоренцианов. Каждый из них отвечает ГА с определенным стехиометрическим соотношением молекул.

Концентрационный диапазон существования ГА, обнаруженных в системе HF—(CH₃)₂CO, оценивали, используя результаты разложения экспериментальных зависимостей *A/N* на функции Лоренца и следующий критерий, сформулированный в работе [15]. Границами интервала значений $\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}})$, в котором методом ИК спектроскопии регистрируется наличие в растворе определенного ГА, являются абсциссы точек соответствующей этому ассоциату лоренцевой кривой, ординаты которых равны 1/5 ее пиковой интенсивности. Выполненная на основании данного критерия оценка диапазона существования молекулярных комплексов является оценкой снизу.

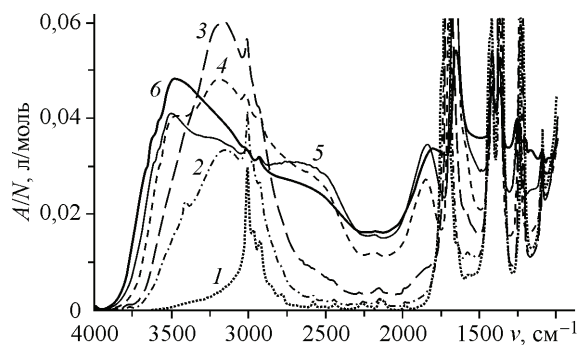
При нахождении положений полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав разных ГА, применяли методику [17], согласно которой спектр оптической плотности каждого раствора нормировали на число молекул Solv в 1 см² его исследуемого слоя (*S*). Затем из спектра *A/S* раствора каждой последующей (представляющей интерес для конкретного рассмотрения) концентрации вычитали спектр предыдущей. Полученные таким образом разностные спектры $\Delta A/S$ отражали концентрационные изменения в поглощении молекул HF, приходящихся на одну молекулу растворителя. В тех случаях, когда поиск значения ν_{HF} в силу объективных причин являлся сложной задачей, наряду с несколькими сериями спектров $\Delta A/S$ анализировали спектры *A/S*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим спектры нормированной (на суммарное число молей компонентов ДЖС в 1 л) оптической плотности ацетона и растворов HF—(CH₃)₂CO в области 4000—1000 см⁻¹. Для облегчения восприятия результатов из девяти изученных в настоящей работе спектральных кри-

Рис. 1. Спектры оптической плотности ацетона и растворов HF—(CH₃)₂CO (данные работы [13]), нормированной на суммарное число молей компонентов в 1 л.

Мольное соотношение компонентов: 0:1 (1), 1:4,5 (2), 1:1,6 (3), 2,2:1 (4), 3,6:1 (5) и 8,9:1 (6)



вых на рис. 1 приведены лишь те шесть, которые наиболее наглядно демонстрируют концентрационные изменения A/N .

При уменьшении мольной доли растворителя существенные изменения происходят в области 3800—1750 см⁻¹, содержащей полосы валентных колебаний молекул HF, входящих в состав разных ГА. Самая интенсивная из таких полос — 3170 см⁻¹ (с полушириной порядка 500 см⁻¹) — видна уже при мольном соотношении компонентов 1:20 и доминирует в спектрах растворов состава 1:4,5—2,2:1. По мере повышения содержания HF в спектрах бинарных смесей появляются размытые максимумы поглощения вблизи 3500, 3200, 2600 см⁻¹ и полоса около 1860 см⁻¹, как правило, отвечающая самому низкочастотному колебанию ν_{HF} (см. [18, 19]). В интервале наибольшей прозрачности растворов HF—(CH₃)₂CO (2300—2000 см⁻¹) наблюдается еще один характерный спектральный признак присутствия в них ГА — непрерывное поглощение.

Для поиска стехиометрических соотношений молекул в ассоциатах (HF)_m·((CH₃)₂CO)_n были выбраны 30 частот, расположенных, как правило, с шагом 50 см⁻¹ в областях 3400—3100 и 2800—1800 см⁻¹. Характер концентрационных зависимостей нормированной оптической плотности, построенных на всех аналитических частотах в первой области, позволяет описать эти зависимости двумя функциями Лоренца. Они отвечают мольным соотношениям HF:(CH₃)₂CO, равным 1:1 и ~10:1 (см., например, рис. 2, а, б).

Положение максимума второго лоренциана нельзя установить точнее из-за отсутствия результатов измерений A/N растворов с мольными соотношениями компонентов $\geq 8,9:1$. Дело в том, что для корректного нахождения положения любого из максимумов зависимости $A/N(\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}))$ необходимо иметь значения A/N при мольных соотношениях HF:Solv, находящихся на оси абсцисс по обе стороны от искомой величины $N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}$. Следует также отметить, что малое количество экспериментальных точек, соответствующих высоким концентрациям HF, не позволяет однозначно определить число разных типов крупных ГА, поглощающих в рассматриваемой области спектра.

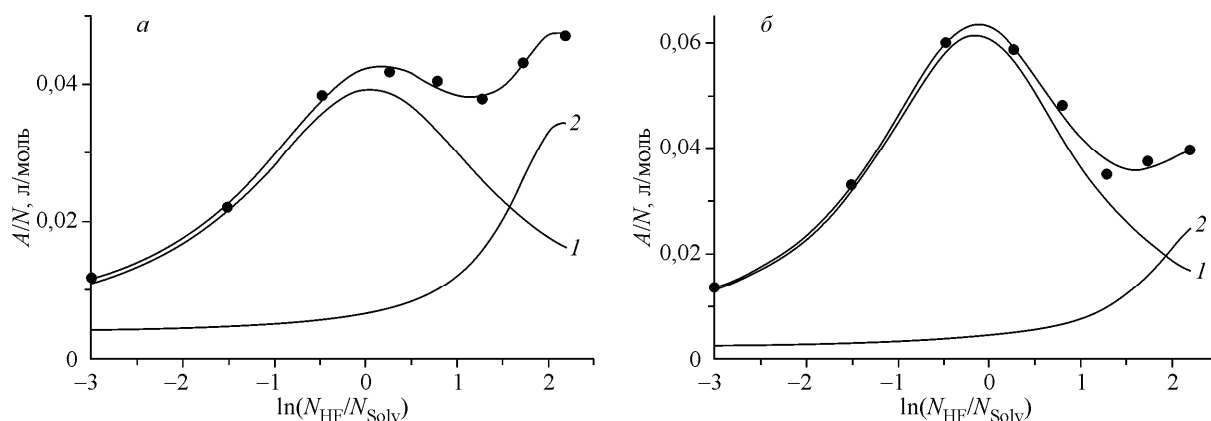


Рис. 2. Концентрационный ход нормированной оптической плотности растворов HF—(CH₃)₂CO на частотах: 3400 см⁻¹ (а), 3170 см⁻¹ (б).

Экспериментальные кривые описаны двумя функциями Лоренца, максимумы которых соответствуют стехиометрическим соотношениям HF:(CH₃)₂CO, равным: 1:1 (1), ~10:1 (2)

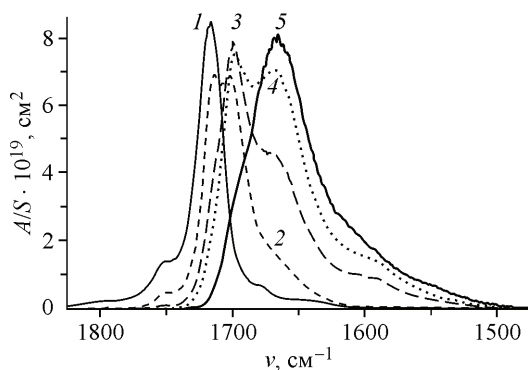


Рис. 3. Спектры (за вычетом фона) оптической плотности ацетона и растворов HF—(CH₃)₂CO, нормированной на число молекул (CH₃)₂CO в 1 см² изученного слоя раствора *S* в области поглощения групп CO. Мольное соотношение компонентов: 0:1 (1), 1:1,6 (2), 1,3:1 (3), 2,2:1 (4) и 3,6:1 (5)

Пиковая интенсивность лоренциана, отвечающего ГА со стехиометрическим соотношением молекул 1:1*, существенно превышает интенсивность второго лоренциана на всех частотах, кроме 3400 см⁻¹ (см. рис. 2, *a*) и 3350 см⁻¹. Это значит, что

почти во всей первой аналитической области крупные ассоциаты поглощают заметно слабее, чем ГА 1:1, наибольшие значения A/N ($\geq 0,06$) для которого зафиксированы на частотах 3150, 3170, 3200 см⁻¹ (см., например, рис. 2, *b*). Выполненная на основании критерия [15] оценка показала, что диапазон существования данного ГА в ДЖС простирается от 1:20 (что согласуется с указанным выше составом раствора, в спектре которого появляется полоса 3170 см⁻¹) до 20:1.

Форма контуров экспериментальных зависимостей $A/N(\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}))$ на частотах 2800 и 2750 см⁻¹ не позволяет сделать их однозначное разложение на функции Лоренца, однако дает основания полагать, что в данной области поглощают несколько разных ГА. Концентрационные зависимости, построенные для более низких частот, можно с хорошей точностью описать одним лоренцианом. В интервале 2700—2450 см⁻¹ его максимум отвечает мольному соотношению компонентов раствора 4:1, а в интервале 2400—1800 см⁻¹ — соотношениям 5:1 или 6:1.

Выполненные ранее исследования [15—19] показали, что стехиометрические соотношения молекул в разных типах ГА, образующихся в одной и той же ДЖС HF—Solv, не могут быть столь близкими. Иными словами, состав и строение последующего реализующегося в растворе молекулярного комплекса должны заметно отличаться от состава и строения предыдущего. Причина рассогласования соотношений HF:(CH₃)₂CO во втором по размеру ГА, найденных из концентрационных зависимостей A/N в областях 2700—2450 и 2400—1800 см⁻¹, по-видимому, носит объективный характер и заключается в понижении точности** получения спектров A/N бинарной смеси при увеличении в ней доли HF.

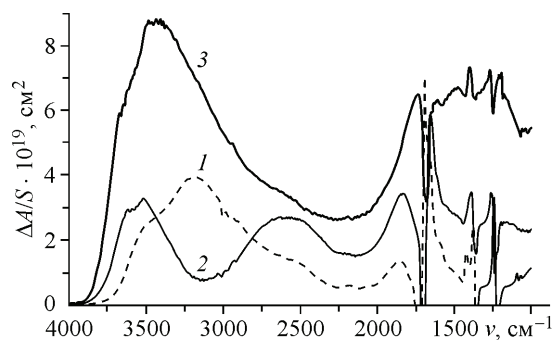
Для однозначного определения искомого соотношения были проанализированы изменения частоты и интенсивности колебаний связи CO молекулы (CH₃)₂CO при переходе ее из свободного состояния в состав разных ГА. Эти изменения наглядно демонстрирует рис. 3, на котором приведены спектры A/S (за вычетом фона) ацетона (кривая 1) и растворов четырех наиболее показательных для проведения анализа концентраций в районе 1825—1475 см⁻¹.

Видно, что при мольном соотношении компонентов 1:1,6 (кривая 2) полосы свободных ($\nu_{\text{CO}} = 1717$ см⁻¹) и входящих в ГА 1:1 ($\nu_{\text{CO}} \sim 1700$ см⁻¹) молекул ацетона имеют одинаковую пиковую интенсивность. При этом уже четко фиксируется поглощение молекул (CH₃)₂CO второго ГА ($\nu_{\text{CO}} \sim 1665$ см⁻¹). В спектре раствора 1,3:1 (кривая 3), естественно, доминирует полоса ~ 1700 см⁻¹, а наряду с поглощением второго молекулярного комплекса присутствует также поглощение третьего ($\nu_{\text{CO}} \sim 1590$ см⁻¹). Ряд фактов — то, что полоса ~ 1665 см⁻¹ уже в спектре раствора 2,2:1 (кривая 4) соизмерима с полосой ГА 1:1, то, что она становится наиболее сильной (почти на порядок превосходит по интенсивности полосы остальных ГА) в спектре раствора 3,6:1 (кривая 5) и то, что в спектре раствора 5,6:1 (не приведен на рис. 3) она заметно ослабевает, — позволяют утверждать, что эта полоса отвечает колебаниям ГА 4:1. Диапазон существо-

* Далее вместо "гетероассоциаты со стехиометрическим соотношением молекул 1:1" для краткости будем писать "ГА 1:1".

** Обстоятельства, приводящие к понижению точности измерений как ИК спектров растворов HF—Solv, так и их плотности (значения которой необходимы для нормировки спектров), рассмотрены в работе [13].

Рис. 4. Разностные спектры оптической плотности растворов HF—(CH₃)₂CO, нормированной на число молекул (CH₃)₂CO в 1 см² изученного слоя раствора S. Разность спектров A/S растворов: 1,3:1 и 0:1 (1), 3,6:1 и 1,3:1 (2), 8,9:1 и 3,6:1 (3)



вания таких ГА в бинарной смеси (1:4—65:1) оценили, применив критерий [15] к результатам разложения на лоренцианы зависимостей $A/N \cdot (\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}))$ в интервале 2700—2450 см⁻¹. Полученные данные не противоречат тому, что в спектре раствора 1:1,6 наблюдается заметное поглощение ГА 4:1 на частотах 1860 см⁻¹ (см. рис. 1) и 1665 см⁻¹ (см. рис. 3). Образование самых крупных Н-связанных комплексов (~10:1), по-видимому, начинается при мольном соотношении компонентов ~ (1—1,2):1, так как в спектре раствора 1,3:1 явно присутствует поглощение групп СО молекул ацетона на частоте 1590 см⁻¹ (см. рис. 3).

Суммируя приведенные результаты, можно заключить, что для ДЖС HF—(CH₃)₂CO характерны три типа ГА, стехиометрические соотношения молекул в которых составляют 1:1, 4:1 и ~10:1. Каждый из них образуется в широком интервале концентраций, вследствие чего при мольных соотношениях компонентов 1,2:1—20:1 в растворе сосуществуют ассоциаты (HF)_m · ((CH₃)₂CO)_n трех разных составов.

Таким образом, все кривые A/S, за исключением спектра раствора 1:20, представляют собой суперпозицию спектров двух-трех Н-связанных комплексов. Это усложнило поиск полос ν_{HF} ГА 4:1, который, согласно методике [17], проводили путем анализа концентрационных изменений спектров ΔA/S* (самая показательная серия разностных спектров приведена на рис. 4) и A/S. Основные трудности были связаны с нахождением полосы ν_{HF(3)} ГА 4:1, сильно перекрывающейся с рассмотренной выше интенсивной полосой ГА 1:1 (3170 см⁻¹ ± 10 см⁻¹).

В итоге экспериментальные значения частот ν_{HF} молекулярного комплекса 4:1 удалось определить с погрешностью, типичной для такого рода исследований: 3520 ± 100 см⁻¹, 3200 ± 100 см⁻¹, 2570 ± 100 см⁻¹ и 1860 ± 10 см⁻¹. Кроме того, были обнаружены области, в которых поглощают молекулы HF, входящие в состав самых крупных (~10:1) ассоциатов: 3625 ± 100 см⁻¹, 2820 ± 100 см⁻¹ и ~1800 см⁻¹.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ (HF)_m · ((CH₃)₂CO)_n (m = 1, 2, 4, 8; n = 1, 2)

Расчет оптимальных конфигураций пяти Н-связанных комплексов (HF)_m · ((CH₃)₂CO)_n (m = 1, 2, 4, 8; n = 1, 2) со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1 и 4:1, а также свободных молекул HF и (CH₃)₂CO был выполнен методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) с использованием программы GAUSSIAN-98 [21]. Наиболее интересные из полученных результатов, в частности, значения энтальпии образования ГА, приходящейся на одну молекулу HF (ΔH/m), дающие возможность сравнить относительную стабильность ассоциатов разного состава, представлены в таблице.

Следует отметить, что в настоящей работе были рассмотрены только те типы структур молекулярных комплексов состава 2:2 (см. таблицу, № 4) и 8:2 (№ 7), которые, как показали ис-

* Суть этих изменений состоит в следующем. В тех случаях, когда при переходе от меньшей концентрации раствора к большей равновесие между образующимися в нем ГА, приходящееся на одну молекулу растворителя, заметно смещается в сторону более крупных ассоциатов, их относительный вклад в поглощение раствора резко возрастает, а вклад меньших ГА — соответственно убывает. Вследствие этого интенсивность полос меньшего ассоциата в вычитаемом спектре оказывается существенно выше, чем в спектре, из которого производится вычитание, и в спектре ΔA/S на месте максимумов этих полос появляются минимумы поглощения.

Рассчитанные значения полной энергии (E , а.е.),
энтальпии образования ГА, приходящейся на одну молекулу HF ($\Delta H/m$, ккал/моль),
длин связей мостика $O \cdots HF$ ($r_{O \cdots H}$, r_{HF} , Å) и частот колебаний молекул HF ($\nu_{HF(i)}$ ($i = 1-4$), cm^{-1})

№	Система	$-E$	$\Delta H/m$	$r_{O \cdots H}$	r_{HF}	$\nu_{HF(1)}$	$\nu_{HF(2)}$	$\nu_{HF(3)}$	$\nu_{HF(4)}$
1	HF	100,4499	—	—	0,928	—	—	—	—
2	(CH ₃) ₂ CO	193,1746	—	—	—	—	—	—	—
3	HF·(CH ₃) ₂ CO	293,6440	12,2	1,630	0,958	3424	—	—	—
4	(HF) ₂ ·((CH ₃) ₂ CO) ₂	587,3006	16,1	1,544	0,972	3158	3122*	—	—
5	(HF) ₄ ·(CH ₃) ₂ CO	595,0526	12,3	1,350	1,038	2105	2981	3288	3561
6	(HF) ₄ ·(CH ₃) ₂ CO	595,0417	10,6	1,582	0,967	3200	3688	—	—
						3293	3695	—	—
7	(HF) ₈ ·(CH ₃) ₂ CO	1190,1102	12,7	1,245	1,103	1443	2867	3276	3566
						1509	2872*	3278	3572

Примечание. Звездочкой помечены частоты колебаний с нулевой интенсивностью.

следования [17—19], обладают наибольшей устойчивостью. Из ГА состава 4:1 наряду с циклическим (№ 5) был рассчитан также симметричный конформер (№ 6), атом кислорода которого участвует в образовании двух мостиков $O \cdots HF$. Этот конформер оказался наименее прочным, а самым стабильным, как и в изученных ранее ДЖС, является гетеротетрамер с симметрией C_{2h} (№ 4). Существенно меньшими и близкими между собой значениями $\Delta H/m$ характеризуются три ГА: декамер, образованный путем присоединения к данному тетрамеру двух цепочек (HF)₃ (№ 7), димер (№ 3) и циклический пентамер (№ 5).

Приведенные данные позволяют предположить, что среди обнаруженных в ДЖС HF—(CH₃)₂CO ассоциатов стехиометрическому соотношению молекул 1:1 отвечают гетеротетрамеры (№ 4), а соотношению 4:1 — либо циклические пентамеры (№ 5), либо декамеры (№ 7). Для более достоверного нахождения структуры этих двух типов ГА экспериментальные значения частот их колебаний ν_{HF} и ряд спектральных характеристик были сопоставлены с соответствующими данными, полученными при расчете наиболее стабильных комплексов. При этом было учтено, что сравниваемые частоты — измеренная и вычисленная — могут быть найдены с большой погрешностью (достигающей 100—120 cm^{-1} и 200—400 cm^{-1} соответственно).

Сравнение с экспериментом рассчитанных частот колебаний ассоциатов HF·(CH₃)₂CO ($\Delta \nu_{HF} = \nu_{HF}^{exp} - \nu_{HF}^{calc} = -254 \text{ cm}^{-1}$) и (HF)₂·((CH₃)₂CO)₂ ($\Delta \nu_{HF} = 12 \text{ cm}^{-1}$) подтвердило предположение, что в исследуемой ДЖС образуется гетеротетрамер с симметрией C_{2h} (рис. 5, а). Определение строения ГА второго типа оказалось не столь однозначным. Среднеквадратичные отклонения вычисленных частот от наблюдаемых в опыте в случае молекулярных комплексов состава 4:1 (282 cm^{-1}) и 8:2 (285 cm^{-1}) практически равны. Смещение рассчитанного центра тяжести спектра валентных колебаний HF относительно экспериментального у ГА № 5 (196 cm^{-1}) значительно больше, чем у ГА № 7 (10 cm^{-1}).

Однако величина частотного интервала Δ , в котором лежат полосы колебаний ν_{HF} пентамера (1456 cm^{-1}), гораздо ближе к результатам измерений (1660 cm^{-1}), чем соответствующая характеристика декамера (2093 cm^{-1}). В такой ситуации выбор в пользу ГА № 5 (см. рис. 5, б) был сделан на основании взаимного распо-

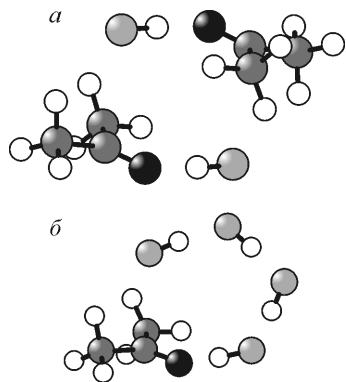


Рис. 5. Строение устойчивых гетероассоциатов 1:1 и 4:1, образующихся в двойной жидкой системе HF—(CH₃)₂CO. (HF)₂·((CH₃)₂CO)₂ (а) и (HF)₄·(CH₃)₂CO (б)

ложения полос в интервале Δ , величину которого приняли за 100 %. Выраженные в процентах расстояния между всеми соседними парами полос ν_{HF} (начиная с низкочастотной) в спектре этого ассоциата (60, 21 и 19 %) оказались ближе к экспериментальным (43, 38 и 19 %), чем в спектре ГА № 7 (66, 20 и 14 %).

Таким образом, структуру первого образующегося в ДЖС $\text{HF}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ молекулярного комплекса удалось определить уверенно, а второго – предположительно. При этом интересно отметить, что во всех наиболее устойчивых ГА (№ 4, 5 и 7) атом фтора молекулы HF взаимодействует сразу с двумя атомами водорода, принадлежащими к разным метильным группам молекулы ацетона. Это приводит к "двухэтажности" тетрамера (два гетеродимера лежат в разных плоскостях, расстояние между которыми составляет $\sim 3,1 \text{ \AA}$) и неплоскому строению пентамера (три из четырех молекул HF лежат в плоскости, практически перпендикулярной плоскости молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Гетеродекамеру присущи обе указанные особенности строения.

ВЫВОДЫ

В двойной жидкой системе $\text{HF}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ образуются три типа прочных ГА со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1, 4:1 и $\geq 10:1$. Они наблюдаются в широких диапазонах концентраций и одновременно присутствуют в растворе при мольных соотношениях компонентов 1,2:1—20:1.

К первому типу ГА относятся тетрамеры $(\text{HF})_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{CO})_2$ с симметрией C_{2h} , а ко второму — по-видимому, пентамеры $(\text{HF})_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Общими особенностями этих ГА являются циклическое строение и то, что атом фтора молекулы HF образует Н-связи с атомами водорода двух метильных групп молекулы ацетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файнзильберг А.А., Фурин Г.Г. Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях. – М.: Наука, 2008.
2. Adams R.M., Katz J.J. // J. Mol. Spectroscop. – 1957. – 1. – P. 306.
3. Olah G.A., Nojima M. // Synthesis. – 1973. – P. 785.
4. Yoneda N. // Tetrahedron. – 1991. – 47. – P. 5329.
5. Yoneda N., Fukuhara T. // Tetrahedron. – 1996. – 52. – P. 23.
6. Mootz D., Boenigk D. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – 544, N 1. – S. 159.
7. Boenigk D., Mootz D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – 110, N 7. – P. 2135.
8. Tokhadze K.G., Utkina S.S. // Chem. Phys. – 2003. – 294. – P. 45.
9. Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – 7. – P. 2266.
10. Harmon K.M., Pillar S. // J. Mol. Struct. – 2005. – 740. – P. 75.
11. Leung H.O., Marshall M.D. // J. Chem. Phys. – 2007. – 126. – P. 114310.
12. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Докл. АН. – 2005. – 402, № 5. – С. 639. [Dokl. Phys. Chem. – 2005. – 402, N 5. (Engl. Transl.)].
13. Сушко Н.И., Суховерхов В.Ф., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Оптический журн. – 2006. – 73, № 8. – С. 27. [J. Opt. Technol. – 2006. – 73 (Engl. Transl.)].
14. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – 101, № 5. – С. 755. [Opt. Spectrosc. – 2006. – 101, N 5. – P. 708 (Engl. Transl.)].
15. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Кепман А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008 – № 9. – С. 1833. [Russ. Chem. Bull. – 2008. – 57, N 9. (Engl. Transl.)].
16. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Суховерхов В.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. – 2010. – 55, № 4. – С. 621. [Russ. J. Inorganic Chem. – 2010. – 55. – P. 568 (Engl. Transl.)].
17. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49, № 4. – С. 707.
18. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 1. – С. 74. [Journ. of Structural Chem. – 2010. – 51 (Engl. Transl.)].
19. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 1. – С. 79. [Russ. Chem. Bull. – 2008. – 60, N 1 (Engl. Transl.)].
20. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклоп., 1990. – 2. – С. 22.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 98 (Revision A.1). – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.