

УДК 546.16 : 547.022

ФТОРИДЫ С ВЫСОКОЙ ОКИСЛЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. И. Губкина, С. В. Соколов и Е. И. Крылов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2219
II. Высшие фториды переходных металлов	2220
1. Высшие фториды лантанидов	2224
2. Высшие фториды урана, нептуния и плутония	2222
3. Высшие фториды подгруппы ванадия	2223
4. Фториды хрома, молибдена и вольфрама	2224
5. Фториды марганца и рения	2224
6. Простые и комплексные фториды подгруппы железа	2225
7. Высшие фториды платиновых металлов	2227
8. Высшие фториды меди, серебра, золота и ртути	2229
III. Высшие фториды элементов главных подгрупп периодической системы	2239
1. Высшие фториды таллия, свинца, сурьмы и висмута	2230
2. Фториды подгруппы кислорода	2231
3. Простые и комплексные галогенфториды	2233
4. Фтористые соединения инертных газов	2236

I. ВВЕДЕНИЕ

Необычайно высокая активность элементарного фтора и химические свойства фторорганических соединений делают методы синтеза последних существенно отличными от способов получения других галоидопроизводных.

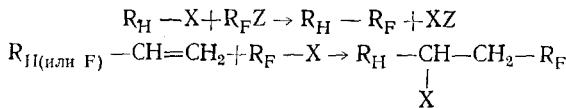
Все способы получения фторорганических соединений могут быть разделены на четыре большие группы.

К первой группе относятся реакции органических соединений с элементарным фтором или со фторидами элементов с высокой окисляющей способностью (ФВОС). Они являются, по существу, реакциями окисления, идущими по радикальному механизму, причем происходит как замещение водорода (или галоида) на фтор, так и присоединение фтора к кратным связям.

Ко второй группе относятся реакции обмена других галоидов на фтор под действием фтористого водорода и фторидов металлов, не обладающих окислительной способностью (фтористый калий, трехфтористая сурьма).

К третьей группе относятся реакции обмена кислород-, серу- и азотсодержащих функциональных группировок на фтор при взаимодействии с четырехфтористой серой, по реакции Шимана и другим методам.

К четвертой группе могут быть отнесены многочисленные реакции, при которых вводят в несодержащие фтор органические соединения группировки, содержащие фтор, по схеме:



В настоящем обзоре будут разобраны только реагенты, вступающие в реакции первой группы, т. е. фториды элементов, окисляющие органические соединения до фтороганических. Причем, в первую очередь будет обращено внимание не на обобщение многочисленной литературы по наиболее важным фторирующим агентам (AgF_2 ; CoF_3), а на выяснение принципиальной возможности применения фторидов элементов для этой цели в зависимости от химических свойств и положения элементов в таблице Менделеева.

Высшие фториды переходных металлов и некоторых элементов главных подгрупп периодической системы Менделеева имеют важное практическое применение (атомная промышленность, окислители в ракетной технике).

Сведения о фторидах в интересующем нас смысле будут излагаться в порядке расположения элементов по группам периодической системы Менделеева *.

Окисляющая способность рассматриваемых фторидов весьма различна, и пока нет возможности сколько-нибудь количественно ее оценить. В связи с этим значительный интерес для оценки окисляющей способности EF_x должна представлять энергия образования связей $\text{E}-\text{F}$. Но, к сожалению, наши сведения об энергии связи $\text{E}-\text{F}$ и ее кратности очень далеки от желаемого. В то же время даже в такой простой молекуле как F_2 кратность связи $\text{F}-\text{F}$ меньше единицы, что влечет за собой аномальное понижение энергии связи. В настоящее время вопрос о причине такой аномалии для этого случая подробно разобран на основе метода молекулярных орбит¹. Некоторые элементы очень мало доступны и поэтому исследованы недостаточно; другие, хотя и доступны, их высшие фториды не поддаются очистке, и их изучение затруднено. Высокая коррозионная активность некоторых фторидов, разрушающих даже тефлон и платину, делают невозможным применение для их изучения обычных методов. Отнесение фторидов к разряду окислителей в настоящей работе делается в некоторых случаях на основе их химических свойств, изученных часто довольно поверхностно, а в некоторых случаях только на основе общих соображений об их реакционной способности. Тем не менее, нам кажется, что результаты будущих количественных изучений едва ли будут серьезно противоречить нашим чисто качественным соображениям.

Следует отметить, что для фторидов с высокой окисляющей способностью наблюдается увеличение стабильности и уменьшение окисляющей способности при комплексообразовании, что делает возможным получение фторидов металлов аномально высокой валентности (Ni^{4+} , Cu^{4+}).

II. ВЫСШИЕ ФТОРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В атомах переходных металлов происходит заполнение недостроенных электронных уровней; это элементы с порядковыми номерами 21—30, 39—40, 57—90 (лантан и лантаниды и ряд элементов от Hf до Hg) и 89—104 (Ac, Th, Pu, U и др.). Переходные металлы при образовании химической связи могут использовать электронные уровни d и f (у лантанидов и актинидов).

В третьей группе таблицы Менделеева ФВОС реализуются в четырехвалентных производных церия, празеодима, тербия и диспрозия в

* Элементы, способные образовывать фториды с высокой окисляющей способностью: V, Cr, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi, O, Po, Cl, Br, I, At, Kr, Xe, Rn, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, U, Pu.

подгруппе лантанидов и гексафторидах урана, нептуния и плутония в подгруппе актинидов.

Если в подгруппе ванадия высокой окисляющей способностью обладает только пятифтористый ванадий, а в подгруппе цинка — дифторид ртути, то в подгруппах хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и меди только железо не дает ФВОС.

1. Высшие фториды лантанидов

Появление у лантанидов $4f$ -электронов, близких по энергетическому состоянию к $5d$ -электронам, делает возможным для некоторых из них образование более или менее устойчивых четырехвалентных производных. Устойчивость четырехвалентного состояния уменьшается с увеличением числа f -электронов, однако после накопления $4f^7$ -электронов у гадолиния, для тербия и отчасти диспрозия вновь появляется возможность образования сравнительно малоустойчивого четырехвалентного состояния.

Тетрафториды церия и тербия получаются фторированием трифторидов элементарным фтором при повышенных температурах^{2,3}. Имеются указания на получение тетрафторида церия также из трихлорида⁴ или двуокиси церия⁵. Данные о строении кристаллической решетки CeF_4 , TbF_4 и парциальном давлении фтора над CeF_4 и TbF_4 при повышенной температуре приведены в работах^{3,6}.

CeF_4 и TbF_4 при нагревании на воздухе превращаются в окислы. Фториды инертны к холодной воде^{2,3}, но сравнительно быстро реагируют уже в подкисленных растворах нитрата алюминия с выделением газообразного кислорода, причем TbF_4 медленно взаимодействует даже без подкисления³.

Фаулер использовал CeF_4 для парофазного фторирования углеводородов с целью получения перфторированных продуктов. В связи с меньшей, по сравнению с CoF_3 , активностью CeF_4 меньше разрушал углерод — углеродные связи, что приводило к получению более высококипящих и вязких продуктов⁹. По мнению Фаулера и Андерсена, CeF_4 имеет преимущество перед другими фторирующими агентами для получения неизмененного углеродного скелета при парофазном фторировании в интервале температур от 150 до 450°. Имеются указания о применении CeF_4 для получения частично фторированных органических соединений⁵, о присоединении с помощью CeF_4 фтора к двойным связям хлорированных олефинов⁵. Насыщенные хлорфторуглероды способны замещать хлор под действием CeF_4 . Тетрафторид церия используется для жидкофазной стабилизации фторированных масел в присутствии элементарного фтора⁵.

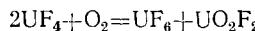
До сих пор не удалось получить тетрафториды других лантанидов^{8,10,11}, хотя предсказывалась относительная устойчивость тетрафторида празеодима¹².

Известны фторкомплексы четырехвалентного церия¹³ и празеодима^{14, 15} с общими формулами A_2BF_6 и A_3BF_7 , где $\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{B}=\text{Ce}, \text{Pr}$ и, кроме того, получены NaPrF_5 ¹⁶, CsTbF_7 ¹⁸, Cs_3DyF_7 , Cs_3NdF_7 ¹⁸. Во всех случаях устойчивость комплексов растет в ряду $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Измерены параметры кристаллических решеток и магнитная восприимчивость этих комплексов^{13, 14}. Все эти комплексы получены фторированием при повышенной температуре смеси солей¹⁶ или смеси хлоридов и соответствующих окисей^{13, 14, 15, 17}. Комплексы церия бесцветны, сравнительно устойчивы и лишь постепенно начинают реагировать с водой и соляной кислотой. Они окисляют подкисленные рас-

твторы иодистого калия, концентрированный раствор NaOH разлагает комплексы, выделяя осадок $\text{CeO}_2 \cdot \text{aq}$ ¹³. Бесцветные комплексы празеодима восстанавливаются водой с выделением газа, они даже разлагаются влажным воздухом¹⁴. Как и следовало ожидать, бесцветный комплекс четырехвалентного тербия несколько более устойчив, не разлагается во влажном воздухе, но окисляет кипящую соляную кислоту с выделением хлора. Концентрированный раствор NaOH разлагает Cs_3TbF_7 ¹⁷. Изучением магнитных свойств и элементарного состава доказано существование комплексов Cs_3NdF_7 и Cs_3DyF_7 ¹⁸. Желтые комплексы Nd^{4+} и Dy^{4+} выделяют иод из подкисленного раствора иодистого калия¹⁸.

2. Высшие фториды урана, нептуния и плутония

Значительно более легкое удаление 5f-электронов по сравнению с 4f-электронами лантанидов делает характерным для актинидов достижение высоких валентных состояний. Так, для тория наиболее устойчиво четырехвалентное состояние; для протактиния достигается пятивалентное состояние, а для урана, нептуния, плутония и америция характерны шестивалентные состояния. С увеличением числа 5f-электронов падает их склонность к участию в образовании валентных связей, и высшие валентные состояния становятся менее устойчивыми. Так, если гексафторид урана довольно устойчив, хотя и относится к сильноокисляющим соединениям, гексафторид плутония значительно менее устойчив и проявляет чрезвычайно высокую окисляющую способность, а гексафторид америция вообще до сих пор не получен¹⁹. Огромное практическое значение фторидов урана и плутония вызвало появление большой литературы по этому вопросу^{20–22}. Поэтому мы ограничимся кратким сопоставлением свойств UF_6 , NpF_6 и PuF_6 и разберем реакции гексафторидов с органическими соединениями. Способность гексафторида урана реагировать со всеми обычными органическими соединениями и необходимость создания устойчивых материалов вызвали синтез тефлона, фторпласта-3, перфторированных масел и явились причиной бурного развития фторорганической химии. Гексафторид урана — умеренно-сильный окислитель и может быть получен без применения элементарного фтора или фторидов галогенов, кобальта и серебра по реакции²³:



Гексафториды нептуния²⁴ и особенно плутония^{24–27} более сильны как окислители. Так, PuF_6 фторирует BrF_3 до BrF_5 ^{24, 27}, а UF_6 может быть получен при обработке урановых соединений трехфтористым бромом²³. Гексафторид плутония легко фторирует производные урана до гексафторида урана²⁷. Гексафторид нептуния занимает промежуточное положение, лишь частично превращая BrF_3 в BrF_5 ²⁴. Все описываемые гексафториды немедленно гидролизуются водой, однако выделения при этом кислорода или окиси фтора не отмечено^{28, 29}. Гексафторид урана энергично реагирует с большинством органических соединений (парафиновые и ароматические углеводороды, спирты и эфиры) с выделением фтористого водорода и образованием частично обугленных веществ неопределенного состава. Уран при этом превращается в тетрафторид или оксифторид. Трихлорэтилен мгновенно восстанавливает гексафторид урана в тетрафторид, превращаясь в смесь хлорфторсодержащих соединений, образующихся в результате реакций присоединения, замещения, полимеризации и разложения³⁰.

При 100—200° гексафторид урана быстро и количественно восстанавливается четыреххлористым углеродом, давая UF_4 ³¹:



Эта реакция тщательно изучена с точки зрения практического применения³¹. Опыты с различными соотношениями реагентов показали, что при небольшом избытке CCl_4 преобладало содержание $CClF_3$; при большом избытке CCl_4 получалось больше CCl_3F .

При растворении гексафторида урана в симметричном тетрафторэтане реакция становится заметной только через несколько дней. Сравнительная устойчивость этого раствора позволила изучить в нем ряд реакций UF_6 с NH_3 , AsF_3 ²⁰. Еще более устойчив раствор гексафторида урана в тетрахлорэтане²⁰. Этот раствор разлагается в течение нескольких недель и может быть использован для перекристаллизации гексафторида урана. Напротив, 1,2-дифортетрахлорэтан реагирует с UF_6 довольно быстро с выделением газа, очевидно, дихлордифторметана²⁰.

Гексафторид урана реагирует с частично фторированными углеводородами, замещая атомы водорода на фтор, однако совершенно инертен по отношению к перфторированным углеводородам и хлорперфторуглеводородам, которые и используются при различных операциях с гексафторидом. Аморфный углерод при длительном нагревании восстанавливает UF_6 до UF_4 , причем образуются CF_4 и другие простейшие фторуглероды. В сероуглероде гексафторид нерастворим и сравнительно медленно реагирует; при взаимодействии с влажным сероуглеродом образуются фториды серы. С двуокисью углерода и дицианидом ртути гексафторид не взаимодействует²⁰.

Гексафторид плутония реагирует с большинством органических соединений еще более активно, однако перфторированные углеводороды с ним также не взаимодействуют²⁷.

3. Высшие фториды подгруппы ванадия

Для элементов этой подгруппы характерно наличие сравнительно небольшого количества *d*-электронов, близких по своему энергетическому уровню к *sp*-валентным электронам. Это приводит к участию *d*-электронов в образовании валентных связей, в результате чего элементы подгруппы ванадия проявляют высшую и устойчивую валентность +5. С увеличением порядкового номера *d*-электронов подвижность их растет, что приводит к упрочнению высшей валентности элемента. В ряду V — Nb — Ta чем больше положительный заряд ядра, тем слабее связь внешних электронов с ядром, тем ниже потенциал ионизации для отрыва соответствующих электронов и тем больше стремление элемента образовывать соединения, отвечающие своей максимальной валентности. Высшие фториды элементов этой группы окислители, причем окислительная способность уменьшается сверху вниз.

Ванадий образует пентафторид при действии фтора на металл при 300°³² или при действии ClF_3 , BrF_3 , IF_5 на пятоокись ванадия³³, или при термическом диспропорционировании VF_4 при 650°³². Пентафторид ванадия — сравнительно слабый окислитель, но может обменивать кислород на фтор в неорганических соединениях и другие галоиды на фтор в тетрагалоидметанах^{34, 35}. Имеется указание о взаимодействии эфира и толуола с VF_5 ; строение продуктов не выяснено³². С аммиаком и пиридином VF_5 образует соли³⁶. Пентафториды ниобия и тантала менее активны как окислители³⁵.

4. Фториды хрома, молибдена и вольфрама

Гексафторид хрома долгое время не был идентифицирован. Фаулер с сотрудниками пытались получить высшие фториды хрома взаимодействием фтора с CrCl_3 и Cr_2O_3 с целью изучения их фторирующей способности по отношению к органическим соединениям, но была получена только смесь летучих и нелетучих фторидов, изучение которой не удалось осуществить из-за экспериментальных затруднений³⁷. Недавно³⁸ при обработке порошка хрома фтором в никелевой бомбе при 400° и 200 ат получен ярко-красный CrF_5 ³⁹ и небольшое количество лимонно-желтого CrF_6 ³⁸. Добавление пудры Mn и увеличение давления до 350 ат приводит к повышению выхода CrF_6 . Гексафторид хрома быстро разлагается уже при температуре от -100 до -80° на CrF_5 и F_2 ³⁸.

Гексафториды молибдена и вольфрама, напротив, легко доступны, но проявляют сравнительно слабо окислительные свойства и не оказывают фторирующего действия^{40, 41}, образуя с органическими соединениями комплексы.

5. Фториды марганца и рения

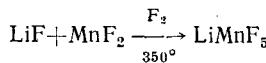
Наличие большого количества d -электронов делает возможным для элементов этой подгруппы достижение различных валентностей: +2, +3, +4, +6, и +7, причем устойчивость высших валентностей увеличивается от марганца к рению. Марганец образует MnF_3 и MnF_4 . Трехфтористый марганец хорошо изучен и нашел практическое применение как весьма эффективное (но мягче CoF_3) фторирующее средство для органических соединений. Для получения перфторированных соединений MnF_3 используется примерно в аналогичных условиях с CoF_3 , причем для фторирования низкокипящих продуктов более подходящ CoF_3 , но для высококипящих соединений более пригоден MnF_3 , так как при высоких температурах он в меньшей степени разрывает углерод-углеродные связи, однако получающийся продукт, по-видимому, недофторирован⁴²⁻⁴⁵.

Винно-красный MnF_3 образуется при обработке марганца или его солей фтором при 250° или обработкой иодата марганца BrF_3 и нагреванием продукта до 200° ⁴⁶. Исключительно активный тетрафторид марганца получается в более жестких условиях при фторировании простых солей (MnCl_2 , MnF_2 , MnSO_4 ⁴⁷, MnF_3 ⁴⁸) элементарным фтором при $400-550^\circ$. MnF_4 — аморфный порошок, довольно устойчивый при комнатной температуре⁴⁸.

MnF_4 несомненно активнее MnF_3 . Трифторид марганца разлагается водой, а тетрафторид самовозгорается при соприкосновении с водой. MnF_3 реагирует с бензолом, спиртом, хлороформом, эфиром и скипидаром только при нагревании до 100° и выше⁴⁹. MnF_4 с сухим петролейным эфиром реагирует со вспышкой при комнатной температуре⁴⁷.

Четырехвалентный марганец дает два ряда комплексных фторидов A_2MnF_6 ⁵⁰⁻⁵² и AMnF_5 ^{50, 52} ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Из них более активными являются кирпично-красные соединения типа AMnF_5 .

Эти комплексные фториды получаются при фторировании солей типа $\text{AMn}^{2+} \text{F}_3$ ⁵² или фторированием смеси простых солей⁴⁸, например:



Действием BrF_3 на KMnO_4 с последующим удалением избытка трифторида брома в вакууме при 20° получен пентафтормантанат калия⁵⁰.

Он образуется также по реакции⁵⁰:



При действии воды пентафтормanganаты гидролизуются; с разбавленной щелочью образуют коричнево-черные осадки; на воздухе постепенно разрушаются. Водородом они восстанавливаются при 250—275°; LiMnF_5 восстанавливается уже при 150—200°, а соль цезия восстанавливается неполностью⁵².

Технеций и рений дают фторактивные вещества: TcF_6 ⁵³, ReF_6 ^{54, 55} и ReF_7 ^{56, 57}. Летучие гексафториды технеция и рения образуются при взаимодействии порошков металлов со фтором (при 400 и 420° соответственно); гексафторид рения получается также при обработке порошка рения ClF_3 при 300°⁵⁵. При дальнейшей обработке фтором 1 моль ReF_6 адсорбирует еще 0,5 моля F_2 , давая менее летучее соединение ReF_7 ⁵⁶. Гептафторид рения, по-видимому, термически устойчив⁵⁷. Сняты ИК спектры гексафторидов технеция и рения; получены их основные термодинамические константы^{53, 57}. TcF_6 , ReF_6 и ReF_7 чувствительны к влаге, однако в сухом пирексовом сосуде могут храниться длительное время при комнатной температуре^{53, 57}. При гидролизе TcF_6 в присутствии NaOH получается черный осадок, растворимый с добавлением H_2O_2 ⁵³. Его поведение аналогично ReF_6 , который диспропорционирует при гидролизе, давая нерастворимую двуокись рения, рениевую кислоту HReO_4^- и HF ⁵⁴.

Гексафторид рения — энергичный окислитель; водород при 200°, SO_2 при 400°, CO при 300° восстанавливают ReF_6 до ReF_4 ⁵⁴. Гексафторид рения образует легко гидролизуемые водой комплексы со щелочными металлами типа: A_2ReF_8 ⁵⁸.

6. Простые и комплексные фториды элементов подгруппы железа

В связи с особой устойчивостью группировки из пяти *d*-электронов фторное железо не проявляет окислительных свойств⁵⁹ и диссоциирует, превращаясь в FeF_2 , только при 1000° и 15 мм в токе азота⁶⁰. Кобальт, так же как и железо, образует как фтористый, так и фторный кобальт, однако, в отличие от FeF_3 , фторный кобальт сильный окислитель.

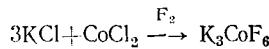
CoF_3 может быть получен действием фтора при 150° на фтористый или хлористый кобальт⁶¹. Трехфтористый кобальт — светло-коричневый порошок; его физические свойства и структура изучены подробно⁶¹, CoF_3 заметно диссоциирует на фтористый кобальт и фтор в токе CO_2 при 250—300° и полностью диссоциирует при 350°. При реакции CoF_3 с водой, водными растворами кислот и щелочей происходит очень интенсивное выделение кислорода⁶¹. Трехфтористый кобальт широко применяется для фторирования органических соединений с целью получения перфторированных углеводородов. Описано применение CoF_3 для фторирования углеводородов, содержащих от одного до ~20 атомов углерода.

Возможно фторирование и более высокомолекулярных соединений, хотя трудности фторирования таких соединений весьма существенны. Описано фторирование также кислород-⁶² и азотсодержащих соединений^{63—66}, хотя выходы сравнительно малы. Фторирование трехфтористым кобальтом можно осуществлять в интервалах от 150 до 400° как парофазно, так и жидкофазно в инертных перфторированных растворителях. Производство перфторированных масел для газодиффузионных процессов обогащения урана с помощью CoF_3 предложено в США в 1941 г.,

хотя стоимость производства весьма велика. Подробное освещение процесса фторирования трехфтористым кобальтом описано в работах^{67, 68}.

Комплекс K_3CoF_6 получен впервые при электрохимическом окислении CoF_2 , растворенного в плавиковой кислоте, с последующей обработкой полученного $CoF_3 \cdot \frac{2}{3} H_2O$ твердым KF при -10° ⁶⁹. Этим методом не удается получить $(NH_4)_3CoF_6$ ⁷⁰.

Клемм и его сотрудники предложили несколько сухих методов. Первый основан на фторировании смесей $CoCl_2$ с солями, содержащими катион, входящий в конечный продукт⁷¹, например:



Второй метод заключается во фторировании разбавленным фтором комплексной соли с лигандами, не содержащими фтора; например, можно получить K_3CoF_6 из $K_3Co(CN)_6$ ^{72, 73}. Хоппе и Клемм сообщили о приготовлении по этому методу A_3CaF_6 , где $A=Li, Na, K, Rb, Cs^{72, 73}, Ag^{74}, Ba^{75}$. Попытка получить $LaCoF_6$ фторированием $LaCo(CN)_6$ не удалась⁷⁵.

Чистые соединения A_3CoF_6 обладают сильными окислительными свойствами, водой они разлагаются с выделением черного осадка и кислорода, а при действии водного раствора $HClO_4$ выделяют газ и образуют соль двухвалентного кобальта; эти комплексы окисляют соляную кислоту и подкисленный раствор KI ⁷⁴.

Описанное ранее соединение K_3CoF_7 ⁷¹ оказалось имеющим формулу K_3CoF_6 ⁷². В настоящее время известен только один комплекс четырехвалентного кобальта. При фторировании Cs_2CoCl_4 ⁷² или $Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ получен коричневато-желтый комплекс Cs_2CoF_6 ^{72, 74}. Соединение четырехвалентного кобальта менее устойчиво, чем Cs_3CoF_6 ⁷⁴. Реакции комплексов трех- и четырехвалентного кобальта с органическими соединениями не изучены. Физические свойства комплексов описаны в⁷²⁻⁷⁶.

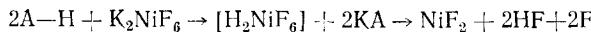
Высшие фториды никеля NiF_3 и NiF_4 до сих пор не описаны. Однако имеются их комплексные соединения типа A_3NiF_6 и A_2NiF_6 .

Высшие фториды никеля интересны с точки зрения их возможного участия в процессе электрохимического фторирования. Электрохимическое фторирование O, N, S-содержащих органических соединений осуществляют при пропускании постоянного тока через их растворы в безводном фтористом водороде. При использовании никелевых электродов в электролизере устанавливают напряжение ~ 5 В, и фторирование сопровождается относительно небольшой деструкцией углерод-углеродных связей. Электрохимическое фторирование является, несомненно, анодным процессом. Высказана идея о высших комплексных фторидах никеля как об активных переносчиках фтора⁷⁷. Эта мысль находит косвенное подтверждение в химии комплексов четырехвалентного никеля.

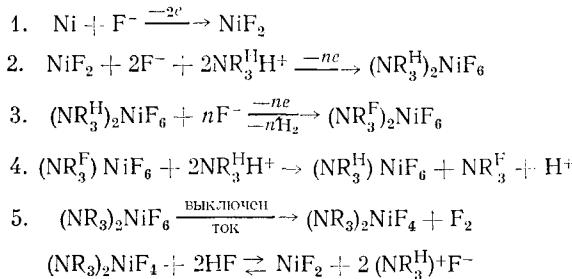
При фторировании смеси KCl и $NiSO_4$ ⁷⁸, KCl и $NiCl_2$ ⁷¹, взятых в отношении 1:3 в смеси фтора и CO_2 при 320° образуется фиолетовый K_3NiF_6 . Аналогично получается Na_3NiF_6 (из $NaCl$ и $NiSO_4$, $NaBrO_3$ и $NiSO_4$). Еще легче уже при 275° идет фторирование смеси ACl и $NiCl_2$; получаются красные диамагнитные комплексы A_2NiF_6 ($A=K, Rb, Cs$)^{71, 79}.

K_2NiF_6 реагирует очень бурно с водой с выделением газа, напоминающего по запаху озон ($OF_2 - ?$). Он сравнительно устойчив в сухом воздухе, не реагирует при нагревании с углеводородами, анилином, диметиланилином и уксусным ангидридом, но энергично реагирует с веществами кислого характера — уксусной и каприновой кислотами, фе-

нолом, серной и соляной кислотами, превращаясь в серо-зеленый фторид двухвалентного никеля:



Возможно, аналогичные процессы имеют место и при электрохимическом фторировании:

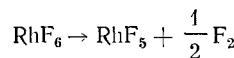


В пользу такого механизма говорит тот факт, что несмотря на неоднократные попытки, электрохимическое фторирование удается осуществлять только на анодах из никеля, правда, при значительно большем перенапряжении на анодах из монель-металла⁸⁰. Еще одним свидетельством в пользу этого механизма служит обнаруженное одним из нас понижение выходов и уменьшение стабильности процесса электрохимического фторирования при применении анодов из низкосортного никеля⁸¹.

7. Высшие фториды платиновых металлов

Из легких платиновых металлов для рутения и родия получены гексафториды. Порошки рутения и родия взрываются во фторе^{82, 83}. RuF_6 — темно-коричневое твердое вещество с т. пл. 54° ⁸². RuF_6 менее летуч, чем MoF_6 и TcF_6 . Гексафторид рутения быстро реагирует со стеклом Пирекс, с кварцем — в меньшей степени. В сосуде из никеля хранится долго и без разложения⁸².

RhF_6 — черное вещество (в парах красно-коричневое), сходное с RuF_6 . Разлагается на фтор и низший фторид уже при комнатной температуре⁸³:



RuF_6 и RhF_6 — исключительно активные вещества; образуют комплексы с ксеноном^{84, 95}, аналогичные XePtF_6 ⁸⁶. Сняты ИК спектры RuF_6 и RhF_6 , изучена их структура^{82, 83}.

Пентафторид рутения образуется из элементов при 300° ⁸⁷ и при обработке RuO_2 фтором или BrF_5 ⁸⁸. Темно-зеленый RuF_5 ^{87, 89} сильно дымит на воздухе, бурно реагирует с водой, превращаясь в черный низший окисел рутения⁸⁷.

RuF_5 — энергичный окислитель и фторирующий агент, иод при 160° окисляется до IF_5 , сера при 0° — до SF_6 . При повышенной температуре RuF_5 превращает медь и серебро во фториды, HCl окисляет до хлора, но сухие бензол и толуол лишь слабо реагируют с RuF_5 . Активные комплексы ARuF_6 при взаимодействии с водой выделяют кислород⁸⁷.

Тетрафторид рутения получен при восстановлении RuF_5 иодом в растворе IF_5 ⁹⁰. Это нелетучее твердое желтое вещество чернеет во влажном воздухе, бурно реагирует с водой, превращаясь в RuO_2 .

Тетрафторид родия получается при действии фтора на родий, RhCl_3 и RhF_3 при 500° или растворением RhBr_3 в BrF_3 с последующим испарением $\text{BrF}_3 \cdot \text{RhF}_4$ — гигроскопичный порошок, окисляет соляную кислоту до хлора; с эфиром и CCl_4 не реагирует при комнатной температуре⁹¹. Получены чувствительные к влаге, бурно разлагающиеся водой с выделением газов комплексы A_2RhF_6 ⁹¹.

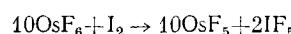
Трифторид палладия получен действием фтора на PdCl_2 ⁹², PdI_2 ⁹³ и на палладий⁹⁴ или разложением $\text{PdF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ в вакууме при 200° ⁹². Это черный гигроскопичный порошок, при соприкосновении с холодной водой он выделяет кислород, HCl окисляет до хлора и энергично реагирует при нагревании с I, S, P, C, Na, Mg, Al, Fe⁸⁸. Известны комплексные фториды четырехвалентного палладия A_2PdF_6 . Комплексы чувствительны к влаге, быстро разлагаются и чернеют во влажном воздухе^{92, 95}.

Уменьшение устойчивости высших валентностей с увеличением количества *d*-электронов очень характерно для VIII группы таблицы Менделеева. Это справедливо для всех свойств. Так, в семействе железа FeF_3 не проявляет окислительных свойств, CoF_3 — сильнейший окислитель, а NiF_3 (NiF_4) вообще не получены и, судя по свойствам их комплексов, являются необычайно сильными окислителями. Такое же увеличение окисляющей способности слева направо характерно и для высших фторидов платиновых металлов.

Более 50 лет назад Руфф с сотрудниками описали приготовление, идентификацию и свойства трех фторидов осмия: OsF_4 , OsF_6 , OsF_8 ⁸⁶. Но при повторном изучении взаимодействия элементарного фтора с нагретым осмием получен единственный летучий продукт реакции, идентифицированный как OsF_6 ⁹⁷.

OsF_6 гидролизуется раствором щелочи с выделением тепла и газа с запахом озона, окисляет воду до кислорода^{24, 97}.

Известна реакция восстановления гексафторида осмия недостатком иода в растворе IF_5 ⁹⁸. Реакция начинается при комнатной температуре и заканчивается при 50° по уравнению:



Выход количественен. Подобное превращение испытывает OsF_6 и под влиянием УФ лучей⁹⁸.

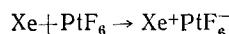
Золотисто-желтый гексафторид иридия получен действием фтора на иридий при 260° ; он плавится при $44,4^\circ$ и кипит при 53° ⁹⁹. Гексафторид иридия — сильнейший окислитель, реагирует с водородом, серой, фосфором и галогенами. Он фторирует даже хлор. Стекло разрушается им уже при комнатной температуре; IrF_6 фторирует многие металлы, в том числе и платину. Гексафторид иридия окисляет воду с выделением газа с запахом озона^{24, 99}, уже на холodu восстанавливается четыреххлористым углеродом или петролейным эфиром. IrF_6 сравнительно устойчив в кварце и не разлагается в нем даже при 400° ⁹⁹. О необычайно высокой реакционной способности IrF_6 говорит также его способность фторировать AgCl . Тефлон при взаимодействии с гексафторидом иридия выделяет четырехфтористый углерод¹⁰⁰.

В отличие от осмия, иридий образует комплексные фториды типа AIrF_6 , являющиеся сильными окислителями. Гексафтороиридинаты выделяют кислород при реакции с водой, быстро разлагаясь влажным воздухом⁹⁹. Весьма сильный окислитель IrOF_4 разлагается водой с выделением кислорода⁹⁹.

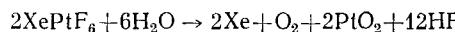
Тетрафторид платины распадается при сильном нагревании с выделением фтора¹⁰¹, недавно получен гексафторид^{102, 103} сжиганием плати-

ны во фторе при пропускании электрических искр; он является, по-видимому, самым сильным из всех известных фторирующих агентов^{24, 26, 103}. При хранении в стекле PtF_6 , как NpF_6 и PuF_6 претерпевает фотохимическое разложение²⁴. PtF_6 неустойчив и быстро и полностью разлагается при 280° ²⁴. PtF_6 превращает твердые продукты радиационного разложения NpF_6 и PuF_6 в соответствующие гексафториды, хотя эта реакция и не дает высокого выхода^{24, 103}.

PtF_6 легко фторирует при комнатной температуре BrF_3 до BrF_5 ¹⁰³ бурно реагирует с металлическим ураном, образуя UF_6 , разлагает воду с выделением кислорода²⁴. Коричнево-красные пары гексафторида платины окисляют молекулярный кислород, давая комплекс необычного типа O_2^+PtF_6 ¹⁰⁴. Так как первый ионизационный потенциал кислорода $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+$ равен 12,2 eV, т. е. больше чем у ксенона (12,13 eV), было высказано предположение о возможности образования ксеноном гексафторплатината:



Действительно, этим способом получено первое, устойчивое при 20° , окрашенное в оранжевый цвет, сублимирующееся в вакууме химическое соединение ксенона⁸⁶. Оно легко гидролизуется водой по реакции:



8. Высшие фториды меди, серебра, золота и ртути

Медь образует устойчивый дифторид, не обладающий окислительной способностью¹⁰⁵. Трифторид меди не описан, хотя не исключена возможность, что он может участвовать в качестве переносчика фтора при катализитическом фторировании органических соединений элементарным фтором на медной сетке^{106, 107}.

При действии фтора на смесь хлорной меди и хлорида калия при 250° образуется комплекс K_3CuF_6 ⁷¹. Это вещество энергично разлагается водой с выделением неидентифицированного газа (O_2 или O_3 или OF_2)⁷¹. Известны комплексы A_3CuF_6 ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$)¹⁸. Можно ожидать интересных фторирующих свойств для комплексов трехвалентной меди.

Дифторид серебра — один из наиболее изученных и употребляемых фторирующих средств. При обработке фтором при $150—250^\circ$ серебра или его солей получается черная модификация AgF_2 . Желтая модификация AgF_2 может быть получена при фторировании серебра трехфтористым хлором. Свойства AgF_2 изучены довольно подробно¹⁰⁸.

Дифторид серебра широко используется для фторирования органических соединений, будучи более мощным фторирующим агентом, чем CoF_3 ¹⁰⁹. Фторное серебро фторирует окись углерода до карбонилфторида¹¹⁰, превращает углеводороды и галоидопроизводные в перфторуглеводороды. Фторное серебро имеет преимущество перед трехфтористым кобальтом при фторировании хлорпроизводных, но в силу меньшей сыпучести порошка и большей коррозионной активности уступает ему при парофазном фторировании углеводородов¹¹¹. Описано избирательное фторирование органических дисульфидов AgF_2 до производных четырехфтористой серы, открывающее большие возможности в синтезе фторорганических соединений. Специальное исследование показало незаменимость AgF_2 для этой цели¹¹². Фторное серебро оказывает, по-видимому, весьма благоприятное действие при катализитическом фторировании органических соединений на посеребренной проволоке¹¹³.

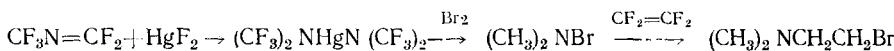
Описаны комплексные соединения неизвестного трифторида серебра^{114—117}. Соединения типа AAgF_4 ($\text{A} = \text{K, Cs}$) и BaAgF_5 бурно реаги-

рут с водой; BaAgF_5 превращается при 200° в более устойчивое соединение BaAgF_4 , отщепляя фтор ¹¹⁷. На основании рентгеновских исследований соединений, которым приписывали формулы CsAgF_6 и CsAuF_6 , сделано заключение, что приписанное им строение комплексов не соответствует действительности ¹¹⁷.

Трифторид золота получен фторированием золота фтором или BrF_3 . Это оранжевый порошок, разлагающийся при 500° . AuF_3 — сильно фторирующий агент, бурно реагирующий с водой. Органические соединения он воспламеняет уже при комнатной температуре, четыреххлористый углерод спокойно реагирует с AuF_3 при 40° ^{114, 118}. Трифторид золота, по-видимому, оказывает благоприятное влияние на каталитическое фторирование органических соединений на позолоченной медной проволоке ¹¹⁹.

Существует ряд комплексных фторидов типа AAuF_4 ($\text{A}=\text{Na, K, Cs, Ag}$), получающихся при фторировании хлорауратов элементарным фтором или при реакции трифторида золота в BrF_3 с фторидами металлов. AgAuF_4 не реагирует с четыреххлористым углеродом, но восстанавливается бензолом и бурно реагирует с холодной водой ^{114, 118}.

Фторную ртуть давно применяют как реагент. Это белое гигроскопическое вещество с т. пл. 645° , мгновенно желтеющее на воздухе ¹²⁰. Получение HgF_2 описано в ¹²⁰⁻¹²². Фторную ртуть применяют для обмена галоида на фтор, но при температуре выше 100° она умеренно фторирует углеводороды ^{120, 123}. Интересно, что HgF_2 может присоединяться к фторированным соединениям, содержащим кратные связи (азометины ¹²⁴, олефины ^{125, 126}), что делает возможным использование в синтетических целях по схеме ¹²⁴:

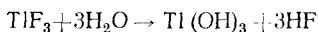


III. ВЫСШИЕ ФТОРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В следующих подгруппах проявляют высокую окисляющую способность соединения: фториды трехвалентного таллия, четырехвалентного свинца, пятивалентных сурьмы и висмута, фториды кислорода, шестивалентного полония и все фториды галогенов. К фторидам с высокой окисляющей способностью следует причислить, по-видимому, и описанные в последнее время фториды инертных газов.

1. Высшие фториды таллия, свинца, сурьмы и висмута

Трифторид таллия можно получить несколькими способами: действием на окись таллия фтора при 300° ¹²⁷, BrF_3 ¹²² или SF_4 ¹²¹, воздействием ClF_3 на металлический таллий ¹²⁷ и при взаимодействии иодата таллия с BrF_3 ¹²². TlF_3 — белое твердое вещество, темнеет во влажном воздухе, водой мгновенно гидролизуется с образованием черного осадка гидроокиси, дающей при нагревании Tl_2O_3 ¹²²:

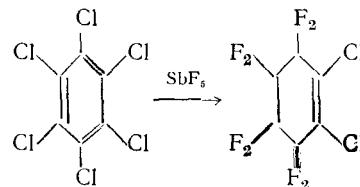


TlF_3 не реагирует с жидким аммиаком, но керосин, бензол и CHCl_3 взаимодействуют с ним; возможно, здесь происходит процесс фторирования ¹²⁷.

Четырехфтористый свинец получается фторированием PbF_2 фтором при 300° ¹²⁸. Это бесцветные кристаллы, темнеющие на воздухе вследствие гидролиза, плавятся около 600° ¹²⁸. PbF_4 энергично фторирует углеводороды как в жидкой, так и в паровой фазе ¹²⁹⁻¹³¹. Однако практическое

его использование сильно затруднено, так как эвтектическая смесь, содержащая примерно 60% PbF_2 и 40% PbF_4 , разрушает реактор¹³¹. Имеется указание об использовании смеси PbO_2 , $Pb(Ac)_4$ и HF (безводного)¹³² или PbO_2 и SF_4 ¹³³ в автоклаве для присоединения фтора по двойной связи в галогенированных олефинах.

Фториды трех- и пятивалентной сурьмы широко используются в реакциях обмена галоидов на фтор (реакция Свартса)¹³⁴. Однако пятифтористая сурьма способна не только обменивать хлор на фтор, но и присоединять фтор по двойной связи в хлорированных ароматических и непредельных соединениях^{135, 136}:



Пятифтористую сурьму можно получить из $SbCl_5$ и безводного фтористого водорода или из трехфтористой сурьмы и фтора. Пятифтористая сурьма образует гидрат $SbF_5 \cdot 2H_2O$ и устойчивые в водном растворе комплексы¹³⁷.

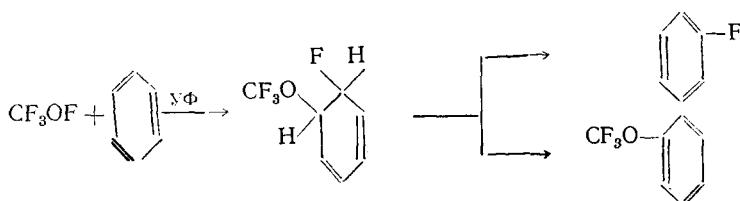
Пентафторид висмута как окислитель сильнее пентафторида сурьмы. Он энергично реагирует с водой, при этом выделяется газ с запахом озона^{138, 139}. BiF_5 легко реагирует с парафиновым маслом, не вызывая его почернения¹³⁹. Имеются указания на успешное применение BiF_5 для синтеза перфторуглеводородов¹⁴⁰. Однако практическое использование пятифтористого висмута затруднено ввиду сложности его получения. BiF_5 получается пропусканием фтора над трехфтористым висмутом при 450—500°. При этой температуре BiF_5 сублимируется в охлаждаемой части реактора в длинные белые, мгновенно желтеющие на воздухе иглы^{138, 139}. Выход BiF_5 мал, очевидно, вследствие его разложения в газообразном состоянии¹³⁸. Пятифтористый висмут превращает тетрафторид и окись урана в UF_6 , бром в BrF_3 , BrF_5 в BrF_6 ¹³⁹.

Комплексные гексафторвисмутаты $ABiF_6$ гигроскопичны и разлагаются даже 40%-ной плавиковой кислотой¹³⁸. Окись пятивалентного висмута реагирует с 40%-ной плавиковой кислотой с выделением газа с запахом озона. Полученный раствор обладает сильнейшими окислительными свойствами¹³⁸.

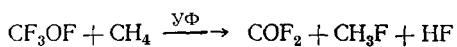
2. Фториды подгруппы кислорода

Кислород образует со фтором моноокись OF_2 и ряд более богатых кислородом окисей O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_2 ¹⁴¹. Кроме того, известны соединения фтора и кислорода с другими элементами: гипофторит трифторометила CF_3OF ^{141, 142}, нитрат фтора NO_3F , перхлорат фтора $ClFO_4$ ¹⁴¹ и соединения типа XO_3F ($X=Cl$, Br , I)¹⁴³. Окислы фтора — сильнейшие окислители даже при низких температурах и находят применение в ракетной технике^{144—146}. До последнего времени OF_2 для синтеза фторорганических соединений не использовалась. При взаимодействии OF_2 с бензолом¹⁴⁷ и первичными алифатическими аминами¹⁴⁸ выделены кислородсодержащие продукты (хиноны¹⁴⁷ и нитрозосоединения¹⁴⁸); при реакции с олефинами и ацетиленами получены α -фторкетоны, фторгидрины и α, α -дифторкетоны¹⁴⁹.

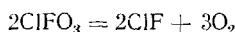
Доступный CF_3OF ^{141, 142} присоединяется количественно к двойным связям олефинов^{150—152}. Бензол реагирует с ним медленно по реакции¹⁵²:



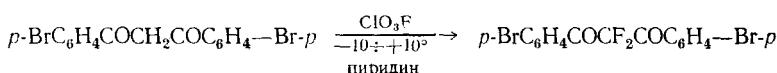
С метаном при УФ облучении гипофторит трифторметила реагирует по схеме¹⁵²:



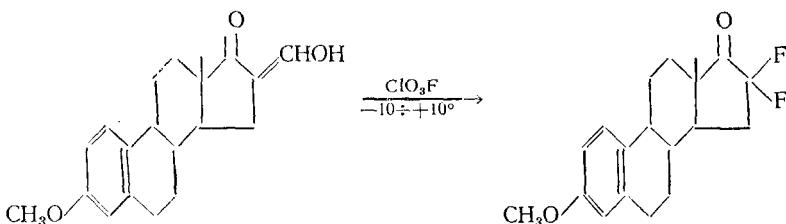
Для получения фторорганических соединений из этой группы наиболее пригоден хлорат фтора. ClO_3F получается при действии фтора на охлажденный хлорат калия¹⁵³, при обработке перхлоратов или HClO_4 избытком фторсульфоновой кислоты при повышенной температуре¹⁵⁴ или смесью этой кислоты и SbF_5 при комнатной температуре¹⁵⁵. ClO_3F — бесцветное вещество с т. пл. — 110°, т. кип. — 46°¹⁵³. При нагревании ClO_3F происходит распад¹⁵⁶:



ClO_3F способен замещать водороды в активных метиленовых группах^{157,158}, например¹⁵⁷:



При пропускании в ClO_3F в спиртовый раствор Na-соли диэтилмалоната, получен диэтилдифтормалонат¹⁵⁸. ClO_3F применяется для фторирования стероидов^{159—161}. Например¹⁶¹:



Недавно предложен способ получения *o*- и *p*-фторфенолов обработкой фенолов хлоратом фтора¹⁶².

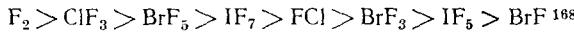
Тетрафторид серы используют в настоящее время для замены кислородсодержащих группировок на фтор¹⁶³. Гексафторид серы чрезвычайно стабилен¹⁶⁴. Гексафториды селена и теллура не проявляют окислительных свойств¹⁶⁴.

Существование соединения полония, аналогичного гексафторидам VI группы SF_6 , SeF_6 , MoF_6 , WF_6 и UF_6 , предсказывалось ранее. Однако ни нагревание²¹⁰ Po во фторе, ни обработка его жидким BrF_3 не привели к образованию летучего соединения^{26, 165, 166}.

При обработке²⁰⁸ Po фтором получился летучий фторид полония, испытывающий последующие разложения (химическое или радиоактивное). Возможно, в его реакционной способности кроется причина, объясняющая неудачные попытки получить летучее соединение полония раньше¹⁶⁷.

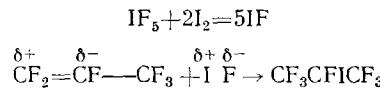
3. Простые и комплексные галогенфториды

Галогенфториды — исключительно активные вещества. По активности фториды галогенов расположены в следующем порядке:



Реакции галогенфторидов со многими органическими веществами протекают очень бурно и могут приобрести взрывной характер, а поэтому успех эксперимента зависит от удачного выбора технологии.

В качестве фторирующих агентов наиболее важны ClF_3 , BrF_3 и IF_5 и имеют ряд больших преимуществ как перед элементарным фтором, так и перед высшими фторидами металлов. Во-первых, они имеют довольно большой и близкий к обычным температурам интервал жидкого состояния, что позволяет их легче хранить и использовать, чем фтор. Во-вторых, они не дают после использования твердых остатков типа CoF_2 , AgF , что делает их одинаково пригодными как для парофазных, так и для жидкофазных процессов. Однако до сих пор применение фторгалогенидов довольно мало распространено. Это объясняется, с одной стороны, их слишком высокой активностью, а с другой, применение галогенфторидов приводит обычно к введению в молекулы не только фтора, но и в зависимости от применяемого фторида, хлора, брома или даже иода¹⁶⁹. Иногда этим пользуются специально; так, смесь галогенов и галогенфторидов является эффективным источником галогенмонофторидов в реакциях с олефинами¹⁷⁰⁻¹⁷²:



Пятифтористый иод реагирует с большинством органических соединений довольно бурно, иногда даже с воспламенением и выделением HF. Однако продукты реакции и условия ее проведения изучены недостаточно. Все же известно, что при реакции с бензолом в присутствии фторидов As и Sb образуется фторбензол¹⁷³.

Подробно описано взаимодействие тетрагалогенидов углерода с пентафторидом иода¹⁷⁴, изучено фторирование сероуглерода и фосгена пентафторидом иода¹⁷⁴. Эмелеус и Хассельдин получили пентафторидэтан из тетраиодэтилена и IF_5 ¹⁷⁴.

Семифтористый иод значительно активнее IF_5 . Хотя его взаимодействие с органическими веществами изучено слабо, известно, что он может реагировать с бензолом в присутствии фторидов As, Sb, превращая его во фторбензол¹⁷³.

Трехфтористый бром реагирует с обычными органическими соединениями очень бурно, со взрывом. Его с успехом применяют для частичного замещения других галоидов на фтор в полигалоидированных соединениях, для присоединения к кратным связям в C_6Cl_6 , C_6Br_6 и $C_6Cl_5CF_3$ ¹⁷⁵,¹⁷⁶. Однако при этом не только фтор присоединяется по двойным связям, но также частично присоединяется и бром, очевидно, за счет образования в качестве промежуточного продукта высокоактивного BrF . По-видимому, BrF_3 может быть использован и для фторирования частично содержащих водород соединений, по крайней мере в присутствии BF_3 он замещает водород в нитробензоле на F¹⁷³. Описано селективное фторирование нитрильной и кетогруппы трехфтористым бромом в присутствии HF или IF_5 при -15° ¹⁷⁷,¹⁷⁸. Так, ацетонитрил превращен в 1,1,1-трифторэтан с выходом 70—90%. Ацетон в этих же условиях превращается в

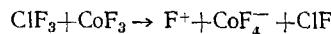
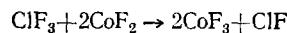
2,2-дифторпропан с хорошим выходом (90%), но кетоны более сложно-го строения подвергаются раскальванию.

Опытные данные о реакциях BrF_5 немногочисленны. Известно, например, что при низкой температуре в присутствии PF_5 бромбензол превращается в *p*-бромфторбензол¹⁷³.

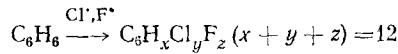
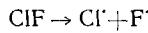
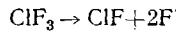
Однохлористый фтор — очень активный газ, который воспламеняет органические соединения, но может действовать на высокогалоидированные углеводороды, насыщая двойные связи и замещая водород и частично хлор на фтор¹⁷⁹.

Технический трехфтористый хлор широко используется в атомной и ракетной технике¹⁸⁰. Взаимодействие ClF_3 с обычными органическими соединениями без соответствующих предосторожностей сопровождается взрывом.

При взаимодействии бензола с ClF_3 при низких температурах в полифторированных растворителях¹⁷³ или CCl_4 ^{181, 182} в присутствии катализаторов солей различных элементов или галогенов получены фтор- и хлорбензолы^{181, 182}. Наряду с этим с малыми выходами получены продукты присоединения галоидов по кольцу^{181, 182}; в тех же условиях хлорбензол дает продукты замещения в *o*- и *p*-положение. Жидкофазное фторирование, по-видимому, идет по электрофильному механизму^{181, 183}:



Парофазное галогенирование бензола трехфтористым хлором — свободно-радикальный процесс — приводит к сложной смеси хлорфтор- и хлорфторгидроциклогексанов^{183, 184}:



Наряду с высокогалоидированными циклогексанами в смеси имеются хлор- и хлорфторбензолы.

Жидкофазное галогенирование гексахлорбензола избытком трехфтористого хлора протекает как цепь присоединений, винильных и аллильных замещений до превращения гексахлорбензола в хлорфторциклогексаны $\text{C}_6\text{F}_n\text{Cl}_{10-n}$ (где $n=4, 5, 6$); очень большой избыток (400%) дает хлорфторциклогексаны $\text{F}_6\text{F}_n\text{Cl}_{12-n}$ (где $n=5, 6, 7$)¹⁸⁵.

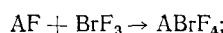
Большинство работ по изучению реакций ClF_3 с органическими веществами носит патентный характер и направлено на получение смазок и масел. Не вдаваясь в детали этих работ, их можно резюмировать следующим образом: при подборе соответствующих условий удается получать высокофторированные хлорфторуглеводороды; однако из-за стерических препятствий, вызываемых массивными атомами хлора, замещение водорода не идет до конца^{183, 184}, что делает продукты хлорфторирования менее устойчивыми как термически, так и химически по сравнению с маслами, полученными другими способами.

Более высокую степень замещения водорода, а заодно и хлора, удается получить в присутствии солей сурьмы, которые, очевидно, способствуют замещению хлора на фтор и уменьшают тем самым стерические препятствия для замены оставшихся атомов водорода¹⁸⁶. Более стабиль-

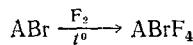
ные продукты получаются при обработке перхлорированных ненасыщенных и ароматических соединений^{175, 176, 185, 187}.

Самостоятельный интерес представляет фторирование углерода или каменного угля как самим фтором, так и галогенфторидами. При пропускании фтора, его смеси с хлором или трехфтористого хлора, разбавленных азотом, через графит или древесный уголь при температурах от 160° до 660° образуются различные перфтор- или полихлорфторуглероды, содержащие один и более атомов углерода. Аналогичные результаты получаются при использовании других галогенфторидов. Применяя каменный уголь, можно получить гораздо более высокомолекулярные продукты и масла, перегоняющиеся от 100/1 ат до 250/20 мм¹⁸⁸.

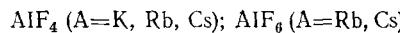
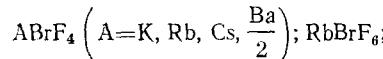
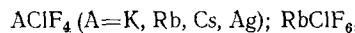
Все галогенфториды образуют комплексы со фторидами металлов. Существуют два основных метода получения комплексных галогенфторидов: 1) непосредственное смещение исходных компонентов^{189, 190}, например:



2) фторирование галогенидов металлов фтором при повышенных температурах^{191—196}:



Также имеются указания на получение комплексных галогенфторидов при обработке иодатов¹²², хлоратов¹⁹⁶ и металлов (Au)¹¹⁴ трехфтористым бромом; при действии SF₄ на иодат калия получены IF₅ и KIF¹⁹⁷. В настоящее время известны соединения:



Эти комплексы бурно реагируют с водой с выделением кислорода, выделяют иод из раствора KI^{189, 191, 193, 198}, соли двухвалентного никеля окисляются ими до четырехвалентного состояния^{191, 193, 198}. Все полученные комплексы являются сравнительно более мягкими галоидирующими агентами, чем соответствующие галогенфториды. Активность комплекса зависит от природы катиона, находящегося во внешней сфере. Так, если KBrF₄ при обычных условиях не реагирует с ацетоном, диоксаном, четыреххлористым углеродом, то AgBrF₄ и BaBr₂F₈ воспламеняют эфир, ацетон, бензин и диоксан, но не реагируют с CCl₄. Трехфтористый бром воспламеняет не только ацетон и диоксан, но и бурно реагирует с четыреххлористым углеродом¹⁸⁹. Для комплексных галогенфторидов термическая устойчивость возрастает при замене катиона калия на рубидий, и особенно на цезий, а энергичность реакции с водой увеличивается от производных иода к производным брома и хлора¹⁹⁴.

Сняты ИК спектры комплексных галогенфторидов¹⁹⁴, измерена магнитная восприимчивость¹⁹⁴, обсуждается структура этих интересных соединений¹⁹⁹. Наличие широкого спектра фторирующей активности комплексов делает их весьма перспективными для синтеза различных фторорганических соединений.

При электрохимическом фторировании солей различных аминов отмечается благоприятное влияние анионов брома и иода (но не хлора) на выход перфторированных продуктов. Во фторированных иодидах можно

без труда обнаружить присутствие иода как в электролите, так и в перфторированном сырце по характерной окраске. Возможно, что благоприятное влияние брома и иода объясняется мягким фторирующим действием комплексов галогенфторидов органических оснований.

4. Фтористые соединения инертных газов

Еще в 1933 г. Полинг предсказывал существование KrF_6 , XeF_6 и XeF_8 . Первое такое соединение — ксенонгексафторплатинат получен при окислении ксенона гексафторидом платины⁸⁶. В настоящее время известно четыре фторида ксенона XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF_8 . Получение их описано в^{200, 201}.

Дифторид ксенона — бесцветное вещество, образует кристаллы до размеров миллиметров. XeF_2 плавится при 140° и может быть переохлажден до 50° без затвердевания²⁰¹. При комнатной температуре XeF_2 устойчив и может сохраняться в никелевом или кварцевом сосудах в течение нескольких месяцев. В стеклянных запаянных ампулах при температуре твердой углекислоты XeF_2 сохраняется длительное время, но при комнатной температуре, даже в темноте, медленно разлагается при взаимодействии со стеклом ампулы. XeF_2 энергично реагирует с CH_3OH , медленно — с водой. В растворах щелочей и разбавленных кислотах XeF_2 разлагается не особенно бурно, выделяет иод из подкисленного раствора; разлагается в сухом керосине²⁰¹; в безводной HF растворяется без разложения. Водород при 400° полностью восстанавливает XeF_2 до ксенона и HF²⁰¹.

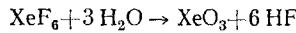
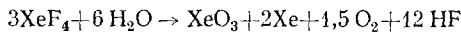
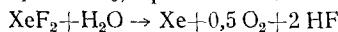
XeF_4 существует в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 114° ²⁰¹. XeF_4 легко сублимируется в вакууме в виде больших бесцветных кристаллов. Тетрафторид ксенона не изменяется в течение месяца в вакууме в никеле или пирексе^{200, 201}. XeF_4 разрушает стекло с образованием SiF_4 и O_2 ; смесь с сахаром или серой взрывает подобно смесям с KClO_3 . Нанесенный на бумагу или вату сухой XeF_4 взрывает при нагревании; увлажненный на воздухе XeF_4 мгновенно обугливает бумагу; часто происходит даже ее самовозгорание²⁰¹.

XeF_4 на воздухе дымит, гидролизуясь до $\text{Xe}(\text{OH})_4$, растворяется в воде, ледяной уксусной кислоте, концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 при взаимодействии с CH_3COH или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ дает кристаллическое вещество, возможно, ацетат ксенона. Циклопентадиен, тетрагидрофуран, диоксан, этанол загораются при действии XeF_4 . Бензин растворяет XeF_4 ; ацетон реагирует с XeF_4 . В Cs_2 , CCl_4 , диметилформамиде, диэтиловом эфире, циклогексане и перфторгептане XeF_4 не растворяется и с этими веществами не реагирует²⁰¹. XeF_4 окисляет металлическую Pt до PtF_4 ²⁰¹.

XeF_6 — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $47,7 \pm 0,2^\circ$ ²⁰¹, устойчив при комнатной температуре и хранится в течение недели в никелевом сосуде без разложения. Образцы, запечатанные в кварце, реагируют с ним медленно, давая прозрачную бесцветную жидкость²⁰².

XeF_6 растворяется в безводной HF²⁰. Растворы XeF_6 в HF, в отличие от растворов XeF_2 и XeF_4 , обладают высокой электропроводностью, возможно, благодаря образованию при диссоциации ионов XeF_5^+ и HF_2^- . Водород при комнатной температуре, ртуть при 100° восстанавливают гексафторид ксенона до элементарного ксенона²⁰¹.

Изучен гидролиз XeF_4 и XeF_6 , протекающий по уравнениям²⁰³:

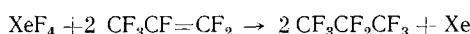


Щелочной гидролиз XeF_6 приводит к ксеноновой кислоте²⁰¹. С BF_3 и AsF_5 при комнатной температуре XeF_6 образует продукты присоединения²⁰¹.

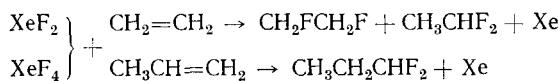
Недавно синтезирован октафторид ксенона в запаянной трубке при комнатной температуре. XeF_8 — неустойчивый бледно-желтый газ; при охлаждении жидким азотом газ превращается в желтое твердое вещество^{201, 204}.

Фториды ксенона интересны с точки зрения селективного фторирования олефинов. Реакции олефинов со фторидами ксенона могут быть проведены в парах при комнатной температуре. Образующийся ксенон легко отделяется от продукта реакции²⁰⁵.

Активность фторидов увеличивается по мере накопления фтора в молекуле. Так, наиболее активный из изученных XeF_6 , реагируя с перфторпропеном, расщепляет молекулу на C_2F_6 и CF_4 , в то время как XeF_2 не реагирует даже в течение шести дней. Реакция с тетрафторидом протекает по уравнению:



Интересная перегруппировка происходит в реакции фторидов ксенона с алифатическими олефинами. При комнатной температуре этилен реагирует с XeF_2 и XeF_4 , давая 1,1- и 1,2-дифторэтаны с 35 и 45% -ным выходами соответственно. Однако реакция пропилена с XeF_2 и XeF_4 дает 1,1-дифторпропан — основной продукт (65%):



Относительная неустойчивость $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ и повышение устойчивости CH_3CHF_2 дают возможность предположить, что первоначально образующиеся продукты реакции изомеризуются в условиях реакции в гемдифториды. Кроме того, при реакции пропилена со фторидами в реакционной смеси обнаруживается HF , что свидетельствует о частичном фторировании метильной группы (аллильной)²⁰⁵.

При 400° из элементов синтезирован неизвестный фторид радона^{209, 201}. Он более устойчив и менее летуч, чем XeF_4 и восстанавливается водородом менее энергично, чем XeF_4 .

RhF_x при 200° устойчив в водороде. Однако при 500° и давлении водорода 800 мм RhF_x восстанавливается полностью в течение 15 мин.²⁰⁰.

В настоящее время получен дифторид криптона²⁰⁶, приготовленный фотохимической реакцией элементов в смеси с аргоном²⁰¹ и под действием тихого разряда на смесь элементов при низких давлениях (~ 20 мм) и температуре (-183°)²⁰⁶. KrF_2 — кристаллическое вещество, которое сублимируется при температуре значительно ниже 0° . KrF_2 хранится в сухом пирексовом или полихлортифтотиленовом контейнере при температуре сухого льда. При комнатной температуре происходит спонтанное разложение. Гидролиз KrF_2 аналогичен реакции XeF_2 ²⁰⁶:



Гидролиз быстро идет и в кислом растворе, в противоположность XeF_2 , который может существовать в кислом растворе продолжительное время. KrF_2 реагирует с SbF_5 при -20° , образуя соединение $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$. Эта соль более стабильна и менее летучая, чем KrF_2 . Соединение аналогично соли $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ ^{201, 206}.

* * *

Все фториды с высокой окисляющей способностью могут быть разделены на пять групп по их окислительной активности. Отнесение к той или иной группе произведено на основании общих химических свойств, и границы между группами в достаточной степени условны.

К первой группе относятся высшие фториды, которые в силу своей высокой реакционной способности и термодинамической неустойчивости до сих пор не были получены в свободном состоянии, однако существуют их комплексные производные. Ко второй группе отнесены фториды, обладающие очень высокой фторирующей активностью. Эти фториды способны фторировать галогениды до галогенфторидов, а все остальные элементы до высших фторидов, при взаимодействии с органическими соединениями вызывают их воспламенение уже при комнатной температуре. К третьей группе отнесены фториды, способные вытеснять хлор из соляной кислоты, кислород (или O_3 , OF_2) из воды и реагировать с органическими соединениями, заменяя атомы водорода на фтор. Эти фториды могут воспламенять некоторые органические соединения при контакте с ними при комнатной температуре. К четвертой группе отнесены фториды, которые обладают умеренной активностью, хотя и способны заменять атомы водорода на фтор. К пятой группе отнесены фториды, которые хотя и являются окислителями, но не способны замещать водород в органических соединениях на фтор. Впрочем, присоединять фтор к кратным связям в отдельных случаях они способны. В некоторых случаях известна относительная активность фторидов внутри групп.

I	II	III	IV	V
NiF_4 , NiF_3 CoF_4 CuF_3 AgF_3 OsF_8 NdF_4 DyF_4 PdF_4	$ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF$ $PtF_6 > PuF_6$ $RuF_6 > NpF_6 > BrF_5$ $RhF_6 > IrF_6 > MnF_4$ $CrF_6 > MnF_4$ XeF_8 OsF_6	$AuF_3 > AgF_2 > CoF_3$ BiF_5 BrF_3 RuF_5 UF_6 $XeF_6 > XeF_4$ KrF_2	MnF_3 $PbF_4 > CeF_4$ PdF_3 RuF_4 RhF_4 IF_5 CrF_5 TlF_3 TbF_4 TcF_6 XeF_2 CF_3OF $FCIO_3$	VF_5 SbF_6 HgF_2

ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Galdow, C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., **58**, 633 (1962).
2. H. von Wartenberg, Ztschr. anorg. allg. Chem., **244**, 339 (1940).
3. B. B. Cunningham, D. C. Feay, M. A. Rollier, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3361 (1954).
4. W. Klemm, R. Henkele, Ztschr. anorg. allg. Chem., **220**, 180 (1934).
5. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, Успехи химии фтора (под ред. А. П. Сергеева). «Химия», М.—Л., 1964, стр. 461.
6. W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
7. R. L. Kirk, R. Craib, J. E. Gullberg, R. O. Boyer, Anal. Chem., **19**, 420 (1947).
8. B. B. Cunningham, Nucleonics, **5**, 62 (1949).
9. Р. Д. Фаулер, Х. Андерсон и др. Химия фтора (под ред. И. Л. Куняинца), сб. 1, М., ИЛ, 1948, стр. 148.
10. A. I. Porov, G. Glocke, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1357 (1952).

11. T. P. Perros, C. R. Naeser, Там же, **74**, 3694 (1952).
12. T. P. Perros, T. R. Munson, C. R. Naeser, J. Chem. Educ., **30**, 402 (1953).
13. R. Hoppe, K. M. Rödder, Ztschr. anorg. allg. Chem., **313**, 154 (1961).
14. R. Hoppe, W. Liebe, Там же, **313**, 221 (1961).
15. R. Hoppe, Angew. Chem., **71**, 457 (1959).
16. L. B. Asprey, T. K. Keenan, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 260 (1961).
17. R. Hoppe, K. M. Rödder, Ztschr. anorg. allg. Chem., **312**, 277 (1961).
18. W. Klemm, R. Hoppe, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 15.
19. S. Tsujiutaga, D. Cohen, C. Chernick, B. Weinstock, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 226 (1963).
20. Дж. Дж. Кац, Е. Раблинович, Химия урана, М., ИЛ, 1954, стр. 256.
21. Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верягин, Б. Н. Судариков, Н. С. Николаев, Ю. Д. Шишков, А. Б. Крутиков, Химия и технология фтористых соединений урана, Госатомиздат, М., 1961.
22. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьяновичев, И. Ф. Аленчикова, Химия фтористых соединений актинидов, Изд. АН СССР, М., 1963.
23. А. Г. Шарп, см. ⁵, стр. 123.
24. Вейншток, Молм, Тр. II междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Доклады иностранных ученых, т. 5, М., 1959, стр. 329.
25. Н. П. Галкин, Л. А. Пономарев, Ю. Д. Шишков. Гексафторид плутония, его получение и свойства. Госатомиздат, М., 1961.
26. B. Weinstock, Rec. Chem. Progr., **23**, 23 (1962).
27. B. Weinstock, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 380 (1956).
28. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьяновичев, А. А. Опалевский, Усп. химии, **30**, 1490 (1961).
29. C. J. Mandelberg, H. K. Rae, R. Hurst, G. Long, D. Davies, K. E. Francis, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 358 (1956).
30. С. Смилей, Д. Брейтер, см. ²⁴, т. 6, стр. 561.
31. Дж. Нери, Д. Коллинз, Дж. Тейлор, См. ²⁴, т. 6, стр. 553.
32. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, М., 1956, стр. 653.
33. N. S. Nikolaev, V. F. Sukhovetskoy, Bul. Inst. Polieh. Jași, **3**, 61 (1957); С. А., **53**, 9871g (1959).
34. H. C. Clark, H. J. Emelius, J. Chem. Soc., **1957**, 2119.
35. H. C. Clark, H. J. Emelius, Там же, **1958**, 190.
36. R. G. Cavell, H. C. Clark, Там же, **1962**, 2692.
37. Р. Д. Фаулер, Х. Адерсон и др., см. ⁹, стр. 151.
38. O. Glemser, H. Roess, K. H. Hellberg, Angew. Chem., **75**, 346 (1963).
39. E. Huss, W. Klemm, Ztschr. anorg. allg. Chem., **262**, 25 (1950).
40. А. П. Крекшков, В. А. Дроздов, Е. Т. Власова, С. В. Власов, Ю. А. Буслаев, Атомная энергия, **11**, 553 (1961).
41. H. C. Clark, H. J. Emelius, J. Chem. Soc., **1957**, 4778.
42. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, см. ⁵, стр. 458.
43. A. F. Beppin, Ам. пат. 2567759 (1951); С. А., **46**, 2793f (1952).
44. Англ. пат. 785974 (1957); С. А., **52**, 9584i (1958).
45. Англ. пат. 796326 (1958); С. А., **52**, 19242i (1958).
46. А. Г. Шарп, см. ⁵, стр. 106.
47. R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, Naturwiss., **48**, 429 (1961).
48. R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, Lieb. Ann., **658**, I (1962).
49. H. Moissan, С. р., **130**, 622 (1900).
50. См. ³², стр. 621.
51. B. Cox, E. Huss, J. Chem. Soc., **1954**, 3251.
52. R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, Ztschr. anorg. allg. Chem., **307**, 275 (1961).
53. H. Selig, C. L. Chernick, J. G. Malm, J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 377 (1961).
54. O. Ruff, W. Kwasnik, Ztschr. anorg. allg. Chem., **209**, 113 (1932).
55. Н. С. Николаев, Е. Г. Ипполитов, ДАН, **134**, 358 (1960).
56. J. G. Malm, H. Selig, S. Fried, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1510 (1960).
57. J. G. Malm, H. Selig, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 189 (1961).
58. Е. Г. Ипполитов, И. А. Козьмин, ДАН, **142**, 1080 (1961).
59. O. Ruff, E. Ascher, Ztschr. anorg. allg. Chem., **183**, 193 (1929).
60. B. M. Wanklyn, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 481 (1965).
61. См. ³², стр. 579.
62. R. D. Fowler, W. B. Burford, J. M. Hamilton, R. D. Sweet, C. E. Weberg, J. S. Kasper, L. Litant, Ind. Eng. Chem., **39**, 292 (1947).
63. J. Thompson, H. Emelius, J. Chem. Soc., **1949**, 3080.
64. R. Haszeldine, Там же, **1950**, 1638.
65. R. Haszeldine, Там же, **1951**, 102.
66. R. Haszeldine, F. Smith, Там же, **1956**, 783.

67. Р. Беннер, А. Беннинг, см.⁹, стр. 114.
68. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, см.⁵, стр. 426.
69. R. L. Mitchell, Thesis University of Buffalo, 1938, Цит. по J. Am. Chem. Soc., **82**, 5027 (1960).
70. B. Cox, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., **1954**, 1798.
71. W. Klemm, E. Huss, Ztschr. anorg. allg. Chem., **258**, 221 (1949).
72. R. Hoppe, Rev. trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 569 (1956).
73. W. Klemm, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 1323.
74. W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Ztschr. anorg. allg. Chem., **308**, 179 (1961).
75. M. D. Meyers, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5027 (1960).
76. M. D. Meyers, F. A. Cotton, Там же, **82**, 5023 (1960).
77. Д. Бердон, Т. Тэтлоу, см.⁵, стр. 514.
78. H. Bode, E. Voss, Ztschr. anorg. allg. Chem., **290**, 1 (1957).
79. H. Bode, E. Voss, Там же, **286**, 136 (1956).
80. Нагасэ Сюндзи, Баба Худзимэ, Кодзима Римпэй, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **66**, 1287 (1963); РЖХим., **1964**, 17Б632.
81. С. А. Мазалов, С. И. Герасимов, С. В. Соколов, В. Л. Золотавин, ЖХХ, **35**, 485 (1965).
82. H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, C. L. Chernick, B. Weinstock, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2390 (1961).
83. C. L. Chernick, H. H. Claassen, B. Weinstock, Там же, **83**, 3165 (1961).
84. C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, M. H. Humpert, J. G. Malm, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sloth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin, Science, **138**, 136 (1962).
85. N. Bartlett, N. K. Jha, P. R. Rao, M. Booth, Chem. Eng. News, **1963**, № 4, 38.
86. N. Bartlett, J. Chem. Soc., **1962**, 2562.
87. См.³², стр. 603.
88. M. A. Hepworth, P. L. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 24 (1957).
89. J. H. Holloway, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., **1963**, 527.
90. J. H. Holloway, R. D. Peacock, Там же, **1963**, 3892.
91. См.³², стр. 602.
92. См.³², стр. 600.
93. N. Bartlett, M. A. Hepworth, Chem. a. Ind., **1956**, 1425; C. A., **51**, 5610f (1957).
94. H. Schlesinger, M. Tapley, J. Am. Chem. Soc., **46**, 276 (1924).
95. N. Bartlett, J. W. Quail, J. Chem. Soc., **1961**, 3728.
96. O. Ruff, F. W. Tschirich, Ber., **46**, 929 (1913).
97. B. Weinstock, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4466 (1958).
98. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., **1960**, 2618.
99. См.³², стр. 608.
100. H. C. Matraw, K. J. Hawkins, D. R. Carpenter, W. W. Sabol, J. Chem. Phys., **23**, 985 (1955).
101. H. Moissan, C. r., **109**, 808 (1899).
102. B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5832 (1957).
103. B. Weinstock, J. G. Malm, E. E. Weaver, Там же, **83**, 4310 (1961).
104. N. Bartlett, D. H. Lohmann, Proc. Chem. Soc., **1962**, 115.
105. Х. Дж. Эмелеус, Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, т. 1, ИЛ, М., 1953, стр. 30.
106. W. T. Miller, J. J. D. Calfee, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., **59**, 198 (1937).
107. A. Gilbert, L. Bigelow, Там же, **72**, 2411 (1950).
108. См.³², стр. 567.
109. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, М., Госхимиздат, 1961, стр. 71.
110. O. Ruff, G. Miltschitzky, Ztschr. anorg. allg. Chem., **221**, 154 (1934).
111. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, см.⁵, стр. 455.
112. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3058 (1962).
113. Х. Дж. Эмелеус, см.¹⁰⁵, стр. 32.
114. А. Г. Шарп, см.⁵, стр. 120.
115. R. Hoppe, W. Klemm, Ztschr. anorg. allg. Chem., **268**, 364 (1952).
116. W. Klemm, Angew. Chem., **66**, 468 (1954).
117. J. A. McMillan, Chem. Rev., **62**, 65 (1962).
118. См.³², стр. 556.
119. W. R. R. Musgrave, F. Smith, J. Chem. Soc., **1949**, 3026.
120. См.³², стр. 556.
121. Wm. C. Smith, Ам. пат. 2904398 (1959); C. A. **54**, 3883i (1960).

122. H. J. Emeleus, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 164.
123. См. ¹⁰⁹, стр. 50.
124. J. A. Young, S. N. Tsoukalas, R. D. Dresdner, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3604 (1958).
125. W. T. Miller, M. B. Freedman, J. H. Fried, H. F. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4105 (1961).
126. C. G. Krespan, *J. Org. Chem.*, **25**, 105 (1960).
127. См. ³², стр. 549.
128. См. ³², стр. 324.
129. E. T. McBee, R. Robb, Ам. пат. 2487820 (1949); *C. A.*, **44**, 2563f (1950).
130. См. ¹⁰⁹, стр. 53.
131. Фаулер, Андерсон, см. ⁹, стр. 150.
132. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, см. ⁵, стр. 462.
133. E. R. Bissell, D. B. Fields, *J. Org. Chem.*, **29**, 1591 (1964).
134. См. ¹⁰⁹, стр. 83.
135. E. T. McBee, P. A. Wiseman, G. B. Bachman, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 415 (1947).
136. K. O. Christe, A. E. Pavlath, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5549.
137. См. ³², стр. 272.
138. См. ³², стр. 280.
139. J. Fischer, E. Rudzitis, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6375 (1959).
140. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, см. ⁵, стр. 465.
141. См. ³², стр. 149.
142. А. Я. Якубович, М. А. Энглин, С. П. Макаров, *ЖХХ*, **30**, 2375 (1960).
143. J. F. Gall, Ам. пат. 3066058 (1959); *C. A.*, **58**, 6510a (1963).
144. A. G. Streng, *Chem. Rev.*, **63**, 607 (1963).
145. A. G. Streng, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1380 (1963).
146. A. R. Young, T. Hirata, S. I. Moggow, *Там же*, **86**, 20 (1964).
147. См. ³², стр. 152.
148. R. F. Merritt, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1392 (1964).
149. R. F. Merritt, J. K. Ruff, *J. Org. Chem.*, **30**, 328 (1965).
150. R. S. Porter, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5625 (1957).
151. R. S. Porter, G. H. Cady, *Там же*, **79**, 5628 (1957).
152. J. A. S. Allison, G. H. Cady, *Там же*, **81**, 1089 (1959).
153. H. Bode, Klesper, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **266**, 275 (1951).
154. Wm. A. Lande, Пат. ФРГ 1026285 (1958); *C. A.*, **54**, 20117i (1960).
155. G. Barth-Wehrenalp, H. C. Mandell, Пат. ФРГ 1076640 (1958); *C. A.*, **56**, 563li (1962).
156. А. Г. Усманов, Р. И. Магарра, *ЖФХ*, **36**, 2680 (1962).
157. S. A. Fuqua, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.*, **29**, 395 (1964).
158. C. E. Inman, R. E. Oesterling, E. A. Tyczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6533 (1958).
159. Susumu Nakanishi, *J. Med. Chem.*, **7**, 108 (1964); *C. A.*, **60**, 5584a (1964).
160. M. Neeman, Y. Osawa, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1987.
161. C. H. Robinson, N. F. Bruce, *J. Org. Chem.*, **28**, 975 (1963).
162. D. Taub, Франц. пат., 1344720 (1963); *C. A.*, **60**, 11947f (1964).
163. W. R. Hasek, W. C. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 543 (1960).
164. А. Б. Барг, см. ¹⁰⁵, стр. 81.
165. H. J. Emeleus, A. G. Maddock, G. F. Meles, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1991.
166. Ф. Вайгель, *Усп. химии*, **26**, 686 (1960).
167. B. Weinstock, C. L. Chernick, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4116 (1960).
168. Г. Бутс, Д. Пинкстон, см. ¹⁰⁵, стр. 168.
169. У. Масгрейв, см. ⁵, стр. 41.
170. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. Savory, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 113.
171. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. Savory, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3779.
172. M. Hauptschein, M. Braid, Англ. пат., 930758; *C. A.*, **60**, 2752h (1964).
173. A. E. Pavlath, Ам. пат., 2993937 (1961); *C. A.*, **56**, 409g (1962).
174. У. Масгрейв, см. ⁵, стр. 48.
175. E. McBee, V. Lindgren, W. Ligett, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 378 (1947).
176. R. E. Florin, W. J. Pummer, L. A. Wall, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **62**, 107 (1959); *C. A.*, **53**, 19928i (1959).
177. T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, **26**, 1627 (1961).
178. T. E. Stevens, Ам. пат., 3068299; *C. A.*, **58**, 10076g (1963).
179. J. Muray, *Chem. Age*, **1958**, 727.
180. C. C. Ciepluch, *C. A.*, **55**, 20435e (1961).

181. J. F. Ellis, W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc., **1950**, 3608.
182. J. F. Ellis, W. K. R. Musgrave, Там же, **1953**, 1063.
183. R. E. Banks, P. Johncock, R. H. Mobbs, W. K. R. Musgrave, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. a. Dev., **1**, 262 (1962).
184. R. E. Banks, P. Johncock, R. H. Mobbs, W. K. R. Musgrave, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. a. Dev., **1**, 267 (1962).
185. R. D. Chambers, J. Heyes, W. K. R. Musgrave, Tetrahedron, **19**, 891 (1963).
186. R. G. Burnett, Англ. пат. 676374 (1952); C. A., **47**, 4894f (1953).
187. R. G. Burnett, Англ. пат. 695811 (1953); C. A., **48**, 10048d (1954).
188. У. Масгрейв, см. ⁵, стр. 73.
189. A. G. Sharpe, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., **1948**, 2135.
190. H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, Там же, **1949**, 2901.
191. H. Bode, E. Klesper, Ztschr. anorg. allg. Chem., **267**, 97 (1951).
192. H. Bode, Naturwiss., **37**, 477 (1950).
193. H. Bode, Пат. ФРГ 850605 (1952); C. A., **52**, 7632b (1958).
194. L. B. Asprey, J. L. Marggrave, M. E. Silverthorn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2955 (1961).
195. D. H. Kelly, B. Post, R. W. Mason, Там же, **85**, 307 (1963).
196. A. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1954**, 4113.
197. Wm. C. Smith, Ам. пат. 2904403 (1959); **54**, 3884h (1960).
198. H. Bode, E. Klesper, Ztschr. anorg. allg. Chem., **313**, 161 (1961).
199. R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., **1959**, 2762.
200. А. Б. Нейдинг, Усп. химии, **32**, 501 (1963).
201. А. Б. Нейдинг, Там же, **34**, 1 (1965).
202. A. G. Malm, J. Sheft, C. L. Chernick, J. Am. Chem. Soc., **85**, 110 (1963).
203. A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. G. Streng, A. V. Grosse, Там же, **86**, 2141 (1964).
204. J. Slivnik, B. Volavsek, J. Marsel, V. Vrscaj, A. Smalc, B. Frlc, Z. Zemljc Croat. Chem. acta, **35**, 81 (1963); C. A., **59**, 1264e (1963).
205. T. C. Sheih, N. C. Yang, C. L. Chernick, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5021 (1964).
206. F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, Там же, **87**, 25 (1965).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск