

УДК 547.558.547.539.151

ПЕНТАФТОРФЕНИЛЬНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *

Р. Д. Чеймберс и Т. Чиверс

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1117
II. Пентафторфенильные литийорганические соединения	1119
III. Магнийорганические производные	1120
IV. Производные элементов III-B группы	1121
А. Бор	1121
Б. Алюминий	1125
В. Галлий, индий и таллий	1125
V. Производные элементов IV-B группы	1126
А. Кремний	1127
Б. Германий	1127
В. Олово	1127
Г. Свинец	1129
VI. Производные элементов V-B группы	1130
Фосфор, мышьяк и сурьма	1130
VII. Производные переходных металлов	1131
VIII. Производные элементов II-B группы	1133
А. Цинк	1133
Б. Ртуть	1134
IX. Спектроскопические исследования	1137
А. Инфракрасные спектры	1137
Б. Спектры ядерного магнитного резонанса	1137

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии фторуглеродных систем становится в настоящее время важной областью исследования, причина такого положения заключается в уникальности фтора в том смысле, что можно осуществить замещение многих атомов водорода фтором в углеводородных соединениях, и такое замещение не приводит к большим нарушениям в геометрии системы. Следовательно, различия в стереохимии не являются главной причиной различий в свойствах между углеводородами и фторуглеородами, хотя, конечно, и стерические эффекты в некоторой степени имеют значение.

Таким образом, исследования в данной области можно проводить там, где полностью возможна синтетическая органическая химия, основанная на фторуглеродных, а не углеводородных системах.

Различие между водородом и фтором приводит во фторуглеродных соединениях к совершенно иной плотности электронов на функциональных группах (металлах в данном случае).

Польза изучения химии фторуглеродов заключается в том, что становятся доступными новые соединения, реакции и свойства которых часто резко отличаются от реакций и свойств их углеводородных аналогов; тем самым подвергаются действенному испытанию наши современ-

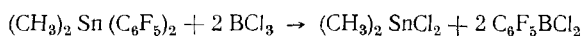
* Organometal. Chem. Rev., 1, 279 (1966). Перев. с англ. В. И. Брегадзе.

ные теории о реакционных процессах и факторах, влияющих на реакционную способность; кроме того, эти новые материалы потенциально часто могут иметь промышленное применение.

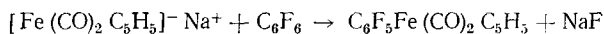
Описано множество успешных работ в области синтеза фторуглеродных металлоорганических соединений, которые были в целом обобщены совсем недавно Стоуном и Трайхелом¹. Однако со времени написания этого обзора наблюдался быстрый прогресс в изучении пентафторфенильных металлоорганических соединений, и цель этой статьи заключается в том, чтобы осветить современное состояние данного вопроса.

Важными исходными веществами для синтеза пентафторфенилметаллических соединений являются бром-, хлор- и иодпентафторбензол, пентафторбензол и гексафторбензол. Известно несколько хороших методов синтеза этих соединений²⁻⁴, и в настоящее время они фактически доступны в промышленных масштабах⁵.

Легко могут быть получены пентафторфенильные реактивы Гриньяра и литиевые производные; взаимодействие их с галогенидами металлов или металлоидов привело, ко времени написания данной статьи, к синтезу пентафторфенильных производных Zn, Hg, B, Al, Ga, In, Tl; Si, Ge, Sn, Pb; P, As, Sb и ряда переходных металлов. Некоторые соединения были получены расщеплением связи пентафторфенил — металл при действии галогенида металла⁶, например,



а также взаимодействием натриевой соли аниона переходного металла с гексафторбензолом⁷:



Учитывая широко известную восприимчивость гексафторбензола к нуклеофильной атаке, можно предположить, что этот тип реакции будет использован более широко.

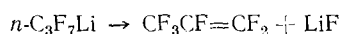
Глубокие различия в химических свойствах перфторалкильных соединений по сравнению с их углеводородными аналогами (например, $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ представляет собой белое кристаллическое растворимое в воде вещество, в то время как $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ — летучая жидкость, не смешивающаяся с водой), менее очевидны в случае пентафторфенильных производных. Однако высокая электроотрицательность пентафторфенильной группы (между значениями для брома и хлора^{8, 9}) повышает акцепторные свойства атома металла и полярность металл-углеродной связи. Последнее обстоятельство приводит к очень легкому гидролизу пентафторфенильных производных элементов главных групп^{10, 11}. Однако производные переходных металлов, по-видимому, химически более устойчивы, чем их углеводородные аналоги¹², и хотя этому может способствовать взаимодействие между орто-атомами фтора и атомом металла, связанным с углеродом, все же полагают, что такое увеличение стабильности является результатом высокой электроотрицательности пентафторфенильной группы (см. ниже).

Интересно сравнить в целом свойства пентахлорфенильных и пентафторфенильных производных, поскольку для пентахлорфенильной группы электроноакцепторная способность выше и, кроме того, должны играть большую роль стерические эффекты. Учитывая, что гексахлорбензол в тетрагидрофуране легко образует реактив Гриньяра, из которого были получены пентахлорфенилртутные соединения¹³, становится очевидным, что пентахлорфенильные производные предавались неоправданному забвению.

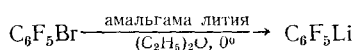
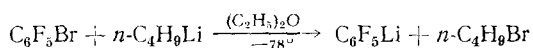
В данном обзоре систематически, в порядке периодической системы, обсуждаются соединения металлов главных групп, а затем рассматриваются пентафторфенильные производные переходных металлов и подгруппы цинка. Обзор заканчивается главой о спектроскопических данных.

II. ПЕНТАФТОРФЕНИЛЬНЫЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

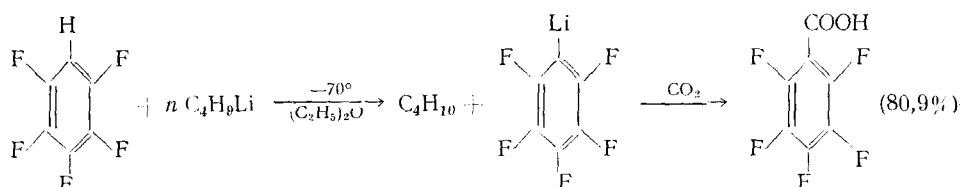
Использование перфторалкильных и перфторвинильных производных лития и реактивов Гриньяра в качестве промежуточных соединений было ограничено из-за их склонности разлагаться за счет миграции атома фтора от органической группы к металлу¹:



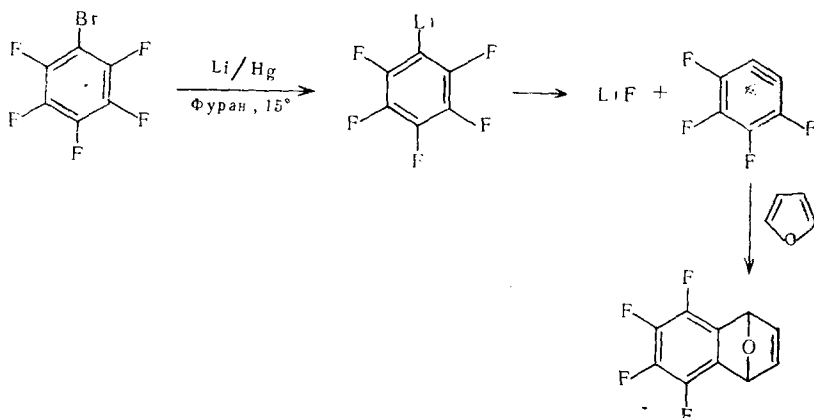
Разложение происходит со значительно бóльшим трудом в ароматическом ряду, и пентафторфениллитий является превосходным исходным веществом для синтеза других пентафторфенильных производных металлов. Получение этого реагента осуществляется или путем обмена металл — галоид¹⁴ или прямым взаимодействием бромпентафторбензола и амальгамы лития¹⁵:



Как ни странно, наиболее удобный метод получения заключается в реакции пентафторбензола и алкиллития¹⁶, странно, поскольку полифторароматические соединения чрезвычайно склонны к нуклеофильному замещению фторид-иона. Скорость металлирования сильно зависит от растворителя, так, требуется около двух часов для завершения реакции в смеси гексан — эфир, в то время как в эфире или смеси эфир — тетрагидрофуран реакция протекает за пять минут.



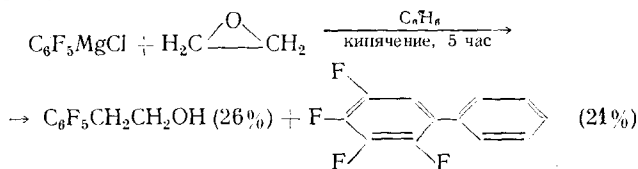
Было показано¹⁵, что пентафторфениллитий более устойчив, чем производные *o*-фтор- и *o*-бромфениллития, так как 58% реактива все еще сохраняется после 24-часового хранения при -10° . Повышенную стабильность пентафторфенильного соединения приписывают стабилизации карбаниона, благодаря электроноакцепторному воздействию пяти атомов фтора. С *N*-метилформанилидом, бензальдегидом и ртутью протекают реакции, дающие соответственно пентафторбензальдегид, α -пентафторбензиловый спирт и бис-(пентафторфенил)ртуть. Промежуточное образование тетрафторбензина (тетрафтордегидробензола) было показано реакциями с бромом и хлором и путем выделения аддукта реакции Дильса — Альдера с фураном:



Использование пентафторфениллития в углеводородном растворителе оказалось полезным для получения три(пентафторфенил)бора из треххлористого бора¹⁷ (см. ниже). Имеется сообщение¹⁴ об образовании 2-бромнафторбифенила из бромпентафторбензола и пентафторфениллития, а так как атака соединений типа $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ нуклеофильными реагентами в большинстве случаев приводит к пара-замещению, можно предположить образование во время реакции в качестве промежуточного соединения тетрафторбензина, что было подтверждено другими авторами¹⁸. 2-Бромнафторбифенил был использован для получения других производных, например, $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{F}_4\text{MgBr}$ и $(\text{C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_4)_2\text{Hg}$ ¹⁴.

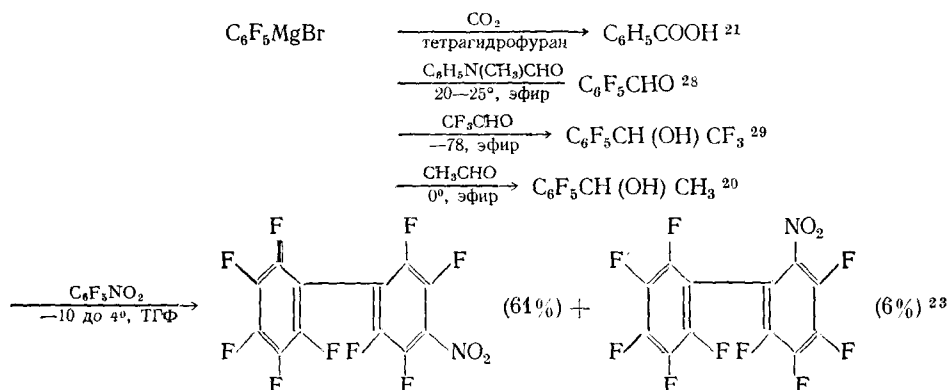
III. МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Как бромпентафторбензол, так и пентафториодбензол легко образуют реактивы Гриньяра в диэтиловом эфире^{19, 20} или тетрагидрофуране^{21, 22}, однако реакция с хлорпентафторбензолом³ требует инициирования бромистым этиленом. Бромистый пентафторфенилмагний чрезвычайно легко образуется в тетрагидрофуране даже при низкой температуре^{22, 23}, но его раствор неустойчив при повышенной температуре, и при кипячении образуются перфторполифенилены, содержащие небольшое количество брома, наряду с второстепенными продуктами, образующимися при взаимодействии с растворителем²⁴. Для разложения необходим в качестве растворителя тетрагидрофуран, поскольку эфирные растворы гораздо более стабильны, так же как и растворы в смеси тетрагидрофурана с эфиром. Влияние растворителя на реакционную способность пентафторфенильных реактивов Гриньяра обычно ясно выражено. Карбонизация протекает гораздо быстрее в тетрагидрофуране²¹, и было найдено, что бромистый пентафторфенилмагний реагирует с окисью этилена в тетрагидрофуране, образуя 2-пентафторфенилэтанол-1 с выходом 82%, в то время как в эфире реакция не идет²⁵. Хлористый пентафторфенилмагний не реагирует с окисью этилена в эфире, однако 2-пентафторфенилэтанол-1 получается с низким выходом при добавлении бензола к смеси, если же эфир заменить на бензол, получается 2,3,4,5-тетрафторбифенил²⁶.



По-видимому, 2,3,4,5-тетрафторбифенил образуется за счет вырывания водорода тетрафторбензином из бензола поскольку, когда реакцию проводят с использованием циклогексана в качестве растворителя, добавление фурана приводит к ожидаемому аддукту реакции Дильса — Альдера (продукту присоединения фурана к тетрафторбензину). Промежуточное образование тетрафторбензина предполагают, чтобы объяснить получение тетрафторбифенила при нагревании до кипения бромистого пентафторфенилмagnия в толуоле²⁷.

Помимо пентафторфенилметаллических соединений, которые получают при взаимодействии пентафторфенильных реактивов Гриньяра с галогенидами металлов, было получено много пентафторфенильных производных реакцией галогенидов пентафторфенилмagnия с органическими веществами. Ниже приводим несколько примеров.

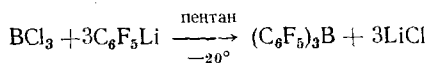


IV. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ III-B ГРУППЫ

А. Бор

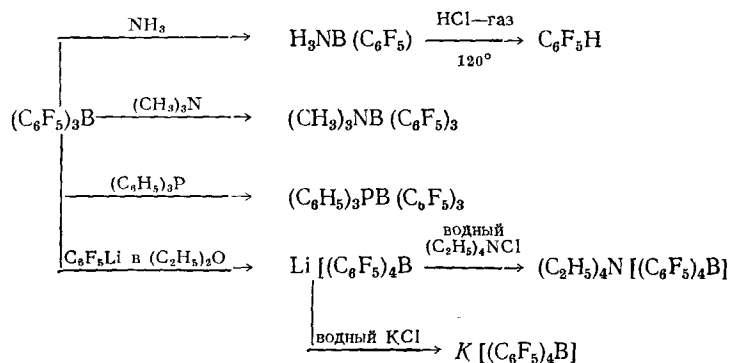
Пентафторфенильные производные трехвалентного бора представляют особый интерес, так как соответствующие фторалкилборные соединения нестабильны. Так, дифторид трифторметилбора, единственное выделенное перфторалкильное производное трехвалентного бора, очень нестабильно, и его разложение вызывает миграцию фтора от углерода к бору с образованием трехфтористого бора. Такая же нестабильность, хотя и в ослабленной форме, все же наблюдается для соответствующих перфторвинильных соединений, которые также образуют трехфтористый бор. Можно ожидать, что в пентафторфенильных производных бора возможность разложения такого вида будет уменьшена за счет π - p -взаимодействия между пентафторфенильной группой и бором и также благодаря отсутствию фтора у α -углеродного атома.

Три(пентафторфенил)бор может быть получен при взаимодействии пентафторфениллития в пентане с треххлористым бором при температуре около -20° ^{17, 30}, а его эфират — путем использования бромистого пентафторфенилмagnия в смеси эфир — толуол при -20° , причем эфир легко удаляется в вакууме или при 60° ²⁷:

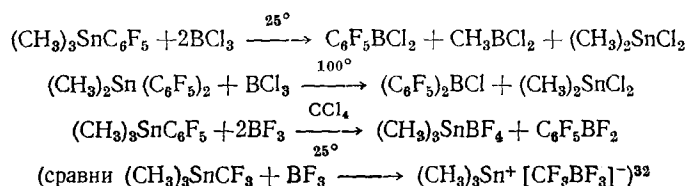


Три(пентафторфенил)бор — белое твердое вещество, мономерное в бензоле, может быть выделено с высоким выходом после нагревания до 150°

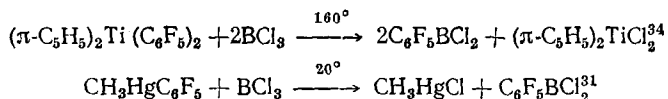
в течение короткого периода времени; оно чувствительно к действию воды, добавление которой вызывает частичное отщепление пентафторфенильных групп с образованием пентафторбензола. Сильные акцепторные свойства этого соединения по отношению к льюисовским основаниям показаны на следующей схеме:



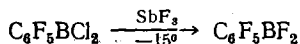
Реакция тригалогенидов бора с тетраалкильными и тетраарильными соединениями олова представляет собой хорошо известный путь синтеза соответствующих борорганических галогенидов, однако тетра(пентафторфенил)олово слишком мало активно, чтобы быть источником галогенидов пентафторфенилбора. Тем не менее, пентафторфенильная группа в соединениях метилпентафторфенилолова очень чувствительна к электрофильному отщеплению¹⁰, и этот путь приводит к получению дихлорида пентафторфенилбора, хлорида бис(пентафторфенил)бора и дифторида пентафторфенилбора^{6, 31}. Кроме того, расщепление бис(пентафторфенил)дибутилолова трехбромистым бором дает дибромид пентафторфенилбора³³:



Образование тетрафторбората триметилолова при взаимодействии триметил(пентафторфенил)олова с трехфтористым бором позволяет предположить, что в противоположность дифториду трифторметилбора дифторид пентафторфенилбора представляет собой более слабую льюисовскую кислоту, чем трехфтористый бор. Расщепление других пентафторфенилметаллических производных треххлористым бором также дает дихлорид пентафторфенилбора:

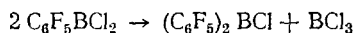


Более удобно получать дифторид пентафторфенилбора фторированием дихлорида пентафторфенилбора безводной трехфтористой сурьмой при -15° . Необходимо избегать более высокой температуры из-за образования в этих условиях пентафторфенилсурьмяных соединений³¹:



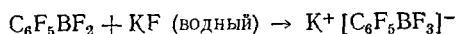
Дихлорид и дифторид пентафторфенилбора представляют собой бесцветные жидкости, которые сильно дымят на воздухе, оба они образуют белый твердый комплекс с пиридином в отношении 1:1, причем дихлорид пентафторфенилбора может быть вытеснен из соответствующего комплекса треххлористым бором при 110°, тем самым указывая на то, что дихлорид пентафторфенилбора — более слабая льюисовская кислота, чем треххлористый бор.

В виду общей нестабильности фторуглерод-борных соединений в смысле образования трехфтористого бора существовала вероятность разложения пентафторфенильных производных путем миграции фтора, находящегося в орто-положении к бору в пентафторфенильной группе с образованием тетрафторбензина. Однако, хотя дигалогениды пентафторфенилбора разлагаются с образованием тригалогенидов бора, рассматриваемая реакция представляет собой простое диспропорционирование, а не образование тетрафторбензина. Так, дихлорид пентафторфенилбора, который может быть выделен снова с высоким выходом после нескольких часов нагревания при 130°, дает хлорид бис(пентафторфенил)бора с выходом 60% после 25-часового нагревания при 220°³¹:

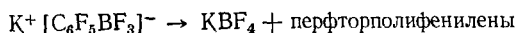


Аналогично дифторид пентафторфенилбора претерпевает при хранении в течение месяца в запаянной ампуле диспропорционирование (на глубину 40%) на трехфтористый бор и фтористый бис(пентафторфенил)бор, причем реакция ускоряется с повышением температуры. Повышенная стабильность пентафторфенилборных соединений по сравнению с перфторалкильными и перфторвинильными, обусловлена, по крайней мере частично, π - p -взаимодействием пентафторфенильной группы с бором, на что указывают данные ЯМР (см. разд. IX).

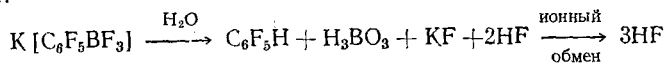
Предварительное получение солей борорганических галогенидов удобно для хранения и работы с соответствующими чувствительными к воздуху борорганическими дигалогенидами, например, очень чистый дифторид винилбора был регенерирован при нагревании соответствующего винилбората калия до 250° в вакууме³⁵. Так как дифторид пентафторфенилбора имеет тенденцию разлагаться с образованием трехфтористого бора³¹, то пентафторфенилтрифторборат калия был получен конденсацией дифторида пентафторфенилбора в водный раствор фторида калия³⁶:



Однако термическое разложение не приводит к получению борорганических дигалогенидов; вместо этого, при нагревании до 300° получают тетрафторборат калия и перфторполифенилены. Очевидно, происходит миграция фтора из ароматического ядра к бору, приводящая к весьма необычному полимеризационному процессу:

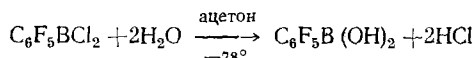


Калиевая соль умеренно растворима в воде, однако она гидролизуетсся кипящей водой, давая, после ионного обмена продуктов, три эквивалента кислоты:

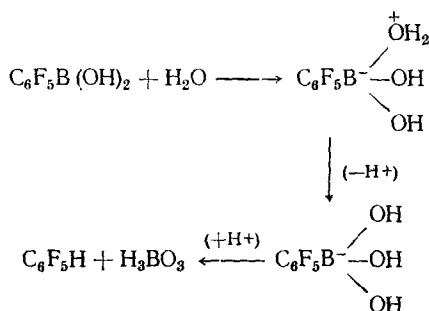


Ниже 40—50° гидролиз калиевой соли протекает медленно, и свободная кислота, по-видимому, стабильна в водном растворе при этой температуре, но она чувствительна к воде в присутствии ионообменных смол.

Гидролиз дигалогенидов пентафторфенилбора до пентафторфенилборной кислоты требует тщательного контроля, чтобы избежать конкурирующего отщепления пентафторфенильной группы, приводящего к пентафторбензолу³¹. Однако при -78° и при использовании эквивалентных количеств воды и ацетона дихлорид пентафторфенилбора был успешно гидролизован в кислоту. Это — первое сообщение о выделении перфторуглеродборной кислоты:

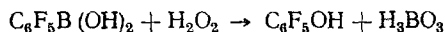


В нейтральном или щелочном растворе происходит быстрый гидролиз с образованием пентафторбензола и борной кислоты, и так как гидролиз подавляется разбавленной минеральной кислотой, можно сделать заключение, что именно анион борной кислоты особенно нестабилен:

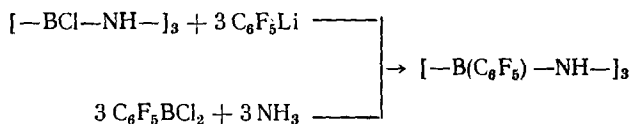


Реакции расщепления арилборных кислот, катализируемые кислотами и основаниями, являются общими, но такое легкое расщепление, подобное данному, по-видимому, не известно. Однако еще большее увеличение электрофильной природы трехвалентного бора благодаря присоединению пентафторфенильной группы, которое следует из легкости гидролиза, находится в соответствии с наблюдаемым действием пентафторфенильной группы на олово и свинец (см. ниже). Бис(пентафторфенил)борная кислота, полученная при осторожном гидролизе хлорида бис(пентафторфенил)бора, также гидролизует в нейтральном водном растворе до пентафторбензола и борной кислоты.

Пентафторфенилборная кислота может быть превращена с высоким выходом в пентафторфенол при действии 85%-ной перекиси водорода; по-видимому, также легко протекают и другие реакции расщепления:



В-Три(пентафторфенил)боразин образуется с низким выходом (5%) при обработке В-трихлорборазина как пентафторфениллитием, так и бромистым пентафторфенилмагнием (10%), кроме того боразин может быть получен пропусканием сухого аммиака в эфирный раствор дихлорида пентафторфенилбора при 0° ³⁸:

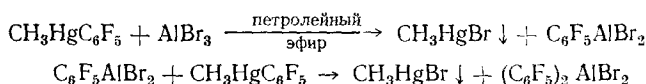


В-Три(пентафторфенил)боразин не реагирует с безводным хлористым водородом при 90° и с хлором при 110° . Однако под действием воды в

течение 5 дней при комнатной температуре пентафторфенильные группы отщепляются с образованием 40% пентафторбензола³⁷, а в результате разложения при 280° в течение нескольких дней получается пентафторбензол (50%).

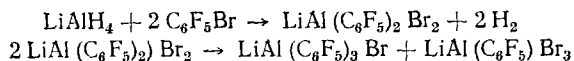
Б. Алюминий

Известно очень немного соединений, в которых фторалкильная группа связана с алюминием. Все они — производные четырехвалентного алюминия. Небольшое количество таких производных является, по-видимому, следствием присущей им нестабильности, вследствие тенденции к образованию Al—F связей. Однако дибромид пентафторфенилалюминия и бромид бис(пентафторфенил)алюминия, которые формально представляют собой производные трехвалентного алюминия, были получены путем расщепления метилпентафторфенилртути трехбромистым алюминием³⁹:



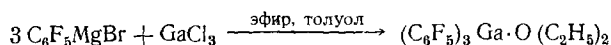
Как моно-, так и дибромид присутствуют в бензольном растворе в качестве димеров⁴⁰, и такая ассоциация, по-видимому, служит причиной их относительной устойчивости; например, дибромид пентафторфенилалюминия может быть возогнан лишь с некоторым диспропорционированием, но без образования связей алюминия с фтором. Резко противоположная ситуация имеет место в случае попыток синтеза три(пентафторфенил)алюминия²⁷. Эфират $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ легко получается через реактив Гриньяра, однако попытки получить некомплексное соединение привели к взрыву. Не привел к успеху даже классический метод нагревания диарилртути с порошком алюминия при использовании $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ ^{27, 41}.

В результате реакции литийалюминийгидрида с бромпентафторбензолом в тетрагидрофуране при -78° получается с 30%-ным выходом литий-три(пентафторфенил)бромалюминат, белое вещество, чувствительное к воздуху⁴². Это соединение может быть перекристаллизовано из кипящего циклогексана, но его возгонка в вакууме при 160° сопровождается разложением. Предположительно можно предложить следующую стехиометрию этой реакции:



В. Галлий, индий и таллий

Три(пентафторфенил)галлий получается в виде эфирата при использовании реактива Гриньяра:



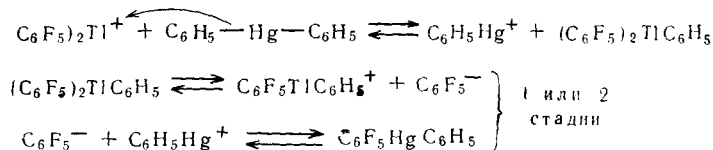
причем эфират возгоняется без отщепления эфира²⁷. Аналогично получается эфират три(пентафторфенил)индия из трихлорида, но при использовании трибромида получаемый продукт представляет собой бромид бис(пентафторфенил)индия даже в жестких условиях. Последнее соединение димерно в бензоле.

Недавно описанные три(пентафторфенил)таллий²⁷ и соединения типа $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlX}$ (X=галогид, нитрат и т. д.)^{27, 43} являются первыми появившимися в литературе фторуглеродными производными таллия.

Бромистый бис(пентафторфенил)таллий и три(пентафторфенил)таллий были получены из хлористого таллия и бромистого пентафторфенилмagnesия в эфире^{43, 44} в первом случае и в смеси эфира и углеводорода (*n*-гексан или толуол) — в последнем случае²⁷. Полагают, что это первый случай получения трехзамещенного таллийорганического соединения прямо из реактива Гриньяра²⁷. Бромистый бис(пентафторфенил)таллий, в отличие от большинства соединений типа R_2TlX , хорошо растворим в органических растворителях, и бромид был превращен в соответствующие фторид, хлорид, нитрат, ацетат, трифторацетат и сульфат⁴³. Эти соединения имеют низкую электропроводность в ацетоне, большинство из них мономерно, в то время как в бензоле хлорид и бромид димерны, по-видимому, с хлором или бромом в качестве мостиковых атомов.

Соединения $(C_6F_5)_2TlX$ ($X=Cl, Br, NO_3$ и CF_3CO_2) особенно интересны тем, что они проявляют существенные отличия от других таллийорганических соединений⁴³. С 2,2'-дипиридилом и 1,10-фенантролином они образуют комплексы типа $(C_6F_5)_2$ (бипиридил или о-фенантралин) TlX , которые, по-видимому, содержат пятикоординационный таллий. В спектрах хлоридов присутствует частота валентных колебаний $Tl-Cl$; нитратные абсорбционные полосы соответствующих нитратов показывают, что симметрия нитрата уменьшается, а спектр трифторацетата дает возможность предположить, что существует слабая, если только она вообще существует, координация трифторацетата. Эти данные в совокупности с тем, что комплексы мономерны в различных растворителях, находятся в соответствии с гипотезой о пятикоординационности, хотя пятая группа связана не сильно, особенно если это NO_3 - или CF_3COO -группы. Возрастание координационного числа свыше четырех, что обычно является пределом для соединений таллия, имеющих два органических заместителя, приписывают действию электроотрицательных пентафторфенильных групп в направлении уменьшения разницы энергий $6p, 6d_{z^2}$ уровней. Еще одна необычная особенность пентафторфенилталлиевых соединений заключается в образовании ионных комплексов $[(C_6H_5)_4N]$ или $(C_2H_5)_4N]^+[(C_6F_5)_2TlX_2]^-$ ($X=Cl$ или Br), поскольку неизвестны другие анионные комплексы таллийорганических соединений. Стабилизацию этих комплексов приписывают уменьшению разницы энергий $6s, 6p$ -уровней, которое увеличивает стабильность четырехкоординационных соединений по сравнению с двухкоординационными.

Бромистый бис(пентафторфенил)таллий реагирует с тетрафенилбор-натрием в ацетоне, с трифенилвисмутом и с дифенилртутью в эфире с образованием бромистого дифенилталлия. Так как обмен происходит в случае анионных или нейтральных, но не катионных $[(C_6H_5)_4P]^+$ фенильных металлоорганических соединений, полагают, что реакции заключаются в электрофильной атаке катионом $(C_6F_5)_2Tl^+$, например:



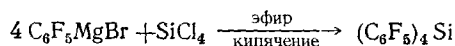
V. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV-B ГРУППЫ

Наиболее поразительное различие между фенильными и соответствующими пентафторфенильными производными этой группы заключается в большей чувствительности фторуглеродных соединений к гид-

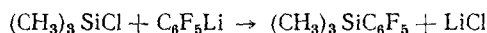
ролизу. В серии соединений $(\text{CH}_3)_3\text{MC}_6\text{F}_5$ легкость гидролиза увеличивается в ряду $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5 \approx (\text{CH}_3)_3\text{GeC}_6\text{F}_5 < (\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{F}_5 < (\text{CH}_3)_3\text{PbC}_6\text{F}_5$ ⁴⁰. Ряд, по-видимому, отражает общее направление в увеличении ионного характера металл-углеродной связи.

А. Кремний

Интерес к ароматическим фторуглеродным соединениям как базису для новых термостабильных полимеров привел к синтезу тетра(пентафторфенил)силанов в качестве модельных соединений и, таким образом, было получено одно из первых пентафторфенильных производных⁴⁵:

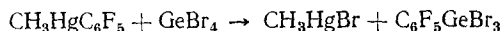


Однако тетра(пентафторфенил)силан термически менее стабилен, чем его углеводородный аналог. Попытки получить дихлорид бис(пентафторфенил)силана через реактив Гриньяра и четыреххлористый кремний (молярное соотношение 2:1) привели к тетра(пентафторфенил)силану и неидентифицированным полимерным продуктам. О получении триметилпентафторфенилсилана было сказано в кратком сообщении⁴⁶:



Б. Германий

Фторуглеродные производные германия в целом не подвергались детальному исследованию. В недавнем сообщении описано получение тетра(пентафторфенил)германия и хлористого три(пентафторфенил)германия из четыреххлористого германия и пентафторфениллития в молярном соотношении, соответственно, 1:4,5 в эфире и 1:3,5 в пентане⁴⁷. Эти соединения представляют собой белые устойчивые на воздухе твердые вещества. Тетра(пентафторфенил)германий более устойчив к действию брома, чем его углеводородный аналог, а хлористый три(пентафторфенил)германий образует гигроскопичный аддукт с пиридином. Трехбромистый пентафторфенилгерманий получают при расщеплении метилпентафторфенилртути четырехбромистым германием³⁹:

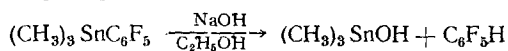


В. Олово

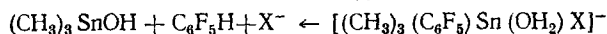
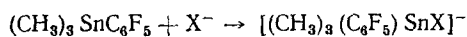
Пентафторфенильные производные олова подверглись довольно детальному исследованию, в основе этого отчасти лежит важность ароматических производных олова как промежуточных соединений при синтезе других производных, в частности производных бора. Была изучена серия производных $(\text{CH}_3)_{4-x}\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_x$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-x}\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_x$, $(x=1-4)$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-x}\text{Sn}(p\text{-толил})_x$ ($x=1$ или 2)^{8, 10}, и несколько соединений бутилпентафторфенилолова³³. Эти соединения могут быть получены из бромистого пентафторфенилмагния и соответствующего галогенида металла в диэтиловом эфире с хорошими выходами, но время реакции часто довольно велико. Для сокращения времени можно увеличить температуру реакции, используя в качестве растворителя дибутиловый эфир заменой диэтилового эфира после получения в нем реактива Гриньяра или добавляя углеводороды типа толуола или бензола³³. Время реак-

ции можно намного сократить, используя пентафторфениллитий, полученный обменом между пентафторбензолом и бутиллитием; во многих случаях этот реагент оказывается наиболее удобным⁴⁸. Присоединение трифторметильной группы к олову приводит к термической неустойчивости $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ ⁴⁹ из-за миграции атома фтора к олову, однако пентафторфенильные соединения такого типа устойчивы; например, триметилпентафторфенилолово устойчиво при 250°, и разложение происходит при 350°¹⁰. Соединения фенилпентафторфенилолова более стабильны при указанной температуре, но быстро разлагаются при 400°. Тетра-(пентафторфенил)олово не изменялось при 400° в течение двух часов и обугливалось при этой температуре за более длительный период.

Соединения пентафторфенилолова не смачиваются водой, но легко растворяются в водном этиловом спирте и могут быть выделены снова в неизменном виде. Однако, как и в случае других фторуглеродных производных олова, легко происходит нуклеофильная атака по олову с образованием пентафторбензола¹⁰. Такое легкое замещение пентафторфенильной группы, по-видимому, является результатом высокой полярности связи олово—углерод в этих соединениях:



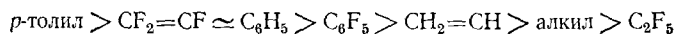
Удивительно, что гидролиз катализируется галоид-ионами. Например, добавление кристаллика фтористого калия к водно-спиртовому раствору триметилпентафторфенилолова приводит к быстрому образованию гидроокиси триметилолова и пентафторбензола. Гидролиз, катализируемый галоид-ионами, по-видимому, представляет собой общее свойство пентафторфенильных производных олова¹⁰. Так, диметил-бис-(пентафторфенил)олово дает окись диметилолова, а из тетра-(пентафторфенил)олова после непродолжительного кипячения образуется окись, содержащая пентафторфенильные группы. Гидролитическая неустойчивость, вызванная галоид-ионами, является, возможно, более общим свойством фторуглеродных производных олова¹⁰. Гидролиз, катализируемый галоид-ионами, должен требовать первоначальной координации галогенида с оловом с образованием соединения с пятикоординатным атомом олова; считают, что это приводит к возможности координации воды с последующим отщеплением пентафторбензола. Прямое нуклеофильное замещение не принимается в расчет, поскольку фтористое триметилолово не гидролизует в аналогичных условиях:



где $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}$.

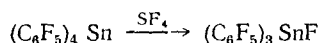
Эфирные растворы соединений пентафторфенилолова могут быть устойчивыми в контакте с водным NH_4Cl при обработке растворов после реакций Гриньяра, но добавление спирта как второго растворителя вызывает гидролиз. Были найдены количественные закономерности влияния заместителей на скорость расщепления кислотами связей арил—олово, исходя из легкости электрофильной атаки по атому углерода, связанному с оловом. После интенсивного исследования реакции хлористого водорода с несимметричными ртутьорганическими соединениями был сделан вывод о том, что скорость расщепления этих соединений является мерой электронной плотности на атоме углерода, связанном с оловом. Эта точка зрения подтверждается наблюдением, что в соединениях перфторалкилолова фенильная и алкильная группы отщепляются

под действием электрофильных реагентов раньше, чем перфторалкильные группы¹. Действие безводного хлористого водорода на соединения пентафторфенилолова приводит к предпочтительному отщеплению фенила в случае фенилпентафторфенильных производных и пентафторфенила — в случае алкилпентафторфенильных соединений¹⁰; такой же порядок отщепления был найден для ртутных производных⁵⁰. Теперь пентафторфенильная группа может быть помещена в ряд органических групп, характеризующий склонность отщепления их от атома олова под действием кислот и показывающий уменьшение электронной плотности на атоме углерода, связанном с металлом¹:

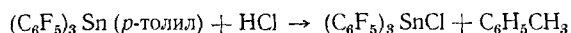


В разделе IV было указано, что расщепление соединений пентафторфенилолова действием галогенидов бора приводит к производным пентафторфенилбора.

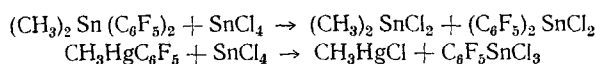
Тетра(пентафторфенил)олово гораздо менее активно, чем тетрафенилолово в реакциях с бромом и тригалогенидами бора. Пониженная активность по отношению к электрофильным реагентам является причиной отсутствия сообщений о реакциях перераспределения тетра(пентафторфенил)олова с четыреххлористым оловом, как способа синтеза галогенидов пентафторфенилолова. Однако тетра(пентафторфенил)олово реагирует с четырехфтористой серой с образованием фтористого три(пентафторфенил)олова, которое, как сообщалось, не изменяется при кипячении со спиртовым едким кали⁵¹:



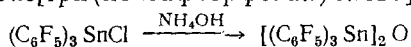
Описаны все три хлорида пентафторфенилолова. При 100° происходит специфическое отщепление *p*-толильной группы от три(пентафторфенил)-*p*-толилолова хлористым водородом, приводящее с хорошим выходом к хлористому три(пентафторфенил)олову¹⁰:



Хлористое три(пентафторфенил)олово было также получено из реактива Гриньяра и хлорного олова⁸, а дихлорид бис(пентафторфенил)олова и трихлорид пентафторфенилолова легко образуются за счет реакции расщепления пентафторфенилметаллических соединений хлорным оловом^{8, 10}:



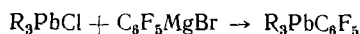
Галогениды пентафторфенилолова сходны с галогенидами пентафторфенилбора тем, что их гидролиз требует очень мягких условий, чтобы избежать конкурирующего отщепления пентафторфенильных групп. Однако обработка хлористого три(пентафторфенил)олова водным аммиаком дает окись бис[три(пентафторфенил)олова]¹⁰:



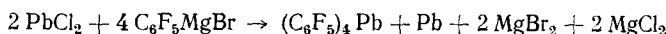
Г. Свинец

Химия соединений пентафторфенилсвинца широко не изучалась, но предварительные исследования позволяют предположить, что их свойства похожи на свойства их оловянных аналогов. Триметилпентафторфенилсвинец и пентафторфенилтрифенилсвинец могут быть получены из бромистого пентафторфенилмагния и соответствующего свинецорганического галогенида в диэтиловом эфире. Тетра(пентафторфенил)сви-

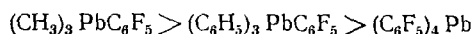
нец получается, хотя и с низким выходом, при перемешивании смеси двуххлористого свинца и эфирного раствора реактива Гриньяра в течение 24 часов ¹¹:



где $R = CH_3, C_6H_5$.



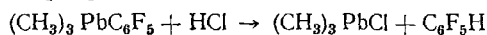
Было установлено, что относительная легкость гидролиза соединений пентафторфенилсвинца в вакууме уменьшается в следующем порядке:



Триметилпентафторфенилсвинец гидролизуеться нацело с образованием пентафторбензола (нагреванием с водой при 100° в течение 24 часов). При тех же условиях не отмечен гидролиз тетра(пентафторфенил)свинца, но гидролиз пентафторфенилтрифенилсвинца проходит при этой температуре за 14 часов на 50%, считая по выходу пентафторбензола.

Легкий гидролиз несимметричных соединений пентафторфенилсвинца, по-видимому, является результатом полярной природы связи свинец—углерод в таких соединениях.

Сухой хлористый водород количественно реагирует при комнатной температуре с триметилпентафторфенилсвинцом, давая хлористый триметилсвинец и пентафторбензол:



В тех же условиях из пентафторфенилтрифенилсвинца под действием хлористого водорода образуются бензол и пентафторбензол в приблизительно отношении 2,5 : 1. Это отношение продуктов находится в соответствии с порядком электрофильного отщепления групп от атома олова, но в случае свинца такое расщепление проходит много легче.

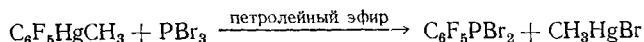
VI. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ V-Б ГРУППЫ

Фосфор, мышьяк и сурьма

По сравнению с другими фторуглеродными производными элементов V-Б группы, которые изучались детально, гораздо меньше внимания уделялось пентафторфенильным производным элементов этой группы.

Производные $(C_6F_5)_3M$ ($M = P, As$ и Sb) были получены через реактив Гриньяра ^{45, 46}, и авторы утверждают, что сурьмяные производные более чувствительны к гидролизу, чем соединения фосфора и мышьяка ⁴⁶. Введение фтора в трифенилфосфин, по-видимому, проявляется в более сильном взаимодействии между свободной электронной парой фосфора и π -электронами ароматического ядра, и, таким образом, три(пентафторфенил)фосфин более кислый, чем трифенилфосфин и не образует фосфониевых солей с иодистым метилом ⁴⁵. Три(пентафторфенил)фосфин термически более стабилен, чем трифенилфосфин, в то время как тетра(пентафторфенил)силан имеет меньшую термическую стабильность, чем тетрафенилсилан.

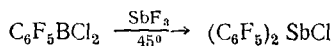
Бромиды $(C_6F_5)PBr_2$ и $(C_6F_5)_2AsBr_2$ легко получают при расщеплении метилпентафторфенилртути ³⁹, например:



Образующийся продукт трудно очистить вследствие явной растворимости бромистой метилртути в дибромиде. Хлориды $(C_6F_5)_2PCl$ и $C_6F_5PCl_2$ были получены при взаимодействии стехиометрических количеств бромистого пентафторфенилмагния и треххлористого фосфора ⁵².

Гидролиз монохлорида $(C_6F_5)_2PCl$ дает *бис*(пентафторфенил)фосфинистую кислоту, а фосфористая кислота $C_6F_5PO_2H_2$ получается аналогичным путем из дихлорида. Для моноватриевой соли последней кислоты исследованием ИК спектров доказана структура $C_6F_5PH(=O)ONa$, а не структура $C_6F_5PON(ONa)$. Реакция между $(C_6F_5)_2PCl$ и аммиаком приводит к соответствующему амиду $(C_6F_5)_2PNH_2$, а при взаимодействии монохлорфосфина и диметиламина получается $[C_6F_5N(CH_3)_2]_2PN \cdot (CH_3)_2$ за счет нуклеофильного замещения фтора в кольце.

Хлористая *бис*(пентафторфенил)сурьма образуется в том случае, если фторирование дихлорида пентафторфенилбора проводить при температуре выше 25° ³¹:

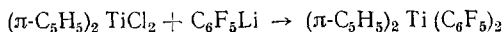


VII. ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В связи с проявляемым в настоящее время интересом к факторам, ответственным за стабилизацию σ -связи между атомами углерода и переходного металла, очень важно изучение пентафторфенильных производных переходных металлов. В обзоре Трейгела и Стоуна ¹ четко изложено современное состояние наших знаний об устойчивости связи переходный металл — углерод.

Джаффе и Доук ⁵³ полагают, что нормальные σ -связи, образованные sp^3 -орбитами углерода и соответствующими орбитами переходного металла, по своей природе неустойчивы из-за относительно низкой ионной энергии резонанса. Исходя из этого, можно предположить, что сильно электроотрицательная пентафторфенильная группа будет стремиться сместить заряд со связанного с ней переходного металла, и, следовательно, ионная энергия резонанса в случае пентафторфенильных производных переходных металлов будет больше, чем в случае их фенильных аналогов, что должно проявиться в большей стабильности пентафторфенильных производных ¹.

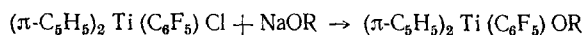
Первыми пентафторфенильными производными переходных металлов, о которых сообщалось в печати, были производные титана ^{12, 34, 54}. Обработка дихлорида *бис*(π -циклопентадиенил)титана эфирным раствором пентафторфениллития в молярном соотношении 1:2 привела с хорошим выходом к *бис*(π -циклопентадиенил)*бис*-(σ -пентафторфенил)-титану:



В процессе реакции образуется также небольшое количество хлорида $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)Cl$, содержание его в смеси быстро возрастает при соотношении реагентов 1:1 ¹². Эти производные устойчивы на воздухе в течение нескольких месяцев и не разлагаются заметным образом до их температуры плавления (выше 200°).

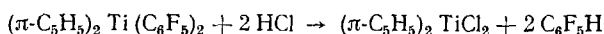
Продолжительный пиролиз *бис*(π -циклопентадиенил)-*бис*(пентафторфенил)титана в вакууме при 150° приводит к частичному разложению с образованием фторида $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)F$ [сравни, $K^+(C_6F_5BF_3)^- \rightarrow KBF_4$] ³⁶. Фторид, очевидно, образуется за счет миграции фтора от углерода к металлу, что характерно для разложения других фторуглерод-металлических соединений. Следовательно, пентафторфенилтитановые комплексы с химической точки зрения более прочны, чем их арильные аналоги. Так, *бис*(π -циклопентадиенил)*бис*(σ -фенил)титан медленно разлагается при комнатной температуре и быстро — выше 100° . Удивительно, что $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$ выдерживает продолжительное нагревание при 100° с 20%-ным водным едким натром; однако это может быть

обусловлено гетерогенностью реакционной смеси, так как в аналогичном случае триметилпентафторфенилолово инертно к водной щелочи, но быстро гидролизуеться в присутствии спирта³⁸. Соединения пентафторфенилтитана не претерпевают катализируемого галогенид-ионом гидролиза, характерного для пентафторфенилоловых производных³⁴. Необычная стабильность σ -связи между переходным металлом и углеродом в этих соединениях иллюстрируется также гидролизом $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$, который приводит к соответствующей гидроокиси, не затрагивая группы $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ti}$ ¹²:



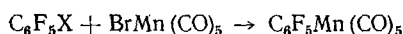
где $\text{R}=\text{H}$, C_2H_5 .

Обработка пентафторфенилтитановых производных газообразным хлористым водородом вызывает практически количественное отщепление пентафторфенильных групп с образованием пентафторбензола:



Однако только $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ получается при кипячении $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ с избытком фтористоводородной кислоты в течение 20 часов.

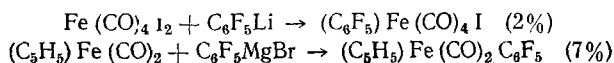
Пентакарбонил пентафторфенилмарганца был получен двумя группами исследователей взаимодействием бромистого пентакарбонила марганца с пентафторфениллитием³⁴ и бромистым пентафторфенилмагнием⁵⁴ при использовании в обоих случаях эфира в качестве растворителя:



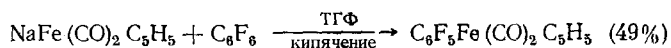
где $\text{X}=\text{Li}$, MgBr .

Повышенная химическая стабильность пентафторфенильных комплексов переходных металлов иллюстрируется далее устойчивостью пентакарбонила пентафторфенилмарганца к нагреванию при 138° в течение 72 часов, в то время как пентакарбонил фенилмарганца разлагается при 100° ³⁴.

Соединения пентафторфенилжелеза были получены с низкими выходами, несмотря на то, что был использован стандартный путь синтеза пентафторфенильных соединений, а именно, обработка соответствующих галогенидов металла пентафторфенильными реактивами Гриньяра и литиевыми производными^{34, 54}:



Лучший выход, чем при использовании традиционной методики Гриньяра, был достигнут, когда применили новый способ, заключающийся в нуклеофильном замещении фтора в гексафторбензоле и его производных анионом карбонила металла⁷:

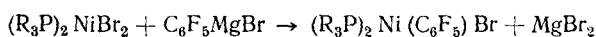


Попытки приготовить другие пентафторфенильные производные переходных металлов обработкой гексафторбензола натриевыми солями $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ или $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ в кипящем тетрагидрофуране были безуспешны. Имеется сообщение, что в противоположность результатам, полученным с анионом пентакарбонилмарганца, соединение $\text{C}_6\text{F}_5\text{Re}(\text{CO})_5$ может быть получено с выходом 15% из натриевой соли пентакарбонила Re^{1-} и гексафторбензола⁵⁵.

Анион пентакарбонилмарганца был использован, однако, в синтезе с хлористым пентафторбензоилом⁵⁶:



Описано получение нескольких комплексов пентафторфенилникеля (II) и одного соединения пентафторфенилкобальта (II), причем, как и другие пентафторфенильные производные переходных металлов, новые никелевые соединения и кобальтовые комплексы оказались достаточно термостойкими. Хотя никель в пентафторфенильных комплексах и не обладает электронной структурой криптона, эти соединения диамагнитны и должны иметь структуру плоского квадрата⁵⁷. Пентафторфенильный реактив Гриньяра быстро реагирует с эфирными растворами дибромидов *бис*(трифенилфосфин)никеля или дибромидов *бис*(триэтилфосфин)никеля с образованием продуктов, в которых один бром заменен на пентафторфенильную группу:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

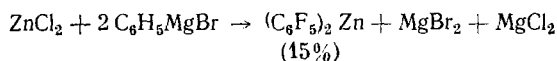
Обработка дибромидов 1,2-[*бис*(дифенилфосфино)]этанкобальта реактивом Гриньяра дает двухзамещенный продукт. Реакция между пентафторфениллитием и плоским комплексом дихлорида *бис*(триэтилфосфин)никеля приводит к двум продуктам, в которых один или оба атома хлора замещены пентафторфенильными группами⁵⁷, однако в случае тетраэдрических комплексов, дихлорида *бис*(трифенилфосфин)никеля и дихлорида бипиридилникеля, образуются только дизамещенные продукты. При обработке ацетонового раствора хлористого *бис*(триэтилфосфин)пентафторфенилникеля иодистым натрием или тиоцианатом калия происходит обменное замещение остающегося атома хлора⁵⁷.

Комплексы, в которых пентафторфенильные группы связаны σ -связью с платиной, могут быть получены обработкой дихлоридов *бис*(трет.-фосфин)платины пентафторфениллитием или бромистым пентафторфенилмагнием⁵⁸. Пентафторфенильные комплексы платины, по-видимому, в некоторых случаях гораздо более устойчивы термически, чем их фенильные аналоги, и они, подобно последним, очевидно не изменяются при продолжительном воздействии влажного воздуха. Метиллитий и метиламин не реагируют с *цис*-[(C_2H_5)₃P]₂Pt(C_6H_5)₂, которая может быть возвращена в неизменном виде из реакционной смеси. Учитывая, что гексафторбензол легко подвергается нуклеофильной атаке этих реагентов, можно сделать вывод, что должно происходить сильное стягивание электронов с атома платины, уменьшающее активность фторированного бензольного кольца в реакциях нуклеофильного замещения. Реакция с метилмеркаптидом натрия приводит к отщеплению фторуглеродных групп, а не к образованию продукта, содержащего группу $p\text{-CH}_3\text{SC}_6\text{F}_4\text{Pt}$.

VIII. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ II-B ГРУППЫ

А. Цинк

Бис(пентафторфенил)цинк получается в виде белых кристаллов из хлористого цинка и пентафторфенильного реактива Гриньяра; первоначально образуется эфират, который разлагается при перегонке в вакууме⁵⁹:

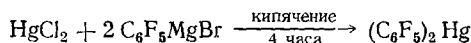


Бис(пентафторфенил)цинк легко образует координационные комплексы с различными лигандами, содержащими кислород, азот, фосфор и мышьяк; бидентатные лиганды дают комплексы с соотношением 1 : 1, а трифенилфосфин — комплекс 2 : 1.

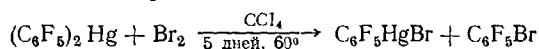
Из рассмотрения данных мессбауэровской⁸ спектроскопии и ЯМР⁹ для соединений пентафторфенилолова становится очевидным, что по величине электроотрицательности пентафторфенильная группа занимает положение между хлором и бромом. В соответствии с этим было обнаружено, что бесцветный комплекс *бис*-(пентафторфенил)цинка с 2,2'-дипиридом имеет идентичный УФ спектр с аналогичным комплексом бромистого цинка⁶⁰. Кроме того, соединения типа $R_2Zn \cdot bipy^*$ становятся менее окрашенными с увеличением электроотрицательности радикала, причем комплекс $(C_6F_5)_2Zn \cdot bipy$ бесцветный.

Б. Ртуть

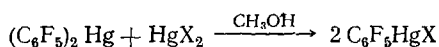
Бис(пентафторфенил)ртуть получается с хорошим выходом из пентафторфенильного реактива Гриньяра и хлорной ртути в диэтиловом эфире⁵⁰:



возможны также другие способы получения^{15, 61, 62}. Очень высока термическая и химическая устойчивость *бис*(пентафторфенил)ртути, которая не изменяется после 5-часового нагревания при 250° и даже была перекристаллизована из концентрированной серной кислоты, но все же медленно расщепляется при действии галогенов⁵⁰:

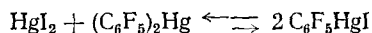


Однако при действии хлорной и бромной ртути в метаноле происходит быстрое диспропорционирование с образованием соответствующих галогенидов пентафторфенилртути:



где $X = Cl, Br$

Скорость этих реакций позволяет предположить, что все они протекают через четырехцентровое переходное состояние. В случае иодной ртути равновесие сдвинуто в сторону *бис*(пентафторфенил)ртути и иодной ртути, хотя и образуется некоторое количество продукта реакции; попытки выделить его перекристаллизацией привели только к получению исходных веществ⁶³:



Иодистая пентафторфенилртуть, по-видимому, неустойчива по аналогии с иодидами трихлор- и трифторвинилртути, которые диспропорционируются с образованием симметричного ртутного производного и иодной ртути⁶⁴. Одно из самых необычных свойств *бис*(пентафторфенил)ртути — способность образовывать комплексы с дипиридом и 1,2-[*бис*-(дифенилфосфино)]этаном, $(C_6F_5)_2Hg (bipy)$ и $(C_6F_5)_2Hg (diphos)^{**}$.

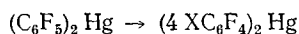
* *bipy* — 2,2'-дипиридил.

** *diphos* — 1,2-[*бис*(дифенилфосфино)]этан.

соответственно. Это первое упоминание о том, что ртуть, связанная с углеродом в нецианидном соединении, обладает достаточной электроноакцепторной способностью, чтобы образовать устойчивый нейтральный координационный комплекс.

Углеводородные алкильные и арильные производные ртути легко вступают в реакции переалкилирования (например, с Bi, Sb, Al и Cd при 200—300°), однако для бисперфторалкильных³⁹ производных ртути в аналогичных условиях переалкилирование не наблюдалось⁶⁵. В случае бис(пентафторфенил)ртути переалкилирование происходит только с серой, оловом и селеном⁴¹. Так, при нагревании бис(пентафторфенил)ртути с серой при 250° в течение семи дней в запаянной трубке образуется бис(пентафторфенил)сульфид с выходом 82%. Бис(пентафторфенил)селенид был получен в аналогичных условиях с выходом 76%, а переалкилирование с оловом привело к тетра(пентафторфенил)олову с выходом 62% после девятидневного нагревания при 260°.

Ввиду того, что пентафторфенильные производные элементов главной группы легко гидролизуются с образованием пентафторбензола, особенный интерес представляют реакции бис(пентафторфенил)ртути с нуклеофильными реагентами. При действии едкого кали в трет.-бутиловом спирте или метилата натрия в метаноле на бис(пентафторфенил)ртуть происходит нуклеофильное замещение атома фтора, находящегося в пара-положении к ртути⁶⁶. Такая ориентация подчиняется общей схеме для реакций соединений типа C₆F₅X с нуклеофильными реагентами, приводящих в большинстве случаев к пара-замещению²:

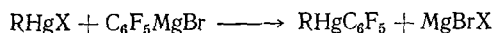


где X = OCH₃, OH.

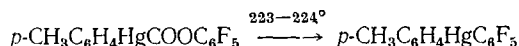
На первый взгляд может показаться странной устойчивость к гидролитическому отщеплению пентафторфенильной группы, однако отсутствие легкого разрыва ртуть-углеродных связей при действии щелочей является общим свойством⁶⁷. Реакции с другими нуклеофилами менее однозначны; так, реакция с гидразином приводит как к 4,4'-замещенному продукту, так и к выделению ртути, в то время как литийалюминий-гидрид дает пентафторбензол и ртуть:



Хлористая пентафторфенилртуть превращается в бис(пентафторфенил)ртуть при действии гидразина в соответствии с известным способом симметризации ртутьорганических галогенидов⁶⁸, а реакция с метилатом натрия в метаноле дает 4,4'-диметоксибис(тетрафторфенил)ртуть, наиболее вероятно через бис(пентафторфенил)ртуть. Два несимметричных соединения, метилпентафторфенилртуть и фенилпентафторфенилртуть были получены из бромистого пентафторфенилмагния и соответствующего ртутьорганического галогенида в диэтиловом эфире⁵⁰, кроме того, несимметричные ртутьорганические соединения образуются при декарбоксилировании ртутных солей перфторкарбоновых кислот⁶²:

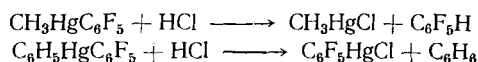


где R = CH₃, C₆F₅; X = I, Cl

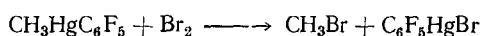


Метилпентафторфенилртуть также может быть получена из диметилртути и бис(пентафторфенил)ртути в результате обменной реакции, которая связана с присутствием примесей галогенида^{50,69}.

Пентафторфенильная группа легко отщепляется в виде пентафторбензола при действии безводного хлористого водорода на метилпентафторфенилртуть, однако в случае фенилпентафторфенилртути происходит предпочтительное отщепление фенильной группы в виде бензола⁵⁰:

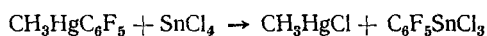
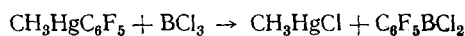


Результаты реакций расщепления находятся в соответствии с результатами, полученными для электрофильного замещения пентафторфенилоловянных соединений (см. выше). Неожиданным оказалось то, что отщепление пентафторфенильной группы не происходит при взаимодействии метилпентафторфенилртути с бромом в декане:



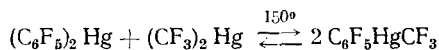
а при действии брома на фенилпентафторфенилртуть фенильная и пентафторфенильная группа отщепляются почти в одинаковой степени. Очевидно, что механизм действия брома должен отличаться от механизма действия хлористого водорода, и так как известно, что пентафторфенильная группа влияет на акцепторные свойства ртути, можно предположить, что реакции с бромом протекают через промежуточное состояние, в котором молекула брома координируется со ртутью. Факторы, оказывающие влияние на разложение таких промежуточных соединений, по-видимому, отличаются от факторов, определяющих ход электрофильной атаки хлористым водородом.

Легкое отщепление пентафторфенильной группы от метилпентафторфенилртути под действием электрофильных реагентов было использовано для синтеза пентафторфенильных производных других металлов, например^{10, 31}:

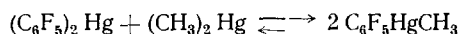


Следует использовать чистую метилпентафторфенилртуть, в противном случае может происходить диспропорционирование на диметил- и бис(пентафторфенил)ртуть за счет выпадения последней в осадок.

Методом ЯМР ¹⁹F (см. раздел X) изучали реакции обмена между бис(трифторметил)ртутью и бис(пентафторфенил)ртутью, и было установлено образование несимметричного ртутьорганического соединения, трифторметилпентафторфенилртути⁶⁹:



Было также показано, что смесь диметилртути и бис(пентафторфенил)ртути при 150° превращается за 1 час в продукт, содержащий 88% метилпентафторфенилртути и только 3% диметилртути:



Однако, если использовать растворитель, в котором бис(пентафторфенил)ртуть нерастворима, то может происходить диспропорционирование несимметричного ртутьорганического соединения⁴⁰.

Была измерена электрическая поляризация $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCH}_3$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$ ⁵⁰. Предполагают, что бис(пентафторфенил)ртуть centrosymmetricна, и следовательно, наблюдаемый момент обу-

словлен высокой атомной поляризацией. Дипольные моменты других ртутьорганических соединений, подсчитанные на этой основе, имеют величины, соответствующие предполагаемым значениям электроотрицательности пентафторфенильной группы^{8, 9}.

IX. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Инфракрасные спектры

Пентафторфенильная группа поглощает свет в ряде областей; для оловоорганических соединений полосы, соответствующие пентафторфенильной группе, находятся приблизительно при 1640, 1510, 1460, 1370, 1270, 1070, 1020, 1010, 960 и 600 см^{-1} . Однако в спектрах ряда пентафторфенильных производных различных элементов имеются характерный дублет около 1500 см^{-1} и сильная полоса около 1640 см^{-1} , которые оказались очень полезными для идентификации этих соединений¹⁰. Низкочастотная часть спектра пентафторфенилртутных соединений содержит характерные полосы, обусловленные пентафторфенильной группой, для метилпентафторфенилртути, например, они соответствуют 221 (ср.), 278 (ср.), 310 (ср.) и 358 (с) см^{-1} ⁷⁰.

В спектре пентафторфенильных производных олова имеется также сильная полоса в области 360—370 см^{-1} .

Б. Спектры ЯМР

Спектры ЯМР ^{19}F соединений типа $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ были детально исследованы рядом авторов^{71, 72}. Обычно резонансные полосы атомов фтора, находящихся в орто-, мета- и пара-положениях к заместителю X хорошо разделяются, и в большинстве случаев полоса, соответствующая пара-фтору, находится в более низкой области, чем полоса, соответствующая мета-фтору, а резонанс орто-фтора обычно наблюдается в еще более низкой области. Сдвиг в низкую область для орто-атомов фтора зависит от ряда факторов и пока не поддается объяснению. Однако можно предположить, что такой сдвиг вызван взаимодействием возбужденных низших состояний с основным состоянием молекулы и происходит под влиянием магнитного поля^{72, 73}. Такое предположение объясняет большие сдвиги, наблюдаемые для пентафторфенильных производных переходных металлов по сравнению с производными металлов главной подгруппы, а также большие сдвиги для атомов с высоким атомным номером. Энергия возбуждения должна быть наиболее низкой для переходных металлов.

Была найдена корреляция между химическими сдвигами для атомов фтора, находящихся в мета- и пара-положениях к заместителю, и плотностями π -электронов как в моно-⁷⁴, так и в полифторбензольных⁷¹ соединениях. Химические сдвиги для пара-атомов фтора являются отражением p - π -взаимодействия в случае пентафторфенильных производных бора, поскольку наблюдается различие в 10 м. д. между сдвигами для пара-атомов фтора в случае производных трех- и четырехвалентного бора³¹. Однако для серии производных пентафторфенилолова не было отмечено большого различия химических сдвигов для пара-атомов фтора, что, по-видимому, указывает на относительно слабое резонансное взаимодействие ($d\pi$ — $p\pi$ -взаимодействие) олова с пентафторфенильными группами во всех случаях, кроме галогенидов¹⁰. Резонанс пара-атомов фтора в $\text{C}_6\text{F}_5\text{SnCl}_3$ составляет 8,6 м. д. в более слабом поле по отношению к $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$, и он имеет тот же порядок,

что и разница между соответствующими сдвигами для производных трех- и четырехвалентного бора.

Особенно интересен протонный спектр $(C_6F_5)_2Sn(CH_3)_2$ (пять хорошо разрешенных и равноотстоящих пиков, соотношение интенсивностей 1:4:6:4:1), так как он характеризуется спин-спиновым взаимодействием (I_{H-F}) через пять связей, включающих атом олова; аналогичное взаимодействие через пять атомов наблюдается в протонном спектре $(CH_3)_2Sn(C_6F_5)Cl^9$.

Электроноакцепторная способность C_6F_5 -группы в соединениях типа C_6F_5Sn была приблизительно оценена измерением химического сдвига (σ) между протонами CH_3 - и CH_2 -групп в соединениях типа $(C_2H_5)_2SnX_2$ ($X=Cl, C_6F_5, Br$ и C_2H_5). $\sigma = +21,9; +17,0$ и $-23,4$ гц (при 60 Мгц) соответственно, указывая тем самым, что значение электроотрицательности C_6F_5 -группы находится между значениями электроотрицательности хлора и брома.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. I, Academic Press, 1964, стр. 143.
2. J. C. Tatlow, *Endeavour*, **22**, 89 (1963).
3. G. M. Brooke, R. D. Chambers, J. Heyes, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 729.
4. Н. Н. Ворожцов-мл., В. Е. Платонов, Г. Г. Якобсон, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1524 и цитированная литература.
5. Imperial Smelting Corporation (Sales) Limited, St. James Square, London, S. W. I.
6. R. D. Chambers, T. Chivers, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 208.
7. R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 38 (1964).
8. J. M. Holmes, R. D. Peacock, J. C. Tatlow, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 108.
9. A. G. Massey, E. W. Randall, D. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1244.
10. R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4782.
11. D. E. Fenton, A. G. Massey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 329 (1965).
12. M. A. Chaudhari, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 206 (1964).
13. F. E. Paulik, S. I. E. Green, R. E. Dessy, *Там же*, **3**, 229 (1965).
14. D. E. Fenton, A. J. Park, D. Shaw, A. G. Massey, *Там же*, **2**, 437 (1964).
15. P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3227.
16. R. J. Harper, E. J. Soloski, C. Tamborski, *J. Org. Chem.*, **29**, 2385 (1964).
17. A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 245 (1964).
18. P. L. Coe, *Lecture at the 3rd Int. Symp. on Fluorine Chemistry*, Munich, 1965.
19. W. J. Pummer, L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **63A**, 167 (1959).
20. E. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 166.
21. R. J. Harper, C. Tamborski, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1824.
22. E. J. P. Fear, J. Thrower, M. A. White, *XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, London, July 1963.
23. G. M. Brooke, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1864.
24. J. Thrower, M. A. White, *Abs. 148th Meeting, A. C. S.*, **1964**, 19K.
25. G. Fuller, D. A. Warwick, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 651.
26. N. N. Vorozhtsov, V. A. Barkhasch, N. G. Ivanova, A. K. Petrov, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3575.
27. J. L. W. Pohlman, F. E. Brinckmann, *Naturforsch.*, **20b**, 5 (1965).
28. A. K. Barbour, M. W. Buxton, P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 808.
29. J. A. Antonucci, L. A. Wall, *Soc. Plastics Engineers*, **3**, 225 (1963); [*C. A.*, **59**, 9844 (1963)].
30. A. G. Massey, A. G. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 212.
31. R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3933.
32. R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 250 (1961).
33. J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckman, G. Tesi, R. E. Donadio, *Naturforsch.*, **20b**, 1 (1965).
34. P. M. Treichel, M. A. Chaudhari, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 98 (1963).
35. S. L. Stafford, *Canad. J. Chem.*, **41**, 807 (1963).
36. R. D. Chambers, T. Chivers, D. A. Pyke, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5144.

37. A. G. Massey, A. J. Park, J. Organomet. Chem., **2**, 461 (1964).
38. R. D. Chambers, T. Chivers (неопубликованные данные).
39. R. D. Chambers, J. Cunningham, Tetrahedron Letters, **1965**, 2389.
40. R. D. Chambers, J. Cunningham (неопубликованные данные).
41. J. Burdon, P. L. Coe, M. Fulton, J. Chem. Soc., **1965**, 2094.
42. R. S. Dickson, Chem. Commun., **1965**, 68.
43. G. B. Deacon, J. H. S. Green, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., **1965**, 3411.
G. B. Deacon, R. S. Nyholm, Chem. a. Ind., **1963**, 1803.
44. D. E. Fenton, D. G. Gillies, A. G. Massey, E. W. Randall, Nature, **201**, 818 (1964).
45. L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4846 (1960).
46. M. Fild, O. Glemser, G. Christoph, Angew. Chem., **74**, 953 (1964). [Int. Edn., **3**, 801 (1964)].
47. D. E. Fenton, A. G. Massey, Chem. a. Ind., **1964**, 2100.
48. R. D. Chambers, D. A. Pyke (неопубликованные данные).
49. H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1888 (1960).
50. R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc., **1962**, 4367.
51. D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, Там же, **1965**, 2278.
52. G. Tesi, D. D. Magnelli, W. E. McQuistron, Abs. 148th Meeting, A. C. S., **1964**, 19K.
53. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196 (1953).
54. M. D. Rausch, J. Inorg. Chem., **3**, 300 (1964).
55. P. W. Jolly, F. G. A. Stone, Chem. Commun., **1965**, 85.
56. F. G. A. Stone, ссылка на неопубликованную работу, см. Pure and Appl. Chem., **10**, 37 (1965).
57. J. R. Phillips, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem., **2**, 455 (1964).
58. D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1965**, 5275.
59. J. G. Noltes, J. W. G. Van Den Hurk, J. Organomet. Chem., **1**, 377 (1964).
60. J. G. Noltes, J. W. G. Van Den Hurk, Там же, **3**, 222 (1965).
61. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, A. R. Parkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 4966.
62. J. E. Connett, A. G. Davies, G. B. Deacon, J. H. S. Green, Chem. a. Ind., **1965**, 512.
63. R. D. Chambers (неопубликованные данные).
64. D. Seyferth, R. H. Towe, Inorg. Chem., **1**, 185 (1962).
65. A. N. Stear, J. J. Lagowski, J. Chem. Soc., **1965**, 5848.
66. J. Burdon, P. L. Coe, M. Fulton, Там же, **1964**, 2673.
67. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, стр. 313.
68. G. E. Coates, A. Lauder, J. Chem. Soc., **1965**, 1857 и цитированная литература.
69. M. D. Rausch, J. Van Wazer, Inorg. Chem., **1964**, 761.
70. G. E. Coates, D. Ridley, J. Chem. Soc., **1964**, 166.
71. N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Mol. Physics, **8**, 133 (1964).
72. I. J. Lawrenson, J. Chem. Soc., **1965**, 1117.
73. A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall, Proc. Chem. Soc., **1963**, 200 и цитированная литература.
74. R. W. Taft, F. Prosser, L. Goodman, G. T. Davis, J. Chem. Phys., **38**, 380 (1963).

Дургамский университет,
Химический отдел, Англия, Дургам

и
Суссекский университет,
Химическая лаборатория,
Англия, Брайтон