

УДК 546.162+547.235

АДДУКТЫ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

A. A. Эннан и Б. М. Кац

Обзор посвящен рассмотрению состава, свойств, строения и термодинамики аддуктов тетрафторида кремния с органическими молекулами, содержащими донорные атомы азота, кислорода, фосфора или серы. Особое внимание уделено реакциям превращения аддуктов азотистых оснований во фторсодержащие соединения с ковалентной связью кремний — азот. Обсуждаются результаты, полученные различными авторами по сравнительной оценке акцепторной способности тетрафторида и остальных тетрагалогенидов кремния.

Библиография — 126 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|----------------------------|------|
| I. Введение | 1186 |
| II. Стехиометрия | 1187 |
| III. Свойства | 1192 |
| IV. Стереохимия | 1197 |
| V. Термодинамика | 1201 |

I. ВВЕДЕНИЕ

При получении простого суперфосфата в газовую fazу выделяется значительное количество фтористых соединений, главным образом в виде тетрафторида кремния,— основного потенциального источника фтора для промышленности¹. Очевидно, в этой связи интерес исследователей к различным аспектам химии тетрафторида кремния, открытого почти 200 лет назад, до сих пор нисколько не ослабел.

Среди многих аспектов химии тетрафторида кремния особое внимание уделялось изучению его комплексообразующей способности: весьма устойчивый к реакциям обмена, тетрафторид кремния легко вступает в реакции присоединения с органическими донорными молекулами (R), образуя аддукты состава $\text{SiF}_4 \cdot nR$ ($n=1$ или 2). Аддуктам тетрафторида кремния посвящено значительное количество оригинальных работ, однако в монографиях по химии кремния и фтора эти соединения либо совсем не рассматриваются, либо обсуждаются слишком кратко. Даже в обзора^{2,3} по химии комплексных соединений кремния этот вопрос освещается весьма скромно.

Настоящий обзор является первой попыткой систематизировать и обобщить имеющиеся в литературе данные по составу, свойствам и строению аддуктов тетрафторида кремния. В нем учтены практически все оригинальные работы по химии аддуктов тетрафторида кремния, опубликованные до 1 июня 1973 года. В соответствии с предложенным Коттоном и Уилкинсоном⁴ определением аддукта, мы рассматриваем твердые, выделенные в индивидуальном состоянии, соединения определенного состава, образованные тетрафторидом кремния с органическими молекулами, содержащими донорный атом азота, кислорода, фосфора или серы.

II. СТЕХИОМЕТРИЯ

При нормальных условиях тетрафторид кремния представляет собой бесцветный газ, который плавится при -90° ⁵. Электронографически установлено⁶, что газообразный тетрафторид кремния имеет симметрию правильного тетраэдра с расстоянием Si—F, равным $1,54 \pm 0,2$ Å. В основном состоянии у тетраэдрического тетрафторида кремния осуществляется электронная конфигурация $(1a)^2(1t_2)^6(2a)^2(2t_2)^6(1e)^4(3t_2)^6(t_1)^6$.

Расчеты⁷ показали, что на 3d-АО центрального атома кремния в молекуле тетрафторида кремния образуются значительные заселенности, что свидетельствует о существенном участии 3d-АО атома кремния в образовании химической связи. Несмотря на наличие электронного октета, атом кремния в молекуле способен к увеличению своего координационного числа от четырех до шести за счет использования двух из пяти вакантных 3d-орбиталей, причем отмечено⁸, что σ -связывание с участием 3d-орбиталей кремния обусловлено главным образом наличием сильно электроотрицательных групп, расположенных у этого атома. С этой точки зрения тетрафторид кремния должен быть «идеальным» галогенидом кремния для образования комплексов с донорными молекулами путем σ -связывания с расширением октета у кремния.

Простейшим соединением такого типа является аддукт $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, белый порошок, синтезированный в начале прошлого столетия⁹. Позднее¹⁰ было установлено, что при смешивании сухого SiF_4 с избытком сухого NH_3 в твердой фазе образуется только одно соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, которое сублимируется в вакууме при $60-65^{\circ}$ и не подвергается аммонолизу даже при нагревании в избытке аммиака до 300° . В отличие от тетрафторида, остальные тетрагалогениды кремния образуют с аммиаком соединения состава $\text{SiG}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)¹¹.

Алифатические амины реагируют с тетрафторидом кремния подобно аммиаку. Наиболее подробно изучены аддукты тетрафторида кремния с триметиламином (Me_3N). Сообщалось¹², что тетрафторид кремния реагирует с триметиламином с образованием твердого белого соединения состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$, давление паров которого составляет 45 мм рт. ст. при комнатной температуре и 0,1 мм рт. ст. при 78° . Существование этого соединения впоследствии подтвердил Берг⁵. Однако Уилкис и Грант¹³ нашли в системе $\text{SiF}_4 - \text{Me}_3\text{N}$ два различных соединения: $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{N}^*$, существование которых подтверждается характером изотермы давление — состав и криоскопическими измерениями. Оба синтезированных аддукта представляют собой белые кристаллические вещества, которые конгруэнтно сублимируются при атмосферном давлении и конгруэнтно плавятся при более высоких давлениях. Позднее Шнелл¹⁴ сообщил, что аддукт $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{N}$ выпадает в виде плотного белого осадка при пропускании тетрафторида кремния в раствор триметиламина в петролейном эфире. При использовании бензольного раствора триметиламина образуется соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$, хорошо растворимое в бензоле, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и сероуглероде, в то время как аддукт типа 1:2 растворяется в этих растворителях гораздо хуже.

Последующие исследования¹⁵ подтвердили выводы Шнелла, однако система $\text{SiF}_4 - \text{Me}_3\text{N}$ оказалась пока единственной, для которой существование аддуктов двух типов можно считать окончательно доказанным. Опубликованы сведения также о получении аддуктов диметиламина типа 1:2 и 2:3¹⁶, однако впоследствии результаты этой работы не под-

* Далее мы называем такие соединения аддуктами типа 1:1 и 1:2 соответственно.

твердились. Хэген и Колловэй¹¹ показали, что диметиламин образует с тетрафторидом кремния только один аддукт типа 1 : 2. Аналогичным образом реагирует с тетрафторидом кремния и метиламин, аддукт которого $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{MeNH}_2$ изучен довольно подробно^{11, 17, 18}. О получении соединений состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{Am}$ и $\text{SiF} \cdot 2\text{Am}$ (Am = моно-, ди- и триэтиламины иmono-, ди- и триэтаноламины) сказано в работе¹⁹.

Алициклические амины — пиперидин, пирролидин²⁰ и этиленимин²¹ также образуют с тетрафторидом кремния аддукты типа 1 : 2. Недавно подтверждены²² ранее известные данные о получении аддуктов типа 1 : 2 в случае аммиака, метиламина, диметиламина, trimетиламина, пирролидина и пиперидина и описаны неизвестные ранее соединения состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_x\text{R}_{3-x}$ ($x=1$; $\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$; $x=2$, $\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}$) и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NMe}_x\text{Et}_{3-x}$ ($x=0 \div 2$), полученные путем непосредственного взаимодействия реагентов в газовой либо в жидкой фазах. Основываясь на этих данных, авторы²² пришли к выводу, что в системе тетрафторид кремния — алифатический monoамин характерно образование аддуктов типа 1 : 2, а данные² о получении аддукта метиламина типа 2 : 3 объясняются гидролизом аддукта типа 1 : 2 атмосферной влагой. С этим выводом нельзя не согласиться, поскольку круг аминов, использованных Эйлеттом и др.²², а также другими исследователями^{11, 17-21}, достаточно широк, чтобы найденную закономерность можно было распространить на весь ряд алифатических аминов.

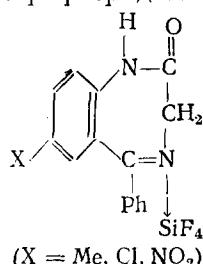
Алифатические диамины реагируют с тетрафторидом кремния как бидентатные лиганды, образуя аддукты типа 1 : 1. Так реагирует с тетрафторидом кремния этилендиамин, образуя твердый белый аддукт, который сублимируется при 225° и 0,2 мм рт. ст.²⁴. Аддукты типа 1 : 1 описаны также для пиперазина²¹ и ряда тетраметилалкендиаминов типа $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$, где $n=1, 2, 3, 4, 6^{25}$. Обращает на себя внимание тот факт, что гидразин реагирует с тетрафторидом кремния подобно monoаминам, образуя белое негигроскопическое соединение $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, которое конгруэнтно сублимируется при 100° и разрушается при нагревании выше 200°²³. Вероятно, гидразин из-за малых размеров молекулы не может занимать сразу два координационных места около атома кремния и поэтому ведет себя как монодентатный лиганд. В этой связи непонятно поведение фенилгидразина, который ведет себя как бидентатный лиганд, образуя с тетрафторидом кремния аддукт типа 1 : 1²¹. Поскольку о составе аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ имеются надежные данные²³, которые подтверждены результатами¹⁷, мы полагаем, что данные²¹ о составе аддукта фенилгидразина нуждаются в дополнительной проверке.

Переходя к рассмотрению стехиометрии аддуктов азотсодержащих гетероциклов, следует отметить, что этот вопрос вызвал больше всего разногласий. Примером может служить дискуссия о составе аддуктов тетрафторида кремния с пиридином (Ру). Еще в 1888 г. Комэй и Смит²⁶ описали белое порошкообразное соединение $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$, полученное пропусканием тетрафторида кремния через бензольный раствор пиридина, и отметили, что оно быстро разлагается. При этом выделяется пиридин и образуется соединение, близкое по составу к $2\text{SiF}_4 \cdot 3\text{Py}$. Эти наблюдения подтвердили впоследствии Ваннагат с сотр.²⁷, но не сделали окончательных выводов об индивидуальности соединения $2\text{SiF}_4 \cdot 3\text{Py}$. Таким образом, с учетом данных^{28, 29} о существовании соединения $\text{SiF}_4 \cdot \text{Py}$ в системе SiF_4 — пиридин всего было описано три типа аддуктов. В то же время большинство исследователей сообщали о существовании лишь одного аддукта типа 1 : 2³⁰⁻³³. Для устранения указанных противоречий Гуэртин и Онищук²⁰ изучили непосредственное взаимодействие обоих реагентов в газовой фазе, использовали для синтеза раствор

лиридина в эфире, а также метод тензиметрического титрования. Во всех указанных случаях они получили твердый белый продукт состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{Py}$, который конгруэнтно сублимируется в вакууме при $60-80^\circ$. Авторы²⁰ подчеркнули, что они самым тщательным образом повторили методики синтеза аддуктов типа $2:3^{20}$ и $1:1^{28, 29}$, но во всех случаях получили только одно соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$. На основании полученных данных, Гуэртин и Онищук сделали вывод, что другие авторы, сообщая о получении аддуктов типа $1:1$ и $2:3$, не учитывали потерю лиридина в результате гидролиза аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$. С этим выводом впоследствии согласились авторы²². Они исследовали систему $\text{SiF}_4 - \text{Py}$ в интервале температур от 196° до комнатной и во всех случаях получали соединение $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$, которое правится в запаянном капилляре при 189° ($170-180^\circ$ по данным²⁰). Правда, авторам²² с помощью специальных приемов удалось получить соединения и иного состава, однако все они оказались нестойкими и медленно теряли тетрафторид кремния, образуя аддукт состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$. Таким образом, по нашему мнению, вопрос о стехиометрии аддуктов в системе $\text{SiF}_4 - \text{Py}$ можно считать окончательно решенным в пользу образования только одного устойчивого соединения типа $1:2$.

Аналогичная дискуссия произошла еще в одном случае. Так, Комэй и Джэксон¹⁶ обратили внимание на то, что, хотя чистый хинолин не взаимодействует с тетрафторидом кремния, при пропускании последнего через бензольный раствор хинолина образуется игольчатый осадок состава $2\text{SiF}_4 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, который сублимируется без разложения. Эти данные опровергли Ваннагат с сотр.²⁷, указав, что хинолин не взаимодействует с тетрафторидом кремния, а описанный в работе¹⁶ аддукт является гидрофторидом хинолина, образующимся в результате гидролиза тетрафторида кремния при использовании влажного хинолина. Но и это сообщение позже опровергли Гутман с сотр.²¹, которые сообщили, что при использовании бензольного раствора хинолина образуется аддукт типа $1:2$. Впоследствии Ваннагат с сотр.³⁴ повторно исследовали систему $\text{SiF}_4 - \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ и подтвердили выводы работы²¹, указав на то, что опубликованные ими ранее результаты ошибочны. Здесь уместно упомянуть еще весьма интересное исследование Шнелла³⁵, по данным которого при взаимодействии изохинолина с тетрафторидом кремния получается аддукт типа $1:2$. Этот же автор сообщил¹⁴ о существовании аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\beta\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$, однако не привел никаких данных об условиях получения и свойствах этого соединения.

В общем случае можно полагать, что для N-содержащих гетероциклов, как и для алифатических и алициклических аминов, характерно образование аддуктов типа $1:2$. Исключение из этого общего правила составляют только 2,4-диметиллиридин и 8-оксихинолин, для которых Мьютертис²⁹ описал аддукты типа $1:1$. Вероятно, присоединения второй молекулы амина в этом случае не происходит из-за стерических препятствий. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что такие сложные многоатомные молекулы, как 1,4-бенздиазепин-2-ионы, также образуют с тетрафторидом кремния аддукты типа $1:1^{36}$.



Судя по данным ИК-спектроскопического исследования³⁶, ответственным за координацию в этих соединениях является третичный атом азота, а не амидная группа.

Как и следовало ожидать, все исследованные до настоящего времени гетероциклические диамины: 2,2'-дипиридил^{21, 37, 38}, 4,4'-дипиридил³⁹ и 1,10-фенантролин³⁰ образуют с тетрафторидом кремния аддукты типа 1 : 1. Аналогичным образом ведут себя и ароматические диамины, среди которых наиболее полно изучен аддукт *o*-фенилендиамина. Впервые соединение $\text{SiF}_4 \cdot o\text{-ФДА}$ * получили Гутман с сотр.²¹, выводы которых впоследствии подтвердили Гаррис и Руднер⁴⁰, а также авторы настоящего обзора⁴¹. Последние показали, что аддукты типа 1 : 1 образуют также *m*- и *p*-фенилендиамины. Все указанные соединения были получены пропусканием газообразного тетрафторида кремния через бензольные растворы соответствующих диаминов. В связи с этим вызывает удивление тот факт, что при обработке бензольного раствора 3,3',4,4'-тетрааминодифенила тетрафторидом кремния осадок не образуется⁴⁰, хотя в тех же условиях близкий по строению бензидин легко образует аддукт типа 1 : 1⁴².

В общем, вопросы стехиометрии аддуктов тетрафторида кремния с ароматическими диаминами не вызывают никаких разногласий, чего нельзя сказать об аддуктах ароматическихmonoаминов, хотя исторически именно эти аддукты впервые привлекли внимание исследователей. Еще в 1888 г. Комэй и Джэксон¹⁶ получили белые или слабоокрашенные соединения состава $2\text{SiF}_4 \cdot 3\text{Am}$ (Am =анилин, *p*-броманилин, *p*-хлоранилин, *p*-толуидин, *o*-толуидин, дифениламин, N,N-диметиланилин) и подробно описали их свойства. Позднее Гутман с сотр.²¹ показали, что при пропускании газообразного тетрафторида кремния через бензольные растворы *p*-хлоранилина, *p*-аминофенола, β -нафтиламина и *p*-аминобензойной кислоты при комнатной температуре во всех случаях образуются белые мелкокристаллические аддукты типа 1 : 2, но *o*-нитроанилин дает соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

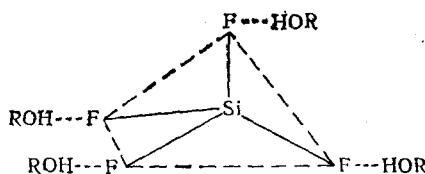
Сообщалось также, что аддукты типа 1 : 2 образуют NN-диметиланилин²⁹, *o*-аминофенол и 2-амино-4-хлортолуол⁴⁰. С другой стороны, путем пропускания тетрафторида кремния через кипящие бензольные растворы исходных аминов были получены аддукты *p*-анизидина⁴³ и α -нафтиламина⁴⁴ типа 1 : 1, а при комнатной температуре — типа 2 : 3.

К сожалению, сведения о влиянии условий получения и строения исходного амина на состав образующихся аддуктов в системе тетрафторид кремния — ароматический амин весьма ограничены, так что обобщающие выводы Эйлетта с соавт.²² представляются нам недостаточно аргументированными.

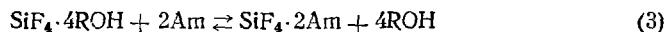
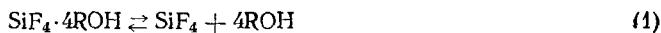
Следует отметить, что исследования^{16, 21, 29, 40, 43, 44} выполнены с использованием растворов аминов в апротонных растворителях, главным образом в бензоле, в котором тетрафторид кремния практически не растворим⁴⁵. По иному обстоит дело, если в качестве растворителей применить алифатические спирты, в которых тетрафторид кремния легко растворяется. При этом в растворе образуются комплексы состава $\text{SiF}_4 \cdot 4\text{ROH}$ ^{46, 47}, построенные за счет прочных водородных** связей⁴⁹:

* ФДА — фенилендиамин.

** Бородин с сотр.⁴⁸ исследовали систему SiF_4 — этанол методом спектроскопии ЯМР ^{19}F , но не смогли сделать определенных выводов о структуре спиртового комплекса тетрафторида кремния.



Нами установлено, что в спиртовых растворах ароматические амины (Am) реагируют с тетрафторидом кремния по схеме⁵⁰⁻⁵²:



с образованием осадка аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Am}$ (Am =анилин, *p*-аминодифторметилсульфон, *m*- и *p*-нитроанилин, *o*- и *p*-аминобензойная кислота, *m*-аминобензотрифторид, *p*-аминоазобензол, *o*-, *m*- и *p*-анизидины, *o*-, *m*- и *p*-аминофенолы, *p*-броманилин, *p*-хлоранилин, *o*-, *m*- и *p*-толуидины, *p*-фенетидин, дифениламин и *N*-этиланилин). В этом случае соотношение исходных реагентов заметным образом влияет на скорость процесса комплексообразования, что дает возможность использовать предложенную методику для исследования кинетических параметров реакции.

Увеличение стерических препятствий в случае третичных аминов: *N,N*-диметил-, *N,N*-дипропил- и *N,N*-дибутиланилина и *N,N*-диметил-*p*-толуидина приводит к тому, что эти амины не образуют с тетрафторидом кремния твердых продуктов ни в спиртовых, ни в бензольных растворах⁵². Аналогично ведет себя и *o*-аминобензтиол, хотя, как отмечалось выше, *o*-аминофенол в подобных условиях образует соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ⁴⁰.

По-видимому, единственным известным аддуктом тетрафторида кремния с амидами является соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NCHO}$, полученное пропусканием тетрафторида кремния через бензольный раствор *N,N*-диметилформамида^{53, 54}. Сообщалось также, что ацетамид поглощает около четверти моля тетрафторида кремния с образованием белого твердого продукта⁵⁵, в то время как формамид⁵⁴ и мочевина¹⁸ под действием тетрафторида кремния разлагаются даже при комнатной температуре. В отличие от амидов алифатического ряда, ароматические амиды, например хлорацетамидобензофеноны, в которых атом азота находится в сопряжении с π-электронной системой бензольного кольца, не образуют с тетрафторидом кремния никаких твердых продуктов³⁶. Стерические препятствия в этом случае не могут иметь решающего значения, поскольку хлорацетамидобензофеноны являются моделями 1,4-бендиазепин-2-онов, которые, как уже упоминалось выше, образуют с тетрафторидом кремния аддукты типа 1:1.

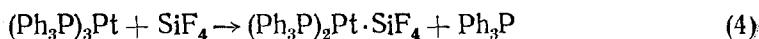
На основании результатов ранних работ^{45, 55} долгое время считалось, что тетрафторид кремния не способен к координации с молекулами, содержащими донорный атом кислорода. Мьюттертис²⁹ описал «слабые комплексы» тетрафторида кремния с ацетилацетоном и тропоном и отметил, что эти комплексы неустойчивы даже при комнатной температуре. Сообщалось также, что в определенных условиях тетрафторид кремния способствует разрыву связи C—O в молекулах α-окисей⁵⁶, однако и в этом случае аддуктов выделено не было. Лишь в последние годы установлено, что тетрафторид кремния реагирует с некоторыми кислородсодержащими донорами (окисями метилена, trimetilen, тетрагидрофураном, тетрагидропираном и диметиловым эфиrom), образуя

тврдые белые аддукты типа 1:2^{57, 58}, устойчивые только при низких температурах.

По мнению Гуэртина и Онищука⁵⁸, к соединениям, в которых атом кислорода ответственен за образование координационной связи, следует отнести также аддукты окисей пиридина, диметиламина, трифенилfosфина, трициклогексилфосфина⁵⁹, диметилсульфоксида⁶⁰, а также аддукт диметилформамида, описанный выше. Все эти соединения энергично реагируют с тетрафторидом кремния, образуя аддукты типа 1:2, которые, подобно аддукту диметилформамида, представляют собой белые мелкокристаллические вещества, нерастворимые в эфире, толуоле, бензоле и т. п. Полученные соединения гораздо устойчивее, чем аддукты алициклических эфиров. Так, аддукт диметилсульфоксида конгруэнтно сублимируется при 107—111°, а $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ разлагаются с выделением исходных реагентов при 158—161 и 167° соответственно. Вероятно, указанное различие в устойчивости объясняется увеличением донорной способности атома кислорода за счет смещения электронной плотности сопряженного с кислородом атома фосфора, серы или азота. В пользу этого объяснения свидетельствует факт отсутствия образования твердых продуктов в случае дифенилсульфоксида⁶¹, в котором указанное сопряжение должно проявляться гораздо слабее, чем в диметилсульфоксиде.

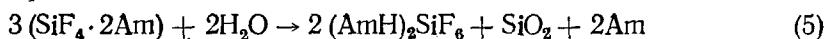
Неудачно закончилась первая попытка получения аддукта с координационной связью $\text{Si} \leftarrow \text{P}$: trimетилфосфин (Me_3P) не реагирует с тетрафторидом кремния при 25°⁶². Впоследствии Битти и Озин^{15, 63} при низких температурах получали соединения $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{P}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{P}$. Однако попытки получения аддукта трифенилфосфина не увенчались успехом даже при охлаждении реакционной смеси до —96°⁶⁴.

Наряду с аддуктами «простых» молекулярных доноров в литературе описаны также соединения тетрафторида кремния с комплексными лигандами — дицианобис(1,10-фенантролин)железом(II) (A) и дицианобис(4,7-дифенил-1,10-фенантролин)железом(II) (B) состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{A}$, $2\text{SiF}_4 \cdot \text{A}$ и $\text{SiF}_4 \cdot \text{B}$, которые представляют собой мелкокристаллические порошки, весьма чувствительные к действию влаги воздуха⁶⁵. Другим примером аддукта тетрафторида кремния с комплексным лигандом служит соединение состава $\text{SiF}_4 \cdot \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, бесцветные кристаллы которого были получены путем обработки бензольного раствора трис-(трифенилфосфин)платина⁶⁶ тетрафторидом кремния при комнатной температуре⁶⁴:



III. СВОИСТВА

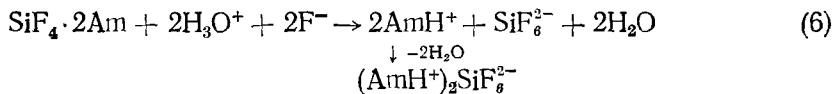
Подобно исходному тетрафториду кремния, его аддукты легко гидролизуются водой с характерным для тетрафторида кремния образованием гексафторсиликат-иона^{10, 23, 34, 35}:



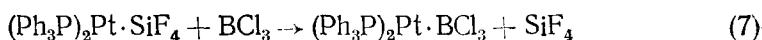
Количественные эксперименты Эйлэтта с соавт.²² показали, что гидролиз $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{MeNH}_2$ описывается уравнением первого порядка, и константы скорости при 25° равны $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $1,9 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹ соответственно. Для других аддуктов имеются только качественные данные, на основании которых авторы²² по устойчивости к гидролизу расположили исследованные аддукты типа 1:2 в следующий ряд*:

* Указано только основание.

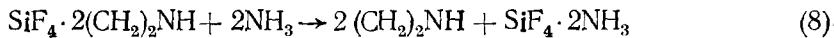
$\text{NH}_3 > \text{MeNH}_2 \sim \text{EtNH}_2 > i\text{-BuNH}_2 > \text{Me}_2\text{NH} \sim \text{Et}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N} \sim \text{EtMe}_2\text{N} \sim \sim \text{Et}_2\text{MeN} \sim \text{Et}_3\text{N}$ и $\text{Me}_3\text{N} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. При взаимодействии аддуктов с плавиковой кислотой образуются только кремнефториды соответствующих оснований, например гидразина²³ или пиридина²⁰:



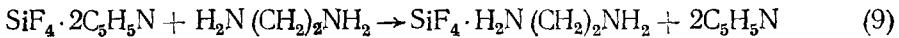
По-видимому, более сильные акцепторы электронной пары — безводный хлористый водород и трифторид бора способны количественно вытеснить тетрафторид кремния из его аддуктов, однако такие реакции описаны пока только для $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁶⁶ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ ²³. Газообразный трихлорид бора при комнатной температуре вытесняет тетрафторид кремния из его аддукта с *бис*(трифенилфосфин) платиной⁶⁷:



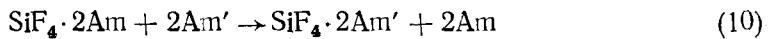
Гораздо более подробно изучены реакции замещения одного амина другим в исследованных аддуктах. Впервые о такой реакции сообщили Гутман с соавт.²¹, которые нашли, что при действии сухого аммиака аддукт $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ разлагается с выделением свободного этиленамина:



Аналогичная реакция протекает при действии свободного этилендиамина на аддукты гидразина и пиридина²⁰:

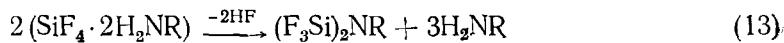
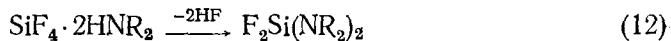
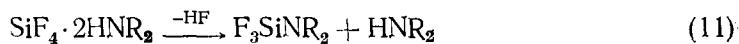


Эйлетт с соавт.²² нашли, что в случае аддуктов алифатических аминов исходные основания по относительной силе в реакциях замещения располагаются в следующий ряд: $\text{NH}_3 \gg \text{MeNH}_2 > \text{PhNH}_2 > \text{Me}_2\text{NH} > > \text{Me}_3\text{N}; \text{MeNH}_2 > \text{Et}_3\text{N}$. Аналогичная последовательность установлена и для аддуктов ароматических аминов. Замещение одного амина другим почти количественно протекает по схеме:



при действии более сильного основания на аддукт более слабого в следующем ряду: бензиламин $>$ *p*-анизидин, *p*-толуидин $>$ анилин $>$ *p*-хлоранилин, *p*-броманилин $>$ *p*-аминоазобензол $>$ *p*-аминобензойная кислота $> >$ *p*-нитроанилин, т. е. возможность протекания реакции замещения в этом случае определяется основностью исходного амина⁶⁸.

Среди других изученных реакций аддуктов тетрафторида кремния особый интерес вызывает реакция дегидрофторирования как путь превращения аддуктов в простые фторсодержащие соединения с ковалентной связью кремний — азот: F_3SiNR_2 (фторсилиамины) и $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{NR}$ (фторсилазаны). Соединения такого типа образуются в результате потери одной или двух молекул фтористого водорода при нагревании аддуктов первичных или вторичных аминов до 200° в присутствии сильных восстановителей, например LiAlH_4 , B_2H_6 , NaBH_4 , LiH , NaNH_2 , Al , Mg ⁶⁹⁻⁷¹:



При дальнейшем нагревании аддуктов первичных аминов до 300—400° в присутствии указанных восстановителей идут более глубокие превращения и образуются полимерные соединения типа $(-\text{F}_2\text{SiNR}-)_n$, цепь которых построена из чередующихся дифторсилильной и замещенной иминогруппы^{70, 71}:



Гаррис и Руднер^{40, 72, 73} нашли, что аддукты первичных аминов легко отщепляют фтористый водород при действии третичных аминов, например триметиламина, триэтиламина или дизопропилэтиламина с образованием циклосилазанов и соответствующих пентафторсиликатов:



либо аммонийных солей других фторкремниевых кислот, например с анионом $\text{Si}_2\text{F}_{11}^{3-}$:



в зависимости от строения и свойств третичного амина, использованного в данной реакции. Реакция протекает в бензольном растворе в атмосфере тетрафторида кремния при комнатной температуре, т. е. в более мягких условиях, чем аналогичные превращения аддуктов пентафторида фосфора⁷⁴ либо трифторида бора⁷⁵.

Приведенные выше уравнения (15) и (16) отражают только общую схему протекающих в процессе дегидрофторирования превращений, механизм которых практически не изучен. Можно только полагать, что дегидрофторирующими агентом в указанных реакциях являются не сами третичные амины, а их аддукты, поскольку во всех описанных в работах^{40, 72, 73} случаях, наряду с циклосилазанами, образуются не гидрофториды, а фторсиликаты соответствующих оснований. В пользу этого предположения свидетельствует также факт использования аддукта $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$ в качестве дегидрофторирующего агента при получении полифторалкилкетенов и полифторалкилсульфенов⁷⁶. Отмечено, что выделяющийся в результате дегидрофторирования фторид-ион прочно связывается с аддуктом, в результате чего процесс становится необратимым.

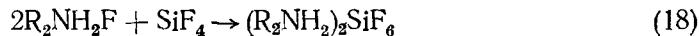
Фторсодержащие кремний-азотные соединения можно получить также непосредственным взаимодействием тетрафторида кремния с амидами щелочных металлов например, бис(триметилсилил)амидом натрия⁷⁸ или алкиламидами лития⁷⁹, причем долгое время считалось, что аминолиз связи Si—F в тетрафториде кремния происходит только в присутствии дегидрофторирующих агентов. Вместе с тем, аминолиз связи Si—F имеет место при действии первичных аминов на алкил-⁸⁰ и фенилфторсиланы^{81–83}, поэтому можно было ожидать, что подобная реакция осуществима и в случае тетрафторида кремния. В этой связи особый интерес вызывает сообщение Эйлетта с соавт.^{84*}, которые нашли, что фторсилиламины можно получить путем нагревания аддуктов некоторых алкиламинов без использования каких-либо дегидрофторирующих агентов. Нагревание рекомендуется проводить в запаянной трубке в присутствии избытка тетрафторида кремния при 100—200°. При этом из аддуктов

* Эти результаты подробно изложены в работе¹²⁶, опубликованной после подготовки настоящего обзора к печати.

вторичных аминов образуются трифтормилиамины:



а избыток SiF_4 связывается с образованием соответствующего гексафторсиликата:



Пентафторсиликаты в этой реакции практически не образуются. При нагревании аддуктов первичных аминов картина усложняется в связи с образованием продуктов, склонных к дальнейшему дегидрофторированию и диспропорционированию, причем в работе⁸⁴ отмечено, что выход соответствующего гексафтордисилазана ($\text{SiF}_3)_2\text{NR}$ зависит, главным образом от строения исходного амина. Действительно, выходы гексафтордисилазанов, полученных из аддуктов нормальных алкиламинов (табл. 1, №№ 9—12), гораздо ниже, чем в случае аддукта вторичного

ТАБЛИЦА 1

Условия получения и выходы трифтормилиаминов и гексафтордисилазанов⁸⁴

| № № п/п | Пиролизуемый аддукт | Температура, °C | Время, час. | Продукт | Выход, % |
|------------|---|--------------------|-------------|--|----------|
| 1 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ (тв) | 40 | 21,5 | Et_2NSiF_3 | 10* |
| 2 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ (ж) | 110—120 | 4,5 | Et_2NSiF_3 | 100* |
| 3 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ (г) | 175—190 | 7,5 | ... | 0 |
| 4 | $\text{SiF}_4 \cdot 2n\text{-Pr}_2\text{NH}$ (тв) | 100 | 3 | $n\text{-Pr}_2\text{NSiF}_3$ | 100* |
| 5 | $\text{SiF}_4 \cdot 2n\text{-Bu}_2\text{NH}$ (тв) | 120 | 3,5 | $n\text{-Bu}_2\text{NSiF}_3$ | 100* |
| 6 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$ (ж) | 145 | 6 | $\text{C}_4\text{H}_8\text{NSiF}_3$ | ~1* |
| 7 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (тв) | 120 | 8 | $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSiF}_3$ | следы |
| 8 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (ж) | 175—185 | 3,8 | $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSiF}_3$ | 16* |
| 9 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{EtNH}_2$ (тв) | 190—200 | 8 | ... | 0 |
| 10 | $\text{SiF}_4 \cdot 2n\text{-PrNH}_2$ (тв) | 200 | 8,2 | $n\text{-PrN}(\text{SiF}_3)_2$ | 1** |
| 11 | $\text{SiF}_4 \cdot 2n\text{-PrNH}_2$ (г) | 190—290 | 10 | ... | 0 |
| 12 | $\text{SiF}_4 \cdot 2n\text{-BuNH}_2$ (тв) | 190—200 | 8,2 | $n\text{-BuN}(\text{SiF}_3)_2$ | 2** |
| 13 | $\text{SiF}_4 \cdot 2i\text{-BuNH}_2$ (тв) | 190—200 | 8 | $i\text{-BuN}(\text{SiF}_3)_2$ | 10** |
| 14 | $\text{SiF}_4 \cdot 2i\text{-BuNH}_2$ (ж) | 220—240 | 24 | $i\text{-BuN}(\text{SiF}_3)_2$ | 25** |
| 15 | $\text{SiF}_4 \cdot 2t\text{-BuNH}_2$ (тв) | 190—200 | 8 | $t\text{-BuNHSiF}_3$ | 60*** |
| 16 | $\text{SiF}_4 \cdot 2t\text{-BuNH}_2$ (ж) | 220—240 | 24 | $t\text{-BuNHSiF}_3$ | 86*** |

* Выход рассчитан по уравнению (17); ** — по конверсии амина; *** — по уравнению (19).

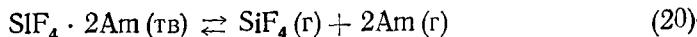
амина — изобутиламина (табл. 1, № 13, 14). В соответствии с указанной закономерностью, при нагревании аддукта трет-бутиламина с достаточно высоким выходом образуется трифтормилимин по уравнению



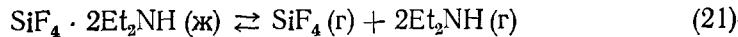
так что увеличение стерического эффекта заместителя при переходе к *t*-Ви не только повышает выход конечного продукта, но и изменяет механизм реакции.

Согласно патенту⁸⁵, особенно глубоко протекают термические превращения аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, так что в результате пиролитического разложения этого соединения осаждаются кремнийазотные пленки. С другой стороны, тензиметрические измерения²² показали, что аддукты аммиака, метиламина, диметиламина, триметиламина и пиридина при

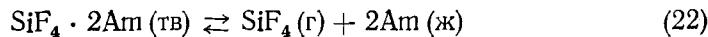
нагревании практически полностью диссоциируют на исходные реагенты:



Аддукт диэтиламина сначала плавится, а затем разлагается по схеме



Аддукты высококипящих аминов, например триэтиламина и N-метилдиэтиламина, разлагаются при нагревании по несколько иной схеме:

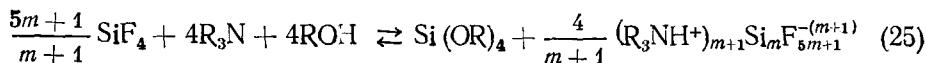


Последняя схема предложена нами ранее для описания термических превращений изомерных фенилендиаминатов тетрафторида кремния⁴¹ и затем доказана⁶⁸ для ряда аддуктов ароматических аминов состава $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Am}$ ($\text{Am}=p$ -нитроанилин, дифениламин, p -аминобензойная кислота, m -аминофенол и N-этиланилин). В этой же работе сообщалось, что аддукты анилина, p -фенетицина, p -толуидина, p -хлоранилина и p -анизидина при нагревании диссоциируют по уравнению (20). При нагревании аддукта амин переходит в газовую fazу вместе с тетрафторидом кремния и затем взаимодействует с ним, образуя при более низких температурах соответствующий аддукт, осаждающийся на менее нагретых частях возгоночной пробирки, так что в целом этот процесс напоминает возгонку. В общем, хотя термические превращения аддуктов тетрафторида кремния изучены явно недостаточно, совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод, что пути и глубина этих превращений определяются, прежде всего, строением исходного амина.

Основность и строение исходного амина являются определяющими факторами также и в реакциях аддуктов тетрафторида кремния со спиртами и фенолами. Согласно патентным данным⁸⁶, при нагревании аддукта амиака в спиртах происходит полный алкоголиз тетрафторида кремния с образованием полнозамещенного эфира ортокремниевой кислоты и гексафторсиликата аммония:



Таким путем позднее были получены эфиры n -пропилового, i -пропилового, n -бутилового, i -бутилового и амилового спиртов⁸⁷, однако приведенные в цитированном патенте данные о возможности использования в реакции (23) анилина и пиридина впоследствии не подтвердились. Как уже упоминалось выше, анилин и его замещенные в спиртовых растворах образуют аддукты типа 1 : 2⁵². Алкоголиз тетрафторида кремния не происходит и в присутствии пиридина, хотя аддукты третичных алифатических аминов реагируют со спиртами и фенолами в соответствии с уравнениями (24) или (25)⁴⁰:



При использовании триэтиламина и дизопропилэтамина реакция протекает с образованием солей пентафторкремниевой кислоты (ур. 24), а в случае триэтиламина образуются соли, содержащие не описанный ранее анион $\text{Si}_2\text{F}_{11}^{3-}$ (ур. 25).

Дегидрофторирование не является единственным способом превращения аддуктов тетрафторида кремния во фторсодержащие соединения

нения с ковалентной связью кремний — азот. В отличие от тетрафторида кремния, его аддукты реагируют с ди- и циклосилазанами, образуя соответствующие фторсилазаны. Это свойство аддуктов тетрафторида кремния впервые установили Ваннагат и Бюргер⁸⁸, которые получили *бис*(trimетилсилиламино)дифторсилазан при нагревании до 100° суспензии аддукта $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ в гексаметилдисилазане:



Аналогичным образом аддукты $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{MeNH}_2$, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ реагируют с гексаметилдисилазаном, образуя смесь фторсиламинов типа $(\text{Me}_3\text{SiNH})_n\text{SiF}_{4-n}$, где $n=1 \div 3$ ¹⁸. Особо следует отметить, что хотя пиридин и ис имеет реакционноспособных атомов водорода, его аддукт реагирует с гексаметилдисилазаном по схеме:



В этом случае основным продуктом является *бис*- (trimетилсилиламино)дифторсилан ($n=2$), а также небольшие количества trimетилсилиламино трифторсилана и *трист* (trimетилсилиламино)фторсилана ($n=3$). При нагревании до 120° аддукт аммиака реагирует и с циклосилазанами с образованием фторсилазанов типа $\text{FMeSi}(\text{NHSiMe}_2)_n\text{F}$ ($n=1, 2, 3$), среди которых был выделен Si, Si-дифторполисилазан, ($-\text{F}_2\text{SiNH}-$).

IV. СТЕРЕОХИМИЯ

Выше уже отмечалось, что монодентатные лиганды обычно образуют с тетрафторидом кремния аддукты типа 1 : 2. Можно предположить, что атом кремния переходит в состояние sp^3d^2 -гибридизации за счет принятия двух электронов от атомов — доноров (для аддуктов типа 1 : 1 подразумевается соответствующий переход в состояние sp^3d -гибридизации), т. е. кремний ведет себя подобно переходным элементам. Такое объяснение впервые предложили Пайпер и Рохов⁵⁴. Они нашли, что в ИК-спектрах аддуктов $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NCHO}$ наблюдаются очень интенсивные широкие полосы поглощения с максимумом в области 750 cm^{-1} , идентифицированные как полосы $\nu_{\text{Si}-\text{F}}$ для гексакоординированного атома кремния. К этому выводу авторы⁵⁴ пришли на основании сравнения положения полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям связей Si—F в ИК-спектрах газообразного SiF_4 и октаэдрического аниона SiF_6^{2-} . В первом случае⁸⁹ эти полосы наблюдаются при 1031 и 800 cm^{-1} , в то время как для гексафторсиликат-иона $\nu_{\text{Si}-\text{F}}$ обычно лежит⁹⁰ в области 740 cm^{-1} . Дальнейшие исследования показали, что интенсивное поглощение в области 740 cm^{-1} характерно и для других аддуктов тетрафторида кремния, на основании чего авторы^{2, 14, 17, 21, 23, 35, 60, 91} сделали вывод, что исследованные соединения имеют октаэдическое строение.

Октаэдрическая структура принята сейчас для гексакоординационных соединений тетрафторида кремния, однако вопрос о взаимном расположении лигандов в молекулах аддуктов остается пока дискуссионным. Уже из рассмотрения самой октаэдрической модели ясно, что она допускает различные стереоизомерные расположения лигандов (рис. 1).

Для решения вопроса о расположении лигандов Битти с соавт.⁹² использовали метод ИК-спектроскопии. Путем координатного анализа нормальных колебаний *цис*- и *транс*-моделей молекул аддуктов типа $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{R}$ они нашли, что ИК-спектр в случае *цис*-формы должен быть сложнее: пренебрегая возможным расщеплением полос, для *цис*-формы

следует ожидать наличия в ИК-спектре трех активных высокочастотных колебаний, в то время как для высокосимметричной *транс*-формы в этой же области должно быть активным только одно колебание.

Продолжая начатые исследования, Битти и Вэбстер³⁰ путем сравнительного анализа идентифицировали полосы поглощения в ИК-спектрах аддуктов $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ и, исходя из числа указанных полос, сделали вывод о *транс*-октаэдрическом строении обоих полученных соединений. Впоследствии аналогичным образом была определена конфигурация ряда других аддуктов, которые указаны в табл. 2.

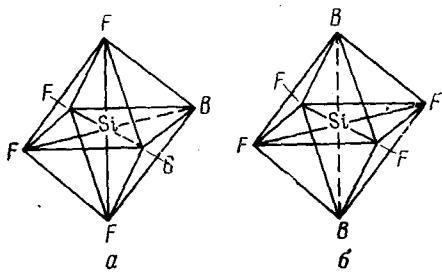


Рис. 1. Конфигурация гексакоординационных соединений тетрафторида кремния: а — *цис*-октаэдр (C_s); б — *транс*-октаэдр (C_{2v})

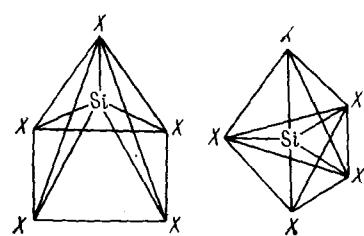


Рис. 2. Модели тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды для пятновалентного атома кремния

Сравнительный анализ приведенных в табл. 2 данных показывает, что вероятность образования *цис*- либо *транс*-конфигурации в случае гексакоординационных соединений тетрафторида кремния практически одинакова. Следует, однако, оговориться, что эти стереохимические раз-

ТАБЛИЦА 2

Результаты ИК-спектроскопического исследования конфигурации октаэдрических аддуктов типа $\text{SiF}_4 \cdot 2R$

| Соединение | Конфигурация | Ссылки на литературу | Соединение | Конфигурация | Ссылки на литературу |
|--|--------------|----------------------|--|--------------|----------------------|
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ | <i>цис</i> | 17*, 23 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}_3\text{H}_4$ | <i>цис</i> | 17, 23 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ND}_3$ | <i>цис</i> | 17 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ | <i>транс</i> | 30, 93 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{MeNH}_2$ | <i>цис</i> | 11, 17 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NCHO}$ | <i>цис</i> | 53 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NH}$ | <i>цис</i> | 11 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ | <i>транс</i> | 30 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{N}$ | <i>транс</i> | 15 | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{SO}$ | <i>транс</i> | 94 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{P}$ | <i>транс</i> | 15 | | | |

* Авторы¹⁷ исследовали также широкополосный спектр ЯМР ^{19}F этого аддукта.

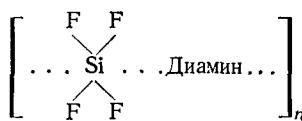
личия до сих пор не объяснены и не обоснованы. Поэтому понятно, с каким интересом была встречена попытка теоретически оценить относительную устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров аддуктов $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ и $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ путем приближенного параметрического вычисления энергий $p\pi - d\pi$ -связей с дополнительными лигандами. Рами и Хэнсен³⁵ рассмотрели две модели, в которых лиганд Py участвует двумя либо одной p -АО π -типа (кроме σ -АО, образующих σ -связи с атомом кремния), однако все же не смогли предсказать стереохимию изученных аддуктов и отметили, что выбор конфигурации может определяться другими причинами. К тому же, как справедливо отмечено^{20, 23, 93}, на основании только ИК-спектроскопических данных нельзя однозначно решить во-

прос о конфигурации исследуемого аддукта. Даже идентификация полос поглощения, отвечающих ν_{Si-F} , обычно затруднена из-за сильного поглощения лигандов и смещения частот, обусловленного вырождением колебаний^{20, 30}. Кроме того, газообразный тетрафторид кремния взаимодействует со стеклами из NaCl, в результате чего интенсивность полос в области поглощения ν_{Si-F} заметно усиливается⁹⁸. Аналогичные трудности имеют место при анализе ИК-спектров других координационных соединений такого типа⁹⁷.

До настоящего времени проведено рентгеноструктурное исследование только одного аддукта $SiF_4 \cdot 2Py$, структура которого решена с помощью трехмерного обостренного метода Паттерсона и трехмерных синтезов Фурье⁹⁸. Показано, что конфигурация этого аддукта — центросимметрическая, *транс*-октаэдрическая, которая была предложена ранее^{30, 93} на основании ИК-спектроскопических данных. Аналогичная *транс*-октаэдрическая конфигурация была доказана также для аддуктов $SiCl_4 \cdot 2Py$ ⁹⁹, $GeCl_4 \cdot 2Py$ ¹⁰⁰, $SnCl_4 \cdot 2Py$, $SnBr_4 \cdot 2Py$, $SeCl_4 \cdot 2Py$ и $TeCl_4 \cdot 2Py$ ¹⁰¹.

Что касается аддуктов диаминов, то в этом случае надежные данные имеются только для соединения тетрафторида кремния с 2,2'-дипиридилем. В спектре ЯМР ^{19}F аддукта $SiF_4 \cdot C_{10}H_8N_2$, растворенного в хлор-акetonитриле, при комнатной температуре наблюдаются два триплета равной интенсивности, что позволило авторам³⁷ сделать вывод о *цис*-конфигурации исследованного соединения. Несколько позднее справедливость этого вывода была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа, который показал, что молекулы аддукта $SiF_4 \cdot C_{10}H_8N_2$ являются мономерными с *цис*-расположением атомов азота дипиридила. Расстояния Si—N составляют 1,982 и 1,972 Å, а расстояния Si—F в случае аксиальных атомов фтора на 0,025 Å больше, чем для экваториальных. Аналогичную структуру имеют аддукты 2,2'-дипиридила с тетрафторидами германия и олова³⁸.

Судя по данным ИК-спектроскопии, *цис*-конфигурацию имеют также аддукты тетрафторида кремния с 1,10-фенантролином³⁰ и этилендиамином²³. В качестве дополнительного довода в пользу *цис*-конфигурации Эггервэл и Онищук²³ отметили, что молекула этилендиамина слишком мала, чтобы занимать два координационных места в *транс*-конфигурации. Ранее Гутман с соавт.²¹ приписали аддуктам диаминов типа 1:1 «полимерную» структуру типа:



Эти авторы также исходили из октаэдрической конфигурации атома кремния, однако никаких дополнительных соображений в пользу указанной структуры они не привели. Позднее такая структура была предложена для изомерных фенилендиаминатов тетрафторида кремния на основании сравнения термической устойчивости этих аддуктов⁴¹. Очевидно, вопрос о характере координации аддуктов первичных диаминов можно было бы успешно решить с помощью ИК-спектроскопии, однако такое исследование до сих пор, к сожалению, не было выполнено.

Гораздо меньше в литературе сведений о структуре аддуктов типа 1:1, образованных тетрафторидом кремния с монодентатными лигандами. Как отмечено выше, атому кремния в таких соединениях приписана sp^2d -гибридизация за счет участия одной из его вакантных

3d-орбиталей. Линнет и Меллиш¹⁰² показали, что наиболее вероятным расположением электронов с одинаковыми спинами в конфигурации $sp^3d_{z^2}$ являются углы тригональной бипирамиды. Наиболее вероятным расположением для конфигурации $sp^3d_{x^2-y^2}$ является тетрагональная пирамида, в которой четыре электрона, лежащие в основании, не копланарны с центральным ядром, а составляют с ним и с электроном, расположенным в вершине, угол приблизительно 105°. Модели тригональной бипирамиды (D_{3h}) и тетрагональной пирамиды (C_{4v}) для молекулы типа SiX_5 показаны на рис. 2.

Таким образом, в соответствии с предсказаниями теории, пентакоординационные соединения тетрафторида кремния типа $\text{SiF}_4 \cdot R$ могут существовать в виде четырех геометрических изомеров, которые отвечают симметрии точечных групп C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} или C_s . Согласно¹⁰³, число нормальных колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах указанных конфигураций, будет различно, так что эти конфигурации можно различить по спектру комбинационного рассеяния (КР) и по ИК-спектру (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Валентные колебания Si—F для пентакоординационных соединений тетрафторида кремния

| Связь | Симметрия | | | |
|-----------------------|----------------|-----------|-------------------|-------------|
| | C_{2v} | C_{3v} | C_{4v} | C_s |
| Si — F _{акс} | $A_1 + B_{1a}$ | A_1 | ... | A' |
| Si — F _{вкз} | $A_1 + B_2$ | $A_1 + E$ | $A_1 + B_1^* + E$ | $2A' + A''$ |

* Колебание активно только в КР-спектре, остальные колебания активны в ИК- и КР-спектрах.

Для идентификации полос поглощения $\nu_{\text{Si}-\text{F}}$ в ИК-спектрах соединений с различным координационным числом атома кремния предложено⁶⁴ использовать данные, приведенные в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Зависимость частоты $\nu_{\text{Si}-\text{F}}$ от координационного числа атома кремния

| Соединение | Коорд. число | $\nu_{\text{Si}-\text{F}} \text{ см}^{-1}$ | | Ссылки на литературу |
|--|--------------|--|----------|----------------------|
| | | Антисим. | Симметр. | |
| SiF_4 | 4 | 1030 | ... | 89 |
| PhSiF_3 | 4 | 862 | 970 | 104 |
| SiF_5^- | 5 | 785 | 874 | 105 |
| $\text{SiF}_4 \cdot \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ | 5 | 780 | 875 | 64 |
| SiF_6^{2-} | 6 | 740 | ... | 90 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ | 6 | 725 | ... | 23 |

Исходя из этих представлений, Битти и Озин¹⁵ исследовали ИК-спектры аддуктов $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$ и $\text{SiF}_4 \cdot \text{Me}_3\text{P}$ в области валентных колебаний Si—F. Они нашли, что, судя по числу полос поглощения, отвечающих $\nu_{\text{Si}-\text{F}}$, изученным аддуктам можно приписать структуру тригональ-

ной бипирамиды (C_3v), однако сами авторы отметили недостаточную обоснованность этого вывода. Следует отметить, что структура тригональной бипирамиды доказана для пентакоординационных соединений $\text{GeCl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ ¹⁰⁶ и $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SiH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ¹⁰⁷. Такая структура предложена также для $\text{SiF}_4 \cdot \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ⁶⁴.

V. ТЕРМОДИНАМИКА

Основные термодинамические параметры реакции диссоциации аддуктов по уравнению (20) определялись рядом авторов по данным тензиметрических^{10, 13, 22, 25, 108} и калориметрических^{32, 109–111} измерений (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

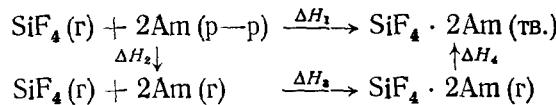
Основные термодинамические параметры реакции диссоциации
 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Am} (\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{SiF}_4 (\text{г.}) + 2\text{Am} (\text{г.})$

| Аддукты | ΔH° , ккал/моль | ΔG_{298}° , ккал/моль | ΔS_{298}° , ккал/моль $^\circ\text{К}$ | Ссылки на литературу |
|--|--|---------------------------------------|--|-------------------------|
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (тв.) | $52,7 \pm 1,9$ $54,6$ | $19,7 \pm 2,3$ $20,2$ | 111 ± 13 — | 22 10, 112 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{MeNH}_2$ (тв.) | $58,1 \pm 1,9$ | $20,5 \pm 2,5$ | 126 ± 13 | 22 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NH}$ (тв.) | $55,2 \pm 0,7$ $54,8 \pm 1,0$ | $15,8 \pm 0,9$ — | 132 ± 5 — | 22 25 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ (тв.) | $53,2 \pm 1,7$ | $10,3 \pm 2,2$ | 144 ± 11 | 22 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ (ж) | $10,7 \pm 0,9^*$ | $5,3 \pm 1,3$ | 18 ± 6 | 22 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (тв.) | $51,1 \pm 0,7$ $53,1 \pm 0,3$ $37,1 \pm 0,3$ | $16,4 \pm 0,9$ — — | 117 ± 5 — — | 22 110 111 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{N}$ (тв.) | $40,5 \pm 0,4$ $41,5$ | $6,1 \pm 0,6$ — | 116 ± 3 — | 22 13 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NMe}$ (тв.) | $8,6 \pm 0,3^{**}$ $23,0 \pm 0,5$ | $0,3 \pm 0,5$ $-2,0 \pm 1,0$ | 28 ± 2 84 ± 5 | 22 |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Et}_3\text{N}$ (тв.) | $12,5 \pm 0,5^{**}$ $27,5 \pm 0,5$ | $-2,0 \pm 0,4$ $1,6 \pm 1,0$ | 49 ± 2 105 ± 5 | 22 |

* По уравнению (21).

** По уравнению (22).

Вэндриш и Онищук¹¹⁰ отметили, что следует рассматривать следующий термодинамический цикл:



Отсюда

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 - \Delta H_4 \quad (28)$$

где ΔH_1 — энтальпия образования твердого аддукта, ΔH_2 — энтальпия десольватации лиганда, ΔH_4 — энергия кристаллической решетки, которая обусловлена диполь-дипольным взаимодействием и внутримолекулярными водородными связями, в то время как ΔH_3 — энтальпия образования аддукта в газовой фазе определяется энергией донорно-акцепторной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ и межмолекулярных водородных связей, если последние существуют.

Учитывая, что исследованные аддукты полностью диссоциируют в газовой фазе, Эйлетт с соавт.²² сделали вывод, что $\Delta H_3 \ll \Delta H_4$ и что величина ΔH_4 определяется энергией водородных связей, существование которых в аддуктах аммиака, гидразина¹⁷, метиламина²² и первичных ароматических аминов⁹¹ установлено с помощью ИК-спектроскопии. Этот вывод хорошо согласуется с тем фактом, что величины ΔH° для твердых аддуктов аммиака, первичных и вторичных аминов мало отличаются друг от друга, но заметно выше, чем в случае третичных аминов (см. табл. 5), хотя пиридин по своим донорным свойствам приближается к первичным аминам. Такое аномальное поведение пиридина легко объяснить, исходя из представлений Малликена¹¹⁴, что молекула пиридина может функционировать не только как π -донор, но и как π -донор, хотя донорно-акцепторная связь в аддукте осуществляется через атом азота.

К сожалению, до сих пор нет методов непосредственного измерения величины ΔH_4 , поэтому обычно принимают, что она мало изменяется в ряду аддуктов с одинаковой структурой и близкой молекулярной массой¹¹⁵. Исходя из этих представлений и учитывая результаты более ранних работ^{32, 109, 111}, Вэндиши и Онищук¹¹⁰ оценили относительный порядок акцепторной силы ряда изученных тетрагалогенидов кремния и германия по отношению к пиридину и изохинолину. Они нашли, что, как и в случае с trimетиламином¹⁰⁸, $\text{GeF}_4 > \text{SiF}_4$, однако не смогли сделать никаких выводов об изменении акцепторной способности в ряду тетрагалогенидов кремния.

Ввиду принципиальной важности обсуждаемой проблемы не лишне особо остановиться на вопросе о достоверности данных. Недавно Гурьянова и др.¹¹⁶ критически рассмотрели описанные в литературе методы определения энталпии образования донорно-акцепторных соединений в газовой фазе $\Delta H^\circ_{\text{газ}}$ из экспериментально определенного теплового эффекта с помощью термодинамического цикла. Они отметили, что предположение о близости значений энергии кристаллической решетки не всегда правомерно, поскольку разница энталпий сублимации в ряду близких соединений может быть существенной и по величине сопоставимой с $\Delta H^\circ_{\text{газ}}$ этих соединений¹¹⁷. Поэтому использовать теплоты образования твердых аддуктов в качестве меры их относительной прочности, как это делается в работах^{109–111, 113, 118}, следует весьма осторожно.

Еще более дискуссионной, на наш взгляд, является попытка Хэнсена и Зархольца¹¹⁹ оценить относительный порядок акцепторной способности тетрагалогенидов кремния по отношению к пиридину на основании величин сдвига полосы $\pi - \pi^*$ -перехода в УФ-спектрах свободного и координированного пиридина. Эти авторы измерили УФ-спектры поглощения для взвесей многих аддуктов в нуйоле и нашли, что по акцепторной способности исследованные галогениды можно расположить в следующий ряд: $\text{SiF}_4 \approx \text{BF}_3 < \text{SiHCl}_3 < \text{GeCl}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiBr}_4$. Позднее на основании аналогичных измерений авторы³⁹ сообщили, что акцепторная способность по отношению к 4,4'-дипиридилю убывает в ряду: $\text{BF}_3 < \text{SiF}_4 < \text{SiBr}_4$. Следует отметить, что данные¹¹⁹ хорошо совпадают с выводами Ваннагата с сотр.¹¹¹, однако противоречат результатам более поздних термохимических измерений Вэндиши и Онищука¹¹⁰. Последние авторы отметили также, что до сих пор не установлена связь между сдвигами в УФ-спектрах, эффектом π -связывания и энталпиями диссоциации аддуктов типа $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{Py}$, образованных в основном за счет σ -связей, так что выводы^{39, 119} нуждаются в дополнительном подтверждении.

Как отмечено выше, аддукты тетрафторида кремния с азотными донорами гораздо прочнее, чем с кислородными (ср. данные табл. 5 и 6).

К сожалению, и в этом случае величины энергии кристаллической решетки неизвестны, а разница в величинах энталпий диссоциации слишком мала, чтобы сделать окончательные выводы об относительном порядке донорной способности изученных эфиров. Наиболее устойчивое из перечисленных соединений $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_3\text{O}$ не разлагается вплоть до $13,6^\circ$, в то время как остальные аддукты существуют только при отрицательных температурах.

ТАБЛИЦА 6

Теплоты диссоциации аддуктов по реакции
 $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{ эфир (тв)} \rightleftharpoons \text{SiF}_4(\text{г}) + 2 \text{ эфир (г)}$ ⁵⁸

| Аддукт | $\Delta H^\circ, \text{ ккал/моль}$ | Аддукт | $\Delta H^\circ, \text{ ккал/моль}$ |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ | $10,7 \pm 0,2$ | $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_5\text{O}$ | $10,9 \pm 0,3$ |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_3\text{O}$ | $13,6 \pm 0,1$ | $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ | $9,0 \pm 0,1$ |
| $\text{SiF}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_4\text{O}$ | $11,7 \pm 0,1$ | | |

Следует отметить, что BF_3 и GeF_4 образуют с эфирами более устойчивые аддукты, чем тетрафторид кремния. Так, соединения $\text{GeF}_4 \cdot 2\text{R}$ (R — диметиловый эфир, тетрагидропиран, тетрагидрофуран) остаются твердыми при 25° , хотя в случае окиси этилена аддукт разлагается при температурах выше -78° ⁵⁷. Соединения BF_3 с Me_2O , $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ и $(\text{CH}_2)_5\text{O}$ при 25° — устойчивые жидкости, причем первые два перегоняются без разложения¹²⁰. Особенно наглядно различие в акцепторной способности указанных фторидов проявляется по отношению к 1,4-диоксану. Хотя тетрафторид кремния не реагирует с последним даже при -94° , GeF_4 образует с ним аддукт типа 1:1, сублимирующийся при 125° , а BF_3 образует аддукты типа 1:1 и 1:2, первый из которых при 25° представляет собой белый порошок, а второй — бесцветную жидкость⁵⁸. На основании сравнения поведения SiF_4 и GeF_4 по отношению к кислородным донорам Эggerвэл и Онишук¹²¹ сделали вывод, что тетрафторид германия является более сильным акцептором электронов, чем тетрафторид кремния. Это объясняется уменьшением $p\pi - d\pi$ -связывания при переходе от тетрафторида кремния к тетрафториду германия.

Интересные выводы об изменении акцепторной способности в ряду тетрагалогенидов кремния были сделаны на основании измерений давления паров аддуктов SiF_4 , SiCl_4 и SiBr_4 с триметиламином и триметилфосфином. Полагая, что из двух аддуктов, близких по строению и молекулярному весу, термодинамически более устойчивый имеет меньшее давление диссоциации, Битти и Озин⁶³ получили следующие ряды: $\text{SiF}_4 \ll \text{SiCl}_4$, SiBr_4 по отношению к триметилфосфину, $\text{SiF}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiBr}_4$ по отношению к триметиламину и $\text{Me}_3\text{P} \gg \text{Me}_3\text{N}$ по отношению к SiCl_4 и SiBr_4 . Авторы⁶³ рассмотрели влияние стерических факторов, возможность образования связей без участия d -орбиталей и различие в энергиях перестройки тетрафторида и других тетрагалогенидов кремния, однако они так и не смогли выяснить, какой из этих факторов определяет относительную акцепторную способность по отношению к каждому из указанных лигандов.

Как известно, кремний является типичным элементом класса «жестких» кислот, для которых $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$. Вместе с тем, «жесткость» кислоты является функцией степени окисления центрального

атома и в равной мере зависит от природы связанных с этим атомом групп¹²². Очевидно, описанный выше аномальный порядок изменения устойчивости аддуктов тетрагалоидсиланов определяется различной акцепторной способностью атома кремния в молекулах тетрафторида кремния и других тетрагалоидсиланов (SiCl_4 и SiBr_4), что делает изучение акцепторной способности тетрафторида кремния особенно интересным.

* * *

Как видно из обзора, в настоящее время отдельные аспекты химии аддуктов тетрафторида кремния изучены довольно подробно. Сюда следует отнести прежде всего вопросы стехиометрии и термических превращений аддуктов с азотсодержащими донорами. Менее изучено взаимодействие тетрафторида кремния с кислородными донорами, хотя в литературе имеются сведения о высокой каталитической активности тетрафторида кремния в реакциях этерификации карбоновых кислот⁵⁵, ¹²³, ¹²⁴ и полимеризации α -окисей⁵⁶, ¹²⁵. Мало данных о реакциях тетрафторида кремния с другими донорами, например, фосфор- и серусодержащими, а также комплексными лигандами, что затрудняет сравнительную оценку акцепторной способности тетрафторида и других тетрагалогенидов кремния. Особенно ощущается в этой связи отсутствие термодинамических величин, характеризующих непосредственно прочность координационной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, $\text{Si} \leftarrow \text{P}$ и др., что делает пока невозможной какую-либо количественную оценку акцепторной способности тетрафторида кремния. В целом, наряду с термодинамическими исследованиями, особенно интересным на настоящем этапе нам представляется исследование структуры аддуктов моно- и диаминов типа 1 : 1, а также реакций аддуктов с получением фторсодержащих кремний-азотных соединений, которые зачастую обладают повышенной термической и гидролитической устойчивостью⁷², ⁸⁸.

ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Волькович, Содержание докладов III Всес. симп. по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972, стр. 3.
- I. R. Beattie, Quart. Rev. Chem. Soc., 17, 382 (1964).
- Н. М. Аллатова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, 5, 332 (1964).
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969, часть 1, стр. 149.
- А. Б. Берг, в сб. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, ИЛ, М., 1953, т. 1, стр. 96.
- E. A. V. Ebsworth, J. R. Hall, M. J. Mackillop, D. C. McKean, N. Sheppard, L. A. Woodward, Spectrochim. acta, 13, 202 (1958).
- Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 11, 323 (1970).
- Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 25.
- J. L. Gay-Lussac, L. J. Thenard, Mem. d'Academie, 2, 317 (1809).
- D. B. Miller, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., 77, 4998 (1955).
- A. P. Hagen, B. W. Callaway, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 487 (1972).
- N. Miller, Nature, 158, 950 (1946).
- C. J. Wilkins, D. K. Grant, J. Chem. Soc., 1953, 927.
- E. Schnell, Monatsh. Chem., 93, 1136 (1962).
- I. R. Beattie, G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), 1970, 370.
- A. M. Comey, C. L. Jackson, Amer. Chem. J., 10, 165 (1888).
- H. Bürger, W. Sawoduy, F. Höfler, Monatsh. Chem., 96, 1437 (1965).
- U. Wannagat, F. Höfler, H. Bürger, Там же, 99, 1186 (1968).
- Л. А. Гаврилова, А. А. Эннан, А. И. Ганш, см.¹, стр. 172.
- J. P. Guertin, M. Onyschuk, Canad. J. Chem., 47, 1275 (1969).
- V. Gutmann, P. Heilmayer, K. Utvary, Monatsh. Chem., 92, 322 (1961).
- B. J. Aylett, I. A. Ellis, C. J. Porritt, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 1953.
- R. C. Aggarwal, M. Onyschuk, Canad. J. Chem., 41, 876 (1963).

24. W. C. Schumb, P. E. Cook, J. Am. Chem. Soc., 75, 5133 (1953).
25. G. Strathdee, Ph. D. Thesis, McGill University, 1967.
26. A. M. Comey, F. W. Smith, Amer. Chem. J., 10, 294 (1888).
27. U. Wannagat, R. Schwarz, Ztschr. anorg. allg. Chem., 277, 73 (1954).
28. J. Goubeau, H. Grosse-Ruyken, Там же, 264, 230 (1951).
29. E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., 82, 1082 (1960).
30. I. R. Beattie, M. Webster, J. Chem. Soc., 1965, 3672.
31. H. J. Campbell-Fergusson, E. A. V. Ebsworth, Там же, (A), 1966, 1508.
32. J. M. Miller, M. Onyszchuk, Proc. Chem. Soc., 1964, 290.
33. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesh, Monatsh. Chem., 98, 1423 (1967).
34. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesh, Там же, 98, 1407 (1967).
35. E. Schnell, Там же, 93, 65 (1962).
36. С. А. Андронати, А. В. Богатский, Ю. И. Вихляев, З. И. Жилина, Б. М. Кац, Т. А. Клыгуль, В. Н. Худякова, Т. К. Чумаченко, А. А. Эннан, ЖОХ, 40, 1881 (1970).
37. A. D. Adley, D. F. R. Gilson, M. Onyszchuk, Chem. Commun., 1968, 813.
38. A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser, M. Onyszchuk, Inorg. Chem., 11, 1402 (1972).
39. K. Hensen, F. K. Fleischmann, Naturforsch., 25a, 790 (1970).
40. J. J. Harris, B. Rudner, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 75 (1972).
41. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Ж. неорг. химии, 15, 2161 (1970).
42. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Ю. Н. Анисимов, Е. И. Юрцева, Там же, 14, 3172 (1969).
43. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Л. А. Гаврилова, А. Н. Софронков, А. Н. Чоботарев, Там же, 15, 1438 (1970).
44. А. А. Эннан, Б. М. Кац, А. А. Новикова, Изв. вузов, химия и хим. технол., 12, 1630 (1969).
45. G. Tarbutton, E. P. Egan, S. G. Frary, J. Am. Chem. Soc., 61, 2555 (1939).
46. А. В. Топчиев, Н. Ф. Богомолова, ДАН, 88, 487 (1953).
47. А. В. Топчиев, Н. Ф. Богомолова, Там же, 88, 691 (1953).
48. П. М. Бородин, Р. Дж. Синх, В. А. Щербаков, в сб. Ядерный магнитный резонанс, изд. ЛГУ, Л., 1968, вып. 2, стр. 90.
49. J. P. Guertin, M. Onyszchuk, Canad. J. Chem., 41, 1477 (1963).
50. Б. М. Кац, А. А. Эннан, см.¹, стр. 86.
51. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Ж. неорг. химии, 16, 1462 (1971).
52. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Там же, 18, 3213 (1973).
53. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Л. А. Гаврилова, И. В. Андреева, В. А. Аникеев, Там же, 13, 2891 (1968).
54. T. S. Piper, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 76, 4318 (1954).
55. J. A. Gierut, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland, Там же, 58, 786 (1936).
56. M. Schmeisser, H. Jenkner, Naturforsch., 7b, 583 (1952).
57. R. C. Aggarwal, J. P. Guertin, M. Onyszchuk, Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 8th, Vienna, 1964, стр. 198; C. A., 67, 7592 (1967).
58. J. P. Guertin, M. Onyszchuk, Canad. J. Chem., 46, 987 (1968).
59. K. Issleib, H. Reinold, Ztschr. anorg. allg. Chem., 314, 113 (1962).
60. V. Gutmann, K. Utváry, Monatsh. chem., 90, 706 (1959).
61. K. Issleib, A. Tzschach, Ztschr. anorg. allg. Chem., 305, 198 (1960).
62. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (D), 1969, 104.
63. I. R. Beattie, G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), 1969, 2267.
64. T. R. Durkin, E. P. Schram, Inorg. Chem., 11, 1048 (1972).
65. J. J. Rupp, D. F. Shriver, Там же, 6, 755 (1967).
66. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg, H. Voss, Monatsh. Chem., 99, 438 (1968).
67. T. R. Durkin, E. P. Schram, Inorg. Chem., 11, 1054 (1972).
68. А. А. Эннан, Б. М. Кац, Ж. неорг. химии, 19, 49 (1974).
69. M. Allan, B. J. Aylett, I. A. Ellis, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 261 (1966).
70. B. J. Aylett, G. M. Burnett, Ам. пат. 3234148 (1966); C. A., 64, P16012 (1966).
71. B. J. Aylett, G. M. Burnett, Англ. пат. 1041791 (1966); РЖХим., 1967, 11C281П.
72. J. J. Harris, Ам. пат. 3304160 (1967); C. A., 66, P85852 (1967).
73. J. J. Harris, B. Rudner, J. Am. Chem. Soc., 90, 515 (1968).
74. J. J. Harris, B. Rudner, Inorg. Chem., 8, 1258 (1969).
75. J. J. Harris, B. Rudner, J. Org. Chem., 33, 1352 (1968).
76. Р. Хесзельдин, В. Мортон. Докл. на VI Междунар. симпоз. по химии фтора, Дарем, Англия, Цит. по ⁷.
77. Б. Л. Дяткин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 102 (1972).
78. U. Wannagat, K. Behmel, H. Bürger, Chem. Ber., 97, 2029 (1964).
79. U. Wannagat, H. Bürger, F. Höfler, Monatsh. chem., 99, 1198 (1968).
80. L. Tansjo, Acta chem. scand., 18, 456 (1964).
81. L. Tansjo, Там же, 18, 465 (1964).
82. В. С. Чугунов, ЖОХ, 23, 777 (1953).
83. N. Ishikawa, K. Kuroda, Nippon Kagaku Zasshi, 89, 421 (1968).
84. B. J. Aylett, I. A. Ellis, C. J. Porrit, Chem. a. Ind., 1970, 499.

85. D. E. Sestrich, Ам. пат. 3637423 (1972); С. А., 76, 117111 (1972).
86. K. Scheel, H. W. Schwidt, Пат. ФРГ 946893 (1956); РЖХИМ., 1958, 5511П.
87. A. A. Эннан, Б. М. Кац, А. В. Скориченко, ЖПХ, 44, 1429 (1971).
88. U. Wannagat, H. Bürger, Angew. Chem., 76, 497 (1964).
89. E. A. Jones, J. S. Kirby-Smith, A. N. Nielsen, J. Chem. Phys., 19, 242 (1951).
90. F. A. Miller, C. H. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1253 (1952).
91. A. A. Эннан, Б. М. Кац, Ж. неорг. химии, 19, 374 (1974).
92. I. R. Beattie, M. Webster, G. W. Chantry, J. Chem. Soc., 1964, 6172.
93. H. J. Campbell-Fergusson, E. A. V. Ebsworth, Там же (A), 1967, 705.
94. E. L. Muettterties, в книге Advances in the chemistry of the coordination compounds, The Macmillan Co., N. Y., 1961, стр. 509.
95. T. Ram, K. Hensen, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 937 (1971).
96. W. R. Heslop, J. A. A. Ketelaar, A. Buchler, Spectrochim. acta, 16, 513 (1960).
97. I. R. Beattie, T. R. Gilson, G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2772.
98. V. A. Bain, R. C. G. Killean, M. Webster, Acta crystallogr., B25, 156 (1969).
99. R. C. G. Killean, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2772.
100. R. Hulme, G. J. Leigh, I. R. Beattie, Там же, 1960, 366.
101. I. R. Beattie, P. Jones, M. Milne, M. Webster, Там же (A), 1969, 482.
102. J. W. Linnett, C. E. Mellish, Trans. Faraday Soc., 50, 655 (1954).
103. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966, стр. 162.
104. H. Kriegsmann, K. H. Schowtha, Ztschr. phys. Chem., 209, 261 (1959).
105. H. C. Clark, K. R. Dixon, J. G. Nicolson, Inorg. Chem., 8, 450 (1969).
106. M. S. Bilton, M. Webster, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1972, 722.
107. D. J. Cook, R. Fields, M. Green, R. N. Haszeldine, B. R. Hes, A. Jones, M. J. Newlands, J. Chem. Soc., 1966, 887.
108. J. E. Fergusson, D. K. Grant, R. H. Hickford, C. J. Wilkins, Там же, 1959, 99.
109. J. M. Miller, M. Onyszchuk, Там же (A), 1967, 1132.
110. G. Vandrish, M. Onyszchuk, Там же (A), 1970, 3327.
111. U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen, W. Sarholz, Monatsh. chem., 100, 1127 (1969).
112. D. B. Miller, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., 78, 6421 (1956).
113. Y. M. Miller, M. Onyszchuk, Canad. J. Chem., 43, 1877 (1965).
114. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 91, 1237 (1969).
115. D. H. Brown, K. Pearsall, Там же, 67, 1765 (1945).
116. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973, стр. 98.
117. D. G. Brown, R. S. Drago, T. F. Boller, J. Am. Chem. Soc., 90, 5706 (1968).
118. J. Wharf, M. Onyszchuk, Canad. J. Chem., 48, 2250 (1970).
119. K. Hensen, W. Sarholz, Theoret. chim. acta, 12, 206 (1968).
120. N. N. Greenwood, R. L. Martin, Quart. Rev. Chem. Soc., 8, 1 (1954).
121. R. C. Aggarwal, M. Onyszchuk, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3351 (1968).
122. Р. Дж. Пирсон, Усп. химии, 11, 1259 (1971).
123. Нотоказу Футухара, Японск. пат. 3666 (1952); С. А., 48, 5209 (1954).
124. А. А. Эннан, Б. М. Кац, А. М. Арлинская, О. Н. Ласовская, Изв. вузов, химия и хим. технол., 15, 1688 (1972).
125. Голл. пат. 6410052 (1965); С. А., 63, 10092 (1965).
126. B. J. Ayllett, I. A. Ellis, C. J. Porrit, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 83.

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова,
химический факультет