

УДК 546.284'161 : [547.233 + 547.26]

ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ С АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О.

Обобщены и проанализированы данные о дегидрофторировании комплексов тетрафторида кремния с N- и O-донорными лигандами в отсутствие растворителя и в среде бензола, об алкоголизе и гидролизе тетрафторида кремния. Обсуждается вероятный механизм дегидрофторирования.

Библиография — 88 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1480
II. Дегидрофторирование аминных комплексов тетрафторида кремния в отсутствие растворителя и в среде бензола	1480
III. Дегидрофторирование спиртовых комплексов тетрафторида кремния. Гидролиз тетрафторида кремния	1489
IV. О механизме дегидрофторирования комплексов тетрафторида кремния	1491

I. ВВЕДЕНИЕ

В опубликованных ранее обзорах [1—5] и монографии [6] обобщены данные о свойствах и строении комплексов тетрафторида кремния с органическими основаниями, однако сведения о реакциях дегидрофторирования комплексов в них представлены недостаточно. Между тем, эти процессы лежат в основе получения разнообразных и интересных с практической точки зрения фторкремнийорганических соединений с ковалентными связями Si—N и Si—O (фторсилиламинов, гексафтордисилазанов, олигомерных и полимерных циклических и линейных фторсилазанов, алкоксисилазанов). Реакции дегидрофторирования представляют и несомненный теоретический интерес в плане изучения взаимосвязи между типом координационного полиэдра разнолигандного фторокомплекса кремния и природой формирующих его лигандов. Пионерами в изучении дегидрофторирования комплексов тетрафторида кремния с алкиламинами является группа английских исследователей из Лондонского университета во главе с Эйлеттом, опубликовавших свои первые сообщения в середине 60-х годов. Успех был во многом предопределен опытом работ с родственными кремнийазотистыми мономерами и полимерами [7, 8].

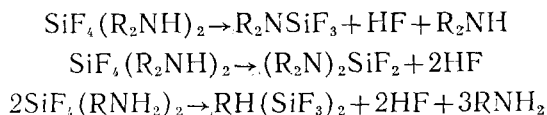
В настоящем обзоре систематизированы и обобщены результаты исследования реакций дегидрофторирования комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородосодержащими донорными лигандами, опубликованные по 1984 г. включительно.

II. ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЕ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И В СРЕДЕ БЕНЗОЛА

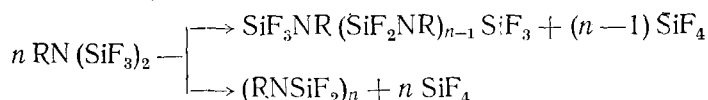
Высокая прочность связей Si—F и стабильность комплексов тетрафторида кремния с алкиламинами [9] потребовали достаточно жестких условий для реализации процесса дегидрофторирования: длительного нагревания при сравнительно высокой температуре комплексов или стехиометрических смесей SiF_4 — амин в присутствии специальных дегидрофторизирующих агентов. В роли последних использовались LiAlH_4 , NaBH_4 , NaNH_2 , B_2H_6 , LiH , Na , Al , Mg [10—13].

Нагревание комплексов SiF_4 со вторичными или первичными аминами в присутствии акцепторов фтористого водорода до 180—220° приво-

дит к отщеплению одной или двух молекул фтористого водорода с образованием три-, и дифторсилиламинов или гексафтордисилазанов [10, 11]:

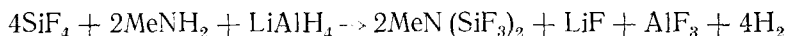


Состав продуктов реакции дегидрофторирования определяется не только числом углеводородных радикалов в молекулах аминных лигандов, но и особенностями выбранного дегидрофторизирующего агента. Так, при взаимодействии тетрафторида кремния с диметиламином в присутствии LiAlH_4 или B_2H_6 (190—200°) получены диметиламинотрифторсилан и бис(диметиламино)дифторсилан; с Na (25°) или Al (350°) получен бис(диметиламино)дифторсилан, и лишь при длительном выдерживании (340 ч) в присутствии Na (25°) образуются следовые количества трис(диметиламино)фторсилана $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}$. Комплексы с аммиаком и с первичными аминами дают замещенные гексафтордисилазаны $\text{RN}(\text{SiF}_3)_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$), нестабильные аминотрифторсиланы (EtNHSiF_3 [12], PhNHSiF_3 [11]) или конденсированные продукты диспропорционирования гексафтордисилазанов. Повышенная склонность к образованию последних соединений отмечена на примере производных $\text{RN}(\text{SiF}_3)_2$, где $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$:

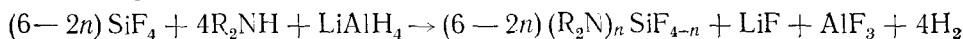


Реакции диспропорционирования N-алкилгексафтордисилазанов $\text{RN}(\text{SiF}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) описаны также в работе [13], где удалось выделить промежуточные продукты состава $\text{SiF}_3\text{NRSiF}_2\text{NRSiF}_3$.

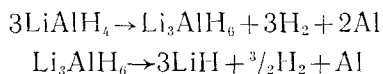
Сделан ряд предположений [11] о роли различных акцепторов в процессе связывания фтористого водорода дегидрофторизирующими агентами. Так, LiAlH_4 реагирует с тетрафторидом кремния и метиламином по схеме:



Со вторичными аминами ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) согласно:



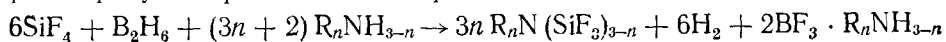
В свою очередь, пиролиз алюмогидрида лития, по данным [14], сопровождается превращениями:



Образующиеся LiH и Al проявляют повышенную реакционную способность и могут взаимодействовать с аминами и SiF_4 . Не исключается также возможность протекания при повышенных температурах реакции LiAlH_4 с аминами с образованием $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$: в этих условиях комплексы $\text{SiF}_4(\text{R}_2\text{NH})_2$ способны к диссоциации и парциальное давление амина становится значительным, а разложение LiAlH_4 еще не произошло. Очевидно, дегидрофторирование может осуществляться при участии как LiAlH_4 , так и продуктов его термохимических превращений (в том числе металлорганических соединений со связями Li—N [15] и Al—N [11]); однако вклад этих реакций неизвестен.

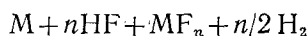
Боргидрид натрия в реакции дегидрофторирования ведет себя аналогично LiAlH_4 , но выход продуктов дегидрофторирования несколько ниже. Основная реакция осложняется разложением NaBH_4 с образованием боразолов или аминоборанов. При использовании в качестве дегидрофторизирующего агента диборана образуются гораздо более стабильные по сравнению с аналогичными производными тетрафторида кремния комплексы трифторида бора, которые по этой же причине присутствуют

среди продуктов реакции даже при значительном избытке SiF_4 :



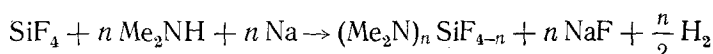
Комплексы первичных аминов, в зависимости от типа углеводородного радикала, либо дают низкие выходы силанов ($\text{R}=\text{Me}$), либо вовсе не образуют кремнийазотистых соединений ($\text{R}=\text{H}$, Pr , Ph). В последнем случае наблюдается образование боразолов.

Порошкообразные алюминий, магний, цинк, контактируя с газообразными смесями SiF_4 и MeNH_2 при повышенных температурах, способны связывать HF :

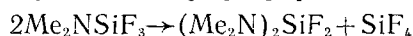


Очевидно, интенсификация процесса дегидрофторирования с применением металлов при сравнительно высоких температурах ($>300^\circ$) обусловлена разрушением оксидной пленки на поверхности металла.

Как уже отмечалось, натрий в мягких условиях весьма медленно реагирует по схеме:



Избыток диметиламина вызывает диспропорционирование первоначально образующегося Me_2NSiF_3 (основной катализ), так что $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiF}_2$ доминирует среди продуктов дегидрофторирования:

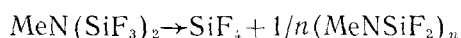
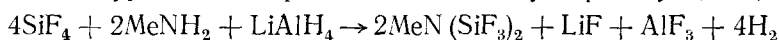


Введение в реакцию избыточного количества метиламина приводит к получению летучих олигомерных силанов, склонных к потере тетрафторида кремния с образованием циклосиланов $(\text{MeNSiF}_2)_n$ [11].

При увеличении температуры ($300\text{--}400^\circ$) наблюдаются более глубокие термохимические превращения комплексов с получением полимеров, содержащих фрагмент $-\text{RNSiF}_2-$. запатентован [16, 17] способ синтеза полимерных кремнийазотистых соединений путем пиролиза аддуктов или стехиометрических смесей SiF_4 с первичными или вторичными аминами в запаянных ампулах в присутствии оснований типа NaNH_2 или LiAlH_4 . В типичном примере пиролиз комплекса $\text{SiF}_4(\text{MeNH}_2)_2$ в присутствии амида натрия (350° , 10 ч) приводит к порошкообразному полимеру коричневого цвета:



Процесс можно осуществлять в две стадии: на первой получают N-метилгексафтордисилазан (250° , 2 ч), который очищают фракционной перегонкой в вакууме и подвергают дальнейшему пиролизу: (100° , 6 ч):



Подбор условий пиролиза и дегидрофторизирующих агентов дает возможность варьировать механические характеристики полимерных продуктов от мягких до эластичных и твердых. Полимеры с большой молекулярной массой отличаются высокой термической устойчивостью (не плавятся и не разлагаются при нагревании до 500°), не растворяются в большинстве органических растворителей, стойки к гидролизу (в том числе при действии водных растворов щелочей), однако разлагаются при контакте с твердыми щелочами.

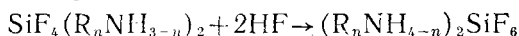
Опыт работ [10, 11, 16, 17] способствовал утверждению мнения о необходимости использования в реакциях дегидрофторирования акцепторов фтористого водорода основного характера. Однако в 1970 г. [18] была обнаружена способность комплексов тетрафторида кремния (самых по себе либо в присутствии избытка SiF_4) к «самодегидрированию». Аналогичные результаты получены автором [19]: совместное нагревание тетрафторида кремния и триметилгидразина или несимметричного диметилгидразина приводило к образованию $\text{Me}_2\text{NN}(\text{Me})\text{SiF}_3$ и $\text{Me}_2\text{NNHSiF}_3$.

Условия проведения и выходы продуктов при пиролизе комплексов тетрафторида кремния с вторичными аминами [20]

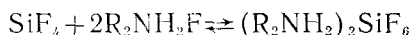
Комплекс	t, °C	τ*, ч	Продукт	Выход, %
SiF ₄ (Me ₂ NH) ₂ (ж)	175	1,5	Me ₂ NSiF ₃	52
SiF ₄ (Et ₂ NH) ₂ (тв)	40	21,5	Et ₂ NSiF ₃	10
SiF ₄ (Et ₂ NH) ₂ (ж)	110—120	4,5	Et ₂ NSiF ₃	100
SiF ₄ (Et ₂ NH) ₂ (г)	175—190	7,5	—	0
SiF ₄ (Pr ₂ NH) ₂ (тв)	100	3	Pr ₂ NSiF ₃	100
SiF ₄ (Bu ₂ NH) ₂ (тв)	120	3,5	Bu ₂ NSiF ₃	100
SiF ₄ (C ₄ H ₈ NH) ₂ (ж)	145	6	C ₄ H ₈ NSiF ₃	1
SiF ₄ (C ₅ H ₁₀ NH) ₂ (тв)	120	8	C ₅ H ₁₀ NSiF ₃	следы
SiF ₄ (C ₅ H ₁₀ NH) ₂ (ж)	175—185	3,8	C ₅ H ₁₀ NSiF ₃	16

* τ — продолжительность реакции.

соответственно. По нашему мнению термин «самодегидрофторирование» [18] (т. е. дегидрофторирование в отсутствие специальных дегидрофторизирующих агентов) не в полной мере отражает сущность протекающих процессов, так как не учитывает способность комплексов выступать в роли акцепторов фтористого водорода:



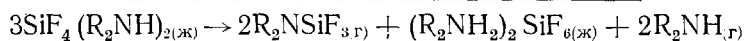
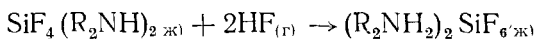
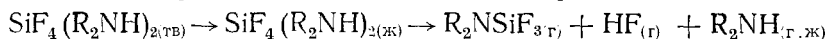
Авторы [18, 20] продемонстрировали возможность получения трифторсилиламинов и гексафтордисилазанов путем пиролиза комплексов тетрафторида кремния с первичными и вторичными аминами в запаянных ампулах; присутствие избытка тетрафторида кремния приводит к увеличению выхода целевых продуктов. Комплексы вторичных аминов сравнительно быстро (1,5—8 ч) превращаются в соответствующие трифторсилиламины, а тетрафторид кремния, в свою очередь, связывает образующийся фторид диалкиламмония:



Обратимый характер первой реакции был доказан экспериментами с комплексами диэтиламина и пиперидина [20]. Пиролиз этих соединений в расплаве приводил к соответствующим трифторсилиламинам; выдерживание предуктов каждой из реакций в течение нескольких дней при комнатной температуре давало исходные комплексы.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, выходы трифторсилиламинов растут с увеличением длины углеводородных радикалов в молекуле амина и очень невелики в случае производных циклических аминов (CH₂)_nNSiF₃ (n=4,5). К сожалению, объективная оценка выхода продуктов дегидрофторирования затруднена, поскольку продолжительность и температурный режим разных синтезов варьируются в широких пределах. Выбор условий проведения того или иного синтеза не обосновался.

Сочетание методов дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализов, ИК-спектрометрического контроля и элементного анализа позволило уточнить схему процесса дегидрофторирования [21—23] и установить температурные интервалы его реализации (табл. 2) при пиролизе комплексов вторичных аминов:



Таким образом, в роли дегидрофторизирующего агента выступает сам комплекс тетрафторида кремния. Ранее о возможности использования

Таблица 2

**Результаты термического анализа комплексов тетрафторида кремния
с вторичными алкиламинами [22, 23]**

Комплекс	Эндоэффекты		Убыль массы, %		Отнесение *
	t_0 , °C	$t_{\text{макс}}$, °C	найдено	вычислено	
$\text{SiF}_4(\text{Et}_2\text{NH})_2$	200	220	15	0	<i>a</i>
	—	255	65	61	<i>б</i>
	—	275	100	100	<i>в</i>
$\text{SiF}_4(\text{Bu}_2\text{NH})_2$	165	180	7	0	<i>a</i>
	220	250	68	63	<i>б</i>
	—	270	98	100	<i>в</i>
$\text{SiF}_4 2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{NH}$	160	180	3	0	<i>a</i>
	220	235	28	36	<i>б</i>
	—	275	95	100	<i>в</i>
$\text{SiF}_4(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$	175	210	5	0	<i>a</i>
	—	265	56	62	<i>б</i>
	—	280	100	100	<i>в</i>
$\text{SiF}_4 2(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}$	200	215	3	0	<i>a</i>
	235	260	52	40	<i>б</i>
	—	285	—	—	<i>в</i>
	—	305	100	100	<i>г</i>

* *a* — плавление, *б* — дегидрофторирование, *в* — диссоциация, *г* — кипение амина.

Таблица 3

**Условия проведения и выходы продуктов при пиролизе комплексов
тетрафторида кремния с первичными аминами [20]**

Комплекс	t , °C	τ , °C	Продукт	Выход, %
$\text{SiF}_4(\text{MeNH}_2)_{2(\Gamma)}$	220	2,5	—	0
$\text{SiF}_4(\text{EtNH}_2)_{2(\Gamma)}$	190—200	10	—	0
$\text{SiF}_4(\text{PrNH}_2)_{2(\text{TB})}$	200	8,2	$\text{PrN}(\text{SiF}_3)_2$	3
$\text{SiF}_4(\text{PrNH}_2)_{2(\Gamma)}$	190—200	10	—	0
$\text{SiF}_4(\text{BuNH}_2)_{2(\text{TB})}$	190—200	8,2	$\text{BuN}(\text{SiF}_3)_2$	6
$\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_{2(\text{TB})}$	190—200	8	$\text{изо-BuN}(\text{SiF}_3)_2$	30
$\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_{2(\text{Ж})}$	220—240	24	$\text{изо-BuN}(\text{SiF}_3)_2$	75
$\text{SiF}_4(\text{мрет-BuNH}_2)_{2(\text{TB})}$	190—200	8	мрет-BuNHSiF_3	60
$\text{SiF}_4(\text{мрет-BuNH}_2)_{2(\text{Ж})}$	220—240	24	мрет-BuNHSiF_3	86
$\text{SiF}_4(\text{мрет-BuNH}_2)_{2(\text{TB})}$	180—200	12	—	0

комплекса тетрафторида кремния в качестве дегидрофторизирующего агента сообщалось в работе [24].

Комплексы первичных аминов подвергаются дегидрофторированию в запаянных ампулах в течение более длительного времени (8—24 ч) (табл. 3). При этом схема процесса усложняется способностью образующихся на первой стадии трифторсилиламинов к превращению в более стабильные гексафтордисилазаны:



Результаты термогравиметрических экспериментов [22, 23] (табл. 4) дают основание модифицировать схему термоллиза комплексов первичных аминов следующим образом:

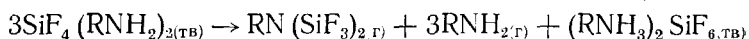
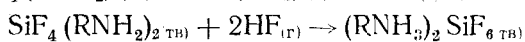
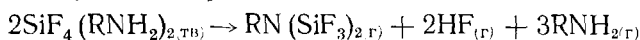


Таблица 4

Результаты термического анализа комплексов тетрафторида кремния с первичными алкиламинами [22,23]

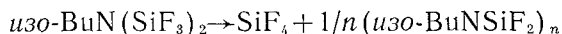
Комплекс	Эндозффекты		Убыль массы, %		Отнесение
	t_0 , °C	$t_{\text{макс}}$, °C	найдено	вычислено	
$\text{SiF}_4(\text{EtNH}_2)_2$	140	170	53	59	б
	250	280	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{PrNH}_2)_2$	150	178	57	61	б
	245	280	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{изо-PrNH}_2)_2$	120	165	55	61	б
	250	270	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{BuNH}_2)_2$	175	195	58	61	б
	250	278	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_2$	110	145	57	61	б
	230	275	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2)_2$	135	165	59	62	б
	245	280	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2$	140	175	57	62	б
	235	280	100	100	в
$\text{SiF}_4(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)_2$	205	230	56	62	б
	260	285	100	100	в

Таблица 5

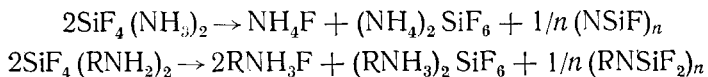
Условия проведения и выхода полимерных продуктов при пиролизе комплексов тетрафторида кремния с аммиаком и первичными аминами [25]

Комплекс	t , °C	τ , ч	Продукт	Выход, %
$\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$	160—170	162	$(\text{NSiF})_n$	21
$\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$	290—310	21	$(\text{NSiF})_n$	20
$\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$	290—310	44	$(\text{NSiF})_n$	14
$\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$	250—280	66	$(\text{NSiF})_n$	18
$\text{SiF}_4(\text{MeNH}_2)_2$	250—280	84	$(\text{MeNSiF}_2)_n$	38
$\text{SiF}_4(\text{BuNH}_2)_2$	250—280	72	$(\text{BuNSiF}_2)_n$	37
$\text{SiF}_4(\text{PhNH}_2)_2$	250—280	72	$(\text{PhNSiF}_2)_n$	37

Судя по данным [20], структура амина определяет наряду с выходом и состав продуктов реакции дегидрофторирования. Так, в случае комплекса $\text{SiF}_4(\text{трет-BuNH}_2)_2$ с объемистым трет-бутильным радикалом реакция завершается образованием трет-BuNHSiF₄, в то время как дегидрофторирование комплексов $\text{SiF}_4(\text{BuNH}_2)_2$ и $\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_2$ приводит к N-бутилгексафтордисилазанам. Процесс образования N-алкилгексафтордисилазанов представляется как ступенчатое замещение атомов водорода у азота на трифторсилильные группы. При пиролизе комплекса $\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_2$ с избытком SiF_4 наряду с гексафтордисилазаном было выделено олигомерное масло, образовавшееся путем диспропорционирования первичного продукта:



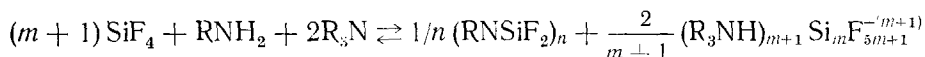
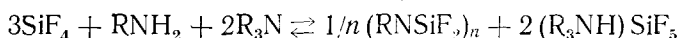
По данным [25], продолжительный пиролиз комплексов $\text{SiF}_4(\text{RNH}_2)_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$) при сравнительно высоких температурах в атмосфере азота (табл. 5) сопровождается более глубоким дегидрофторированием с образованием устойчивых твердых полимерных продуктов — белого $(\text{NSiF})_n$, желто-коричневого $(\text{MeNSiF}_2)_n$ и темно-фиолетового $(\text{PhNSiF}_2)_n$. Поли-(N-бутилдифторсилазан) был выделен в виде высококипящего (350—400°) олигомерного масла и белого воскообразного нелетучего порошка:



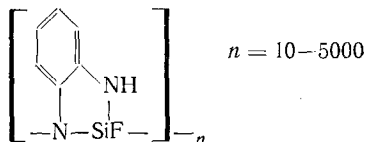
Полимерные фторсилазаны остаются неизменными при нагревании в токе сухого азота до 500°, однако могут быть гидролизованы сильными щелочами. Реакция осушенного кислорода с $(\text{NSiF})_n$ при 500° приводит к диоксиду кремния и неидентифицированному соединению, в состав которого входят азот, кислород и фтор.

На основании данных термогравиметрического, ИК-спектроскопического, элементного и рентгенофазового анализов предложена схема пиролиза комплекса $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ [26], отличающаяся от приведенной в работе [25]. Показано, что пиролиз протекает ступенчато с образованием гексафторсиликата аммония и полимера состава $(\text{NHSiF}_2)_n$ (идентифицирован на основании сходства ИК-спектроскопических характеристик с ранее опубликованными [27]); зафиксировано образование $\text{HN}(\text{SiF}_3)_2$ как промежуточного продукта реакции. Фторид аммония среди продуктов пиролиза не обнаружен, что косвенно подтверждается также данными [28]. Как следует из термодинамической оценки процесса пиролиза комплекса $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ ($\Delta H^\circ_{\text{разд}} = 2,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{разд}} = 12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), весьма высокая термостабильность комплексов обусловлена преимущественно кинетическими факторами [25].

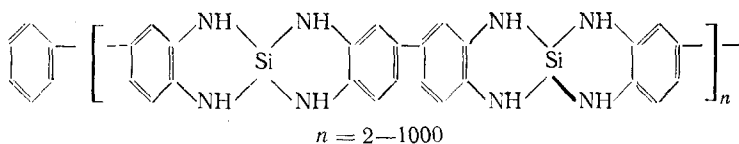
Харрис и Руднер [29, 30] первыми продемонстрировали возможность осуществления дегидрофторирования комплексов тетрафторида кремния с первичными аминами в присутствии третичных аминов — триметил-, триэтил- или диизопропилэтиламина; по данным [29] может использоваться и триметилфосфин. Синтезы проводились в среде бензола при комнатной температуре, т. е. в значительно более мягких условиях по сравнению с пиролитическим вариантом реакции дегидрофторирования:



Возможность протекания процесса по одной из приведенных выше схем определяется природой третичного амина. Дегидрофторирование комплексов метиламина, анилина и 2-амино-4-хлортолуола приводило к смеси циклофторсилазанов ($n=3-5$). Авторы [30] указали, что олигомер $(\text{MeNSiF}_2)_n$ не удастся превратить в термо- и гидростабильный полимерный продукт типа описанного Эйлеттом и соавт. [16, 17]. При дегидрофторировании комплексов тетрафторида кремния с полидентатными аминами (*o*-фенилендиамином, 3,3',4,4'-тетрааминобифенилом) в присутствии триэтиламина сравнительно легко образуются силазановые полимеры



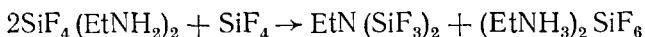
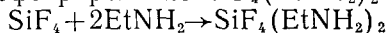
и



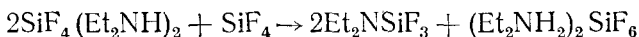
которые с побочным продуктом реакции — фторсиликатом триэтиламина дают нерастворимое в бензоле масло.

Несколько позднее [21, 23, 31, 32] были описаны протекающие в мягких условиях реакции «самодегидрофторирования» комплексов SiF_4 с первичными и вторичными алкиламинами. Как отмечено [21], уже при 25° процесс комплексообразования тетрафторида кремния с этиламином в среде бензола сопровождается дегидрофторированием; при

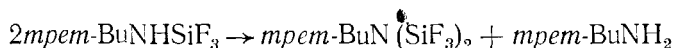
избытке SiF_4 дегидрофторирование $\text{SiF}_4(\text{EtNH}_2)_2$ проходит полностью:



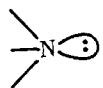
Аналогично, в кипящем бензоле (80°) в присутствии тетрафторида кремния комплекс $\text{SiF}_4(\text{Et}_2\text{NH})_2$ подвергается дегидрофторированию по схеме:



В общем случае процессу дегидрофторирования комплексов $\text{SiF}_4(\text{RNH}_2)_2$ (R — радикалы нормального строения $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=2-4$) благоприятствуют нагревание реакционной смеси и избыток тетрафторида кремния, при удлинении углеводородного радикала в аминных лигандах ($n>4$) дегидрофторирование происходит при комнатной температуре и при любых соотношениях SiF_4 :амин. Увеличение степени разветвленности (а значит и стерического эффекта) углеводородного радикала дает такой же эффект. Так, дегидрофторирование комплекса $\text{SiF}_4(\text{изо-BuNH}_2)_2$ реализуется при 25° и избытке амина. В случае *трет*- BuNH_2 дегидрофторирование протекает настолько энергично, что выделить комплекс $\text{SiF}_4(\text{трет-BuNH}_2)_2$ в чистом виде практически невозможно даже при охлаждении реакционной среды. В этих условиях в осадок выпадает гексафторсиликат *трет*-бутиламмония, в растворе ИК-спектроскопически идентифицирован *трет*- BuNHSiF_3 . В кипящем бензоле в жидкой фазе происходит накопление гексафтордисилазана. Последний, вероятно, является продуктом диспропорционирования первоначально образующегося *трет*-бутилтрифторсилиламина:



Как и при пиролизе комплексов тетрафторида кремния с изомерными бутиламинами [18, 20], структура амина (стерический эффект заместителей у атома азота, E_N [33]) оказывает влияние на скорость дегидрофторирования и состав продуктов реакции. В частности, комплексы первичных аминов с радикалами нормального строения, а также изопропиламина и изобутиламина ($E_N = -0,93$ и $-1,10$ соответственно) образуют гексафтордисилазаны, для *трет*-бутиламина с большим стерическим эффектом заместителя ($E_N = -1,54$) характерно образование трифторсилиламина. Разумно допустить, что комплексы $\text{SiF}_4(\text{RNH}_2)_2$ с лигандами нормального строения на первой стадии дегидрофторирования также дают малоустойчивые RNHSiF_3 , быстро диспропорционирующие с образованием более стабильных гексафтордисилазанов. Стабилизация продуктов типа *трет*- BuNHSiF_3 объясняется, вероятнее всего, резким возрастанием межлигандных взаимодействий в фрагменте



[34] при переходе от *трет*- RNHSiF_3 к *трет*- R_2NSiF_3 .

Дегидрофторирование комплексов $\text{SiF}_4(\text{R}_2\text{NH})_2$ (R — радикалы нормального строения $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=2, 4, 10, 18$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}_2\text{NH}=\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$) в бензольных растворах реализуется, как правило, в более мягких условиях по сравнению с аналогичными превращениями комплексов первичных аминов: при комнатной температуре и избытке SiF_4 либо даже при мольных соотношениях SiF_4 :амин < 2 [23]. Как и для комплексов первичных аминов, увеличение длины углеводородного радикала R в молекулах лигандов интенсифицирует реакцию дегидрофторирования комплексов $\text{SiF}_4(\text{R}_2\text{NH})_2$. Так, по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, при взаимодействии тетрафторида кремния с дибутиламином в среде бензола в осадок наряду с $\text{SiF}_4(\text{Bu}_2\text{NH})_2$ выпадает гексафторсиликат $(\text{Bu}_2\text{NH}_2)_2\text{SiF}_6$, а в продуктах взаимодействия SiF_4 с $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{NH}$ и $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NH}$ доминируют соответствующие диалкиламмонийные гексафторсиликаты.

Следует указать, что возможность реализации рассмотренных выше реакций «мягкого» дегидрофторирования (в отличие от «жестких» пиролизических процессов) связана, скорее всего, со специфическими свойствами бензола как реакционной среды [35]. Энергетическая емкость бензольных молекул [35] придает их множеству функцию буфера: поглощая избыточную энергию, жидкий бензол предотвращает упругие столкновения молекул реагентов и повышает вероятность активных соударений, т. е. облегчает образование активированных комплексов.

В заключение уместно коснуться проблемы идентификации продуктов дегидрофторирования: новизна экспериментального материала, трудность выделения в индивидуальном состоянии соединений, склонных к гидролизу и диспропорционированию, осложняют их анализ. Тем не менее накоплен опыт успешного привлечения спектроскопических методов для идентификации мономерных, олигомерных и полимерных фторсилильных и фторсилазановых производных. Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах трифторсилиламинов R_2NSiF_3 в области 850 и 960 cm^{-1} связывают [20] с симметричными и асимметричными колебаниями $\nu(SiF)$, причем расщепление полосы колебаний ν_{as} на два компонента (958 и 980 cm^{-1} для Me_2NSiF_3) рассматривается как результат понижения симметрии молекулы R_2NSiF_3 вследствие ограничения вращения вокруг связи Si—N. Для трифторсилиламинов серия довольно интенсивных полос в области 1000—1300 cm^{-1} (для Et_2NSiF 1051, 1172 и 1221 cm^{-1}) отнесена к валентным колебаниям фрагмента CNC [20, 23].

Гексафтордисилазаны $RN(SiF_3)_2$ характеризуются поглощением колебаний $\nu_{as}(SiF)$ и $\nu_{as}(Si_2N)$ в области 910—1030 cm^{-1} , колебаниям $\nu_s(SiF)$ отвечает область 790—845 cm^{-1} [11, 20, 23, 36].

Для линейных и циклических фторсилазанов $(RNSiF_2)_n$ и родственных соединений наиболее информативна область 800—1060 cm^{-1} , где проявляются полосы колебаний связей Si—F и Si—N. Четкая интерпретация спектров, как и в случае предыдущего класса соединений, осложняется близостью значений частот колебаний связей Si—F и Si—N, перекрыванием и расщеплением полос. Ориентировочно полосы в области 930—980 cm^{-1} в спектрах линейных фторсилазанов относят к $\nu_{as}(Si_2N)$, 600—620 cm^{-1} к $\nu_s(Si_2N)$, 800—990 cm^{-1} к $\nu_{as}(SiF)$ и $\nu_s(SiF)$ [15, 27].

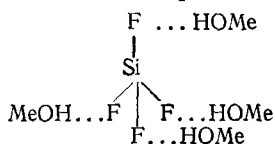
Параметры спектров ЯМР 1H и ^{19}F некоторых трифторсилиламинов, а также $MeN(SiF_3)_2$, $(Me_2N)_2SiF_2$ и $(MeNSiF_2)_3$ приведены в работах [38, 39]. Величины констант $J(^{29}Si-^{19}F)$ весьма характеристичны для каждого из типов соединений, содержащих группировки SiF_3 и $-SiF_2-$ (202—206 и 218—219 Гц соответственно) [39].

В сообщениях [30, 40—43] обсуждаются параметры спектров ИК и ЯМР ^{19}F «сложных» фторсиликатов триалкиламмония стехиометрического состава $(R_3NH)_3Si_2F_{11}$ и $(R_3NH)_4Si_3F_{16}$ —побочных продуктов реакции дегидрофторирования. При отсутствии структурных данных эти соединения с анионами эмпирической формулы $Si_nF_{\frac{n}{2}(n+1)}^-$ ($n=2,3$) могли рассматриваться как двойные соли $(R_3NH)_2SiF_6 \cdot n(R_3NH)SiF_5$, либо как соли полимерных октаэдрических анионов с мостиковыми атомами фтора. Спектральные параметры «сложных» фторсиликатов (ИК: полосы поглощения при 720, 790, 880 cm^{-1} $\nu(SiF)$, 450, 480 cm^{-1} $\delta(SiF)$, и ЯМР ^{19}F : два синглетных сигнала с химическими сдвигами 126—128 и 135—136 м. д. относительно $CFCl_3$) не содержат каких-либо свидетельств в пользу полимерного строения анионов с фрагментами Si—F—Si и согласуются с альтернативными структурами $(R_3NH)_2SiF_6 \cdot n(R_3NH)SiF_5$. Результаты работ [38—43] ярко иллюстрируют плодотворность спектроскопических методов при идентификации продуктов дегидрофторирования. Спектры ЯМР ^{19}F могут оказать особенно полезные для изучения строения и количественной оценки выходов фторсодержащих продуктов при образовании трудноразделимых смесей веществ.

III. ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЕ СПИРТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ. ГИДРОЛИЗ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ.

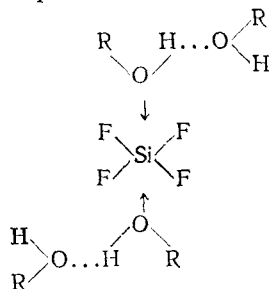
Состояние тетрафторида кремния в виде растворов в алифатических спиртах и вопрос о возможности протекания алкоголиза SiF_4 в таких системах были предметом длительной дискуссии [4]. Спирты, являющиеся основаниями средней силы, поглощают тетрафторид кремния с образованием малоустойчивых комплексов состава $\text{SiF}_4 \cdot 4\text{ROH}$ [44, 45]. Указанная стехиометрия комплексов была подтверждена авторами [46] в тщательных экспериментах по тензиметрическому титрованию тетрафторида кремния метанолом и метанола тетрафторидом кремния. Сообщение [47] о получении комплексов состава $\text{SiF}_4 \cdot 6\text{MeOH}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 8\text{MeOH}$ является, по-видимому, ошибочным.

В работе [46] предложено тетраэдрическое строение для комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 4\text{MeOH}$ с четырьмя сильными водородными связями между атомами фтора и молекулами метилового спирта:



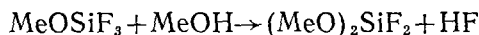
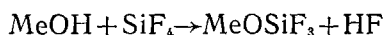
Следует, однако, отметить, что спектральные характеристики комплекса (ИК, ЯМР ^{19}F), полученные авторами [46], можно истолковать и в пользу альтернативных структур. С учетом значительной льюисовской кислотности тетрафторида кремния [3] его взаимодействие со спиртами только за счет образования водородных связей представляется маловероятным. Действительно, анализ низкотемпературных спектров ЯМР ^{19}F растворов SiF_4 в спиртах ROH ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu, iso-Bu}$) показал присутствие комплексов *транс*- $\text{SiF}_4(\text{ROH})_2$, *транс*- $\text{SiF}_4(\text{ROH})(\text{H}_2\text{O})$ и *транс*- $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [48, 49]. Концентрации двух последних типов комплексов заметно ниже, чем чисто спиртовых комплексов; появление водных форм в растворах связывают с дегидратацией спиртов, которая катализируется тетрафторидом кремния [45, 46].

Метод ЯМР ^{19}F позволил установить характер координации лишь внутрисферных спиртовых лигандов, формирующих координационный полиэдр SiF_4O_2 . Несколько позднее [50] были опубликованы результаты ИК-спектроскопического исследования насыщенных растворов SiF_4 в метаноле, этаноле и изопропаноле, подтвердившие предложенное в [48, 49] *транс*-октаэдрическое строение спиртовых комплексов. Наблюдаемое в ИК-спектрах спиртовых растворов тетрафторида кремния расщепление полосы $\nu(\text{CO})$ на два компонента обусловлено структурной неэквивалентностью молекул спирта в комплексе: две молекулы участвуют в образовании координационных связей $\text{Si} \leftarrow \text{O}$, а две другие являются внешнесферными. Связь внешнесферных молекул спирта с первой координационной сферой осуществляется за счет межмолекулярных водородных связей, причем в роли доноров протонов выступают координированные молекулы спирта:



На основании результатов работы [51] утвердилось мнение, что в отличие от других тетрагалогенидов кремния SiF_4 в спиртовых раство-

рах не подвергается алкоголизу. Измерение электропроводности метанольных растворов $\text{SiF}_4 \cdot \text{MeOH}$, выполненные позднее [46], показали, что комплекс является очень слабым электролитом, т. е. тенденция к потере протонов внутрисферными молекулами спирта невелика. Некоторое удивление вызывает сообщение [52] о быстром дегидрофторировании в системе $\text{SiF}_4 - \text{MeOH}$ с образованием MeOSiF_3 и незначительных количеств $(\text{MeO})_2\text{SiF}_2$:

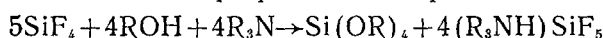


Укажем, однако, что в работе [52] не даны условия проведения реакции. Результаты [46, 48—51] позволяют заключить, что при обычных условиях сольволиз тетрафторида кремния в спиртах не сопровождается заметным дегидрофторированием, т. е. равновесие сдвинуто влево.

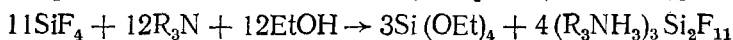
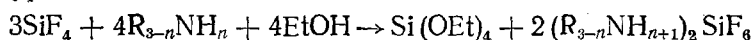


Очевидно, это объясняется как большей прочностью связи $\text{Si}-\text{F}$ (539—564 кДж/моль) по сравнению, например, со связью $\text{Si}-\text{Cl}$ (359—380 кДж/моль) [53], так и неспособностью спиртов к образованию устойчивых оксониевых комплексов с HF . Как уже отмечалось, последний фактор (т. е. наличие акцептора фтористого водорода) оказывает определяющее влияние на ход дегидрофторирования.

Дегидрофторирование спиртовых комплексов тетрафторида кремния легко осуществляется в присутствии сильных оснований — аммиака или алифатических аминов. По данным [30] спиртовые комплексы SiF_4 подвергаются дегидрофторированию при действии триалкиламинов с образованием алкоксисиланов и фторсиликатов триалкиламмония:



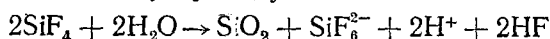
Объемистый диизопропилэтиламин образует стабильный пентафторсиликат, а пентафторсиликат триэтиламмония устойчив в бензольных и ацетонитрильных растворах, но при удалении растворителя теряет SiF_4 с образованием двойной соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6 \cdot 2(\text{Et}_3\text{NH})\text{SiF}_5$ [43]. Аналогично, все попытки выделить пентафторсиликат триметиламмония привели к продукту состава $(\text{Me}_3\text{NH})_3\text{Si}_2\text{F}_{11}$, представляющего, вероятно, двойную соль $(\text{Me}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6 \cdot (\text{Me}_3\text{NH})\text{SiF}_5$. С целью выяснения влияния природы амина на состав продуктов реакции дегидрофторирования были изучены системы $\text{SiF}_4 - \text{EtOH}$ — (первичный, вторичный или третичный) [54]. Показано, что дегидрофторирование в таких растворах может быть описано уравнениями:



Причем первая схема реализуется при использовании первичных и вторичных аминов ($n=1, 2$); в случае третичных аминов ($n=0$) взаимодействие осуществляется по обеим схемам.

Алифатические диамины [55, 56], ди-, триэтаноламины [57] и высокоосновные N-содержащие гетероциклы (имидазол, бензимидазол и его производные) [58] ведут себя в реакциях дегидрофторирования спиртовых комплексов SiF_4 аналогично алифатическим моноаминам.

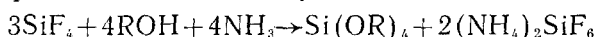
Родственной по отношению к процессам дегидрофторирования спиртовых комплексов тетрафторида кремния является реакция гидролиза SiF_4 , обычно описываемая [59] следующей схемой:



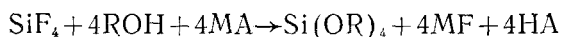
Приведенное уравнение является суммарным и не отражает сложного комплекса равновесий в системе $\text{SiF}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [4]. Отметим, что в кислых кремнефторидных растворах различными методами зафиксировано существование комплекса $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [60—62], образование которого мож-

но рассматривать как первичный акт на пути процесса дегидрофторирования при взаимодействии тетрафторида кремния с водой.

Реакции дегидрофторирования в системах $\text{SiF}_4\text{—ROH—амин}$ $\text{SiF}_4\text{—H}_2\text{O}$ представляют интерес в плане утилизации тетрафторида кремния — многотоннажного отхода производства фосфорных удобрений [6]. В соответствии с патентными данными [63—65], дегидрофторирование спиртовых комплексов осуществляется по схеме:



Выходы тетраалкоксисиланов составляют 70—95%. Тетраалкоксисиланы находят применение в синтезе органосилоксановых олигомеров и полимеров. Согласно [66] тетрафторид кремния реагирует со спиртами в присутствии Zn или Fe ; образующиеся наряду с $\text{Si}(\text{OR})_4$ гексафторсиликаты цинка и железа предложено использовать в качестве консервантов для стройматериалов. Запатентован [67, 68] способ получения тетраалкоксисиланов взаимодействием спиртовых растворов SiF_4 с сульфидами, оксидами, карбидами, хлоридами, карбонатами и цианидами щелочных или щелочноземельных металлов. Реакция описывается общей схемой



и сопровождается образованием фторида или гексафторсиликата металла и летучего соединения HA , например, H_2S , C_2H_2 и др.

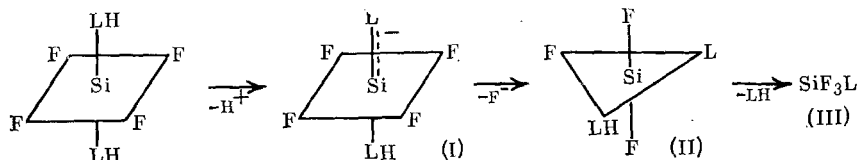
К настоящему времени в промышленном масштабе реализованы схемы утилизации тетрафторида кремния, основанные на процессе его гидролиза [69] с получением тонкодисперсного диоксида кремния, H_2SiF_6 и Na_2SiF_6 . Последний во все возрастающих масштабах используется при получении синтетического криолита и фторида алюминия. SiF_4 гидролизуют водяным паром или в пламени, получаемом при сжигании водорода либо смеси углеводородов [70]. Диоксид кремния отделяется от газовой смеси на керамических фильтрах, HF адсорбируют твердым фторидом натрия с последующей термической регенерацией. В патенте [71] предложен быстрый поточный способ нанесения пленки диоксида кремния на кремниевые полупроводниковые устройства, заключающийся в пропускании над полупроводниковой пластиной смеси SiF_4 , водяного пара и газа-носителя при температурах 700—1000°.

IV. О МЕХАНИЗМЕ ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

Реакции дегидрофторирования аминных и спиртовых комплексов тетрафторида кремния вместе с гидролизом SiF_4 предложено рассматривать с позиций единого механизма [4, 46, 49, 72], учитывающего специфику природы связей во фторокомплексах непреходных элементов. Укажем, что традиционные представления о природе связей в соединениях типа SiF_4X_2 и SiF_4X [1—3] предусматривали участие в связывании $3d$ -АО кремния и целочисленные заселенности последних. Однако, как отмечалось в обзоре [73] на примере пентакоординационных фторокомплексов кремния, практически каждому свидетельству участия $3d$ -АО кремния в образовании связей можно противопоставить контраргумент. По Вильямсу [74] определенное преувеличение роли внешних nd -АО в химии непреходных элементов является результатом исторически обусловленной тенденции трактовать октаэдрическое строение комплексов лишь с учетом двухцентровых двухэлектронных связей (sp^3d^2 -гибридизация АО центрального атома), а не делокализованных многоцентровых связей. В последнее время для описания электронного и геометрического строения фторокомплексов p -элементов все более широко используется альтернативная модель гипервалентных связей Машера [75]. В ее основе лежит постулат Рандла [76] об образовании элементом-комплексобразователем A с ограниченным ns -, np -валентным базисом, помимо обычных двухэлектронных двухцентровых связей

A—F, трехцентровых четырехэлектронных связей F—A—F. В работах [77—79] такая модель была успешно использована для анализа особенностей структуры силатранов, (ароилоксиметил)трифторсиланов с пентакоординированным атомом кремния (IV), а также псевдооктаэдрических комплексов олова (IV).

По аналогии с результатами работы [79] строение исходных комплексов $\text{SiF}_4(\text{LH})_2$ ($\text{L}=\text{RNH}$, R_2N , RO , HO) с *транс*-ориентацией лигандов может рассматриваться на основе двух трехцентровых гипervalентных фрагментов F—Si—F с почти чистым *p*-характером в экваториальной плоскости; аксиальный фрагмент LH—Si—LH образован двумя обычными связями при участии sp_2 -гибридных орбиталей атома кремния. В основе процесса дегидрофторирования лежит вызываемая основанием протонная диссоциация одного внутрисферного лиганда:



Появление в координационном полиэдре кремния π -донорного ацидолиганда L, требующего для образования π -компонента связи Si—L участия соответствующей экваториальной *p*-орбитали кремния, приводит к ослаблению σ -связей Si—F (*цис*-ослабление [80, 81]). Это способствует уходу одного иона фтора из координационной сферы интермедиата (I). В свою очередь пентакоординатный интермедиат (II) теряет слабосвязанный молекулярный лиганд LH с преобразованием в тетракоординационный продукт реакции (III).

Реакции дегидрофторирования, рассмотренные в настоящем обзоре, иллюстрируют конфигурационную лабильность фторокомплексов кремния (IV), т. е. способность атома кремния в зависимости от природы сосуществующих в комплексе лигандов реализовать различные координационные числа (КЧ) от 4 до 6. Явление конфигурационной лабильности обусловлено орбитально-дефицитной природой атома кремния как непереходного элемента и проявляется в легком понижении КЧ_s, при увеличении кратности связи с лигандом в результате его депротонирования. Реакции дегидрофторирования с понижением КЧ центрального атома весьма типичны также для аналогичных фторокомплексов фосфора (V) [82—86]. С другой стороны, для фторокомплексов более тяжелых элементов-аналогов кремния и фосфора — германия (IV) и сурьмы (V) — реакции дегидрофторирования с понижением КЧ центрального атома менее характерны [30, 87]. Относительная стабилизация гексакоординационных фторокомплексов этих элементов связана, очевидно, с увеличением валентного базиса центральных атомов [49, 88].

ЛИТЕРАТУРА

1. Beattie I. R. Quart. Rev. Chem. Soc., 1963, v. 17, p. 382.
2. Алпатова Н. М., Кесслер М. Ю. Журн. структ. химии, 1964, т. 5, с. 332.
3. Эннан А. А., Кац Б. М. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1186.
4. Гельмбольдт В. О., Эннан А. А. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 579.
5. Гельмбольдт В. О., Эннан А. А. Дсп. в ОНИИТЭХИМ № 1151хп-Д83; РЖХим., 1984, 6Л45.
6. Пономаренко В. А., Изнотенко М. А. Химия фторкремнийорганических соединений. М.: Наука, 1979, с. 79.
7. Aylett B. J. In: Preparative Inorganic Reactions/Ed. by Jolly W. L. N. Y.—L.—Sydney: Wiley and Sons, 1965, v. 2, p. 140.
8. Aylett B. J. Organometal. Chem. Rev., 1968, v. A3, p. 151.
9. Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1953.
10. Allan M., Aylett B. J., Ellis I. A. Inorg. Nucl. Chem. Letters., 1966, v. 2, p. 261.
11. Allan M., Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2675.
12. Allan M. Ph. D. Thesis, University of London, 1966.
13. Allan M., Aylett B. J., Ellis I. A. Chem. and Ind., 1966, p. 1417.

14. *Dilts J. A., Ashby E. S.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1230.
15. *Wannagat U., Burger H., Höfler F.* Monatsh. Chem., 1968, B. 99, S. 1198.
16. *Aylett B. J., Burnett G. M.* Англ. пат. № 1041791 (1966); РЖХим., 1967, 11С281.
17. *Aylett B. J., Burnett G. M.* Пат. США № 3234148 (1966); С. А., 1966, v. 64, 16012.
18. *Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J.* Chem. and Ind., 1970, p. 449.
19. *Strathdee G. G.* Ph. D. Thesis. McGill University, Montreal, 1967.
20. *Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 83.
21. *Эннан А. А., Гаврилова Л. А.* Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 3021.
22. *Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Никитин В. И.* Там же, 1976, т. 21, с. 2060.
23. *Гаврилова Л. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Одесса: ФХИ АН УССР, 1979.
24. *Дяткин Б. Л.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 102.
25. *Porritt C. J.* Chem. and Ind., 1974, p. 574.
26. *Сахаров А. В., Суховерхов В. Ф., Юркевич П. Н.* VI Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Новосибирск, 1981, с. 173.
27. *Wannagat U., Höfler F., Bürger H.* Monatsh. Chem., 1968, B. 99, S. 1186.
28. *Кудряшов И. В., Гусев Н. И., Камыщенко С. Д.* Журн. физ. химии, 1967, т. 41, с. 967.
29. *Harris J. J.* Пат. США № 3304160 (1967); С. А., 1967, v. 66, 85852.
30. *Harris J. J., Rudner B. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 75.
31. *Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Горина М. В.* Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1656.
32. *Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Горина М. В.* Журн. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 2691.
33. *Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Гельбина Ж. П.* Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 343.
34. *Gidewell C.* Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 12, p. 219.
35. *Чешко Ф. Ф.* Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 1338.
36. *Aylett B. J., Ellis I. A., Richmond J. R.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 981.
37. *Андрюанов К. А., Базов В. П., Котрелов Г. В.* Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 579.
38. *Moscony J. J., MacDiarmid A. G.* Chem. Commun., 1965, p. 307.
39. *Airey W., Sheldrick G. M., Aylett B. J., Ellis I. A.* Spectrochim. Acta, 1971, v. 27A, p. 1505.
40. *Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О., Петросяц С. П.* Журн. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 2964.
41. *Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Петросяц С. П.* Там же, 1983, т. 28, с. 2693.
42. *Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Петросяц С. П.* Там же, 1985, т. 30, с. 1173.
43. *Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Петросяц С. П., Эннан А. А.* Коорд. химия, 1985, т. 11, с. 1077.
44. *Gierut A. A., Sowa F. J., Niewland J. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 786.
45. *Топчиев А. В., Богомолова Н. Ф.* Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 487.
46. *Guertin J. P., Onyschuk M.* Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1477.
47. *Holzappel L., Borchers E., Kettner H.* In: Silicium, Schwefel, Phosphate, Colloq. Sci. Chem. Intern. Union Reine Angew. Chem. Munster, 1954, p. 63.
48. *Буслаев Ю. А., Гельмбольдт В. О., Петросяц С. П., Эннан А. А.* Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 555.
49. *Гельмбольдт В. О.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1979.
50. *Остапчук Л. В., Гаврилова Л. А., Эннан А. А.* Журн. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 344.
51. *Schmeisser M., Jenkner H. Z.* Naturforsch., 1952, B. 7b, S. 191.
52. *Largrave J. L., Sharp K. G., Wilson P. W.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 995.
53. *Андрюанов К. А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968, с. 178.
54. *Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Сахаров А. В.* Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 3257.
55. *Остапчук Л. В., Гаврилова Л. А., Эннан А. А.* Там же, 1980, т. 25, с. 3279.
56. *Гаврилова Л. А., Остапчук Л. В., Эннан А. А.* Там же, 1981, т. 26, с. 85.
57. *Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Кириченко И. Н.* Там же, 1974, т. 19, с. 3264.
58. *Эннан А. А., Дзержко Е. К., Гаврилова Л. А.* Там же, 1979, т. 24, с. 1556.
59. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с. 321.
60. *Hayek E., Kleboth K.* Monatsch. Chem., 1961, B. 92, S. 1027.
61. *Kleboth K.* Ibid., 1969, B. 100, S. 1057.
62. *Буслаев Ю. А., Петросяц С. П.* Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 163.
63. Пат. Японии № 3361 (1959); РЖХим., 1961, 15Л139.
64. *Scheel K.* Пат. ФРГ № 1002748 (1957); РЖХим., 1958, 44220.
65. *Scheel K., Schmidt H. W.* Пат. ФРГ № 946893 (1956); РЖХим., 1958, 5511.
66. *Jenkner H., Koster A., Scheel K.* Пат. ФРГ № 955236 (1957); РЖХим., 1958, 12200.
67. *Pollok J. M.* Англ. пат. № 866766 (1961); РЖХим., 1962, 6Л109.
68. *Pollok J. M.* Англ. пат. № 901676 (1962); РЖХим., 1963, 11Н67.
69. *Исикава Н., Кобаяси Е.* Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982, с. 57.
70. *Flemmert G. L.* Пат. США № 3087787 (1963); РЖХим., 1965, 2Л106.
71. *Yoshioka Satoshi, Takayanagi Shigetoshi.* Пат. США № 3442700 (1969); РЖХим., 1970, 15Л186.

72. Буслаев Ю. А., Гельмбольдт В. О., Петросяц С. П., Эннан А. А. Докл. АН СССР 1977, т. 237, с. 592.
73. Гельмбольдт В. О., Эннан А. А. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 1176.
74. Williams A. F. A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer, 1979, p. 260.
75. Musher J. I. Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 54.
76. Rundle P. E. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 112.
77. Сидоркин В. Ф., Пестунович В. А., Воронков М. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1363.
78. Воронков М. Г., Кашаев А. А., Зельбст Э. А., Фролов Ю. Л., Дьяков В. М., Губанова Л. И. Там же, 1979, т. 247, с. 1147.
79. Порай-Кошиц М. А. Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 842.
80. Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. Там же, 1975, т. 1, с. 1020.
81. Нефедов В. И. Там же, 1976, т. 2, с. 587.
82. Brown D. H., Frazer G. W., Sharp D. W. A. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 171.
83. Harris J. J., Rudner B. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1392.
84. Ильин Е. Г., Назаров А. П., Буслаев Ю. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 1381.
85. Kolditz V. L., Calov U., Buslaev Yu. A., Ilyin E. G. J. Fluor. Chem., 1980, v. 16, p. 597.
86. Roschenthaler G. V., Storzer W. Ibid., 1982, v. 21, p. 11.
87. Ильин Е. Г., Назаров А. П., Буслаев Ю. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 1149.
88. Ильин Е. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова