

УДК 546.284'161

## ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫЕ ФТОРКРЕМНИЕВЫЕ АНИОНЫ

Гельмбольдт В. О., Эннан А. А.

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу и свойствам солей с пентакоординационными фторкремниевыми анионами. Особенности геометрического строения пентафторсиликатного аниона и его замещенных производных анализируются с учетом гипервалентного характера связывания в комплексах кремния (IV).

Библиография — 94 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| I. Введение . . . . .   | 626 |
| II. Методы синтеза . . . . .  | 626 |
| III. Электронная структура и стереохимия . . . . .                            | 628 |
| IV. Свойства . . . . .  | 633 |
| V. Механизмы внутри- и межмолекулярного обмена лигандов в растворах . . . . . | 636 |
| VI. Использование в препаративном синтезе . . . . .                           | 640 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

С момента публикации известной монографии Соммера [1], обобщившего принципиальные результаты в области динамической стереохимии кремнийорганических соединений, пентакоординационные фторкремниевые анионы стали объектом повышенного интереса исследователей. Соединения этого типа являются потенциальными интермедиатами в разнообразных реакциях с участием тетра- и гексакоординационных фторокомплексов кремния. В частности, пентафторсиликатный анион и его замещенные производные могут рассматриваться как стабильные «модели»  $S_{n,2}$ —Si-интермедиатов в реакциях нуклеофильного замещения с участием соответствующих тетраэдрических фторсиланов [1]. Образование в качестве промежуточных продуктов пентакоординационных фторокомплексов кремния постулировано при обсуждении вероятного механизма реакций дегидрофторирования октаэдрических комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородсодержащими донорными лигандами, приводящих к фторкремнийорганическим соединениям типа фторсиликатов, фторсилазанов и аллоксисиланов с ценным комплексом физико-химических свойств [2].

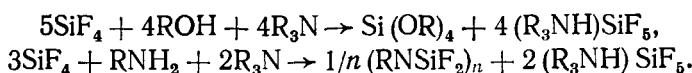
Различным аспектам химии пентакоординационных фторокомплексов кремния посвящены обзоры [3, 4], однако некоторое обобщение сведений о пентакоординационных фторкремниевых анионах содержится лишь в работе [3]. Вместе с тем, в последние годы появилось значительное число интересных публикаций в этой области, и, очевидно, назрела необходимость в новом обзоре. Цель настоящего обзора — систематизация и обобщение опубликованных за последнее десятилетие данных по методам синтеза, геометрическому строению, динамической стереохимии и процессам обмена лигандов в растворах, свойствам и использованию пентакоординационных анионных фторокомплексов кремния в препаративном синтезе.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

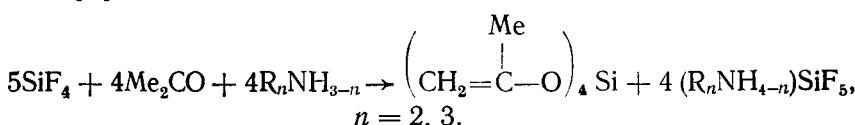
Первые сведения о получении пентафторсиликатов — солей простейшего пентакоординационного фторкремниевого аниона, опубликованы в 1967 г. Кларк и соавт. [5] обнаружили, что реакция  $\text{trans}-[\text{PtHCl}(\text{Et}_3\text{P})_2]$

с тетрафторэтиленом в пирексовой трубке приводит к *транс*-[PtCl(CO)··(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>]SiF<sub>5</sub>. В последующих сообщениях [6, 7] предложен простой метод синтеза пентафторсиликатов, основанный на взаимодействии эквимольных количеств хлорида или бромида тетраалкиламмония и кремниевого ангидрида с водно-метанольным раствором HF. Этим методом получены соединения (R<sub>n</sub>N)SiF<sub>5</sub>, где R=Et, n-Pr, n-Bu. Аналогичная методика описана авторами [8]. Интересно отметить, что продукт взаимодействия SiF<sub>4</sub> и Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, идентифицированный в работе [9] как комплекс SiF<sub>4</sub>·Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, по более поздним данным [10] является пентафторсиликатом гидrido-*трист*-(трифенилфосфин) платины [PtH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]··SiF<sub>5</sub>. Аналогичная реакция BF<sub>3</sub> и Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> приводит к образованию тетрафторборатной соли. Авторы [10] подчеркнули необходимость критической оценки результатов синтеза на основе ковалентных фторидов и основных комплексов металлов, если реакции осуществляются в аппаратуре из стекла.

В работах [11, 12] для синтеза ряда пентафторсиликатов триалкиламмония были использованы реакции дегидрофторирования комплексов тетрафторида кремния со спиртами и первичными аминами в присутствии третичных аминов:



Авторы [13, 14] предложили методику синтеза пентафторсиликатов ди-алкил- и триалкиламмония на основе реакции дегидрофторирования в системе SiF<sub>4</sub> — ацетон — амин, где в качестве донора протонов выступает енольная форма ацетона:



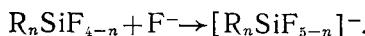
Указанный метод недавно был использован для получения пентафторсиликатов N,N-диалкиланилина (PhNHR<sub>2</sub>)SiF<sub>5</sub> (R=Et, n-Pr, n-Bu) [15].

Как показано [12, 16], достаточно универсальный метод синтеза пентафторсиликатов триалкил- и тетраалкиламмония заключается в обработке соответствующих гексафторсиликатов или «сложных» фторсиликатов с анионами стехиометрического состава Si<sub>2</sub>F<sub>17</sub><sup>3-</sup> и Si<sub>3</sub>F<sub>18</sub><sup>4-</sup> избытком тетрафторида кремния в среде подходящего растворителя (бензола, ацетонитрила, хлористого метиlena). Поскольку фторсиликаты типа (R<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>F<sub>11</sub> или (R<sub>3</sub>NH)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>F<sub>16</sub> представляют собой двойные соли (R<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>·n(R<sub>3</sub>NH)SiF<sub>5</sub> (n=1, 2) [17—20], химизм превращения высших по фтору фторсиликатов в пентафторсиликаты может быть описан общей схемой:



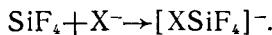
Использование этого метода в препаративном синтезе пентафторсиликатов может лимитироваться лишь слабой растворимостью исходных гексафторсиликатов или двойных фторсиликатов в аprotонных растворителях.

Предложена общая методика синтеза пентафторсиликатов, а также смешанных пентакоординационных алкил- и арилфторсиликатов тетраалкиламмония, в основе которой лежит реакция между SiF<sub>4</sub> или R<sub>n</sub>SiF<sub>4-n</sub> (n=1, 2) и R<sub>n</sub>NF в метаноле [21]:

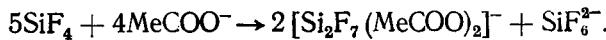


Несмотря на сложность получения фторида тетраалкиламмония, свободного от примесей, последний метод получил широкое распространение. Он, в частности, был использован в синтезе практически всех образцов солей с пентакоординационными фторкремниевыми анионами для рентгеноструктурных исследований.

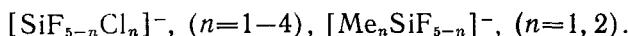
Описан аналогичный способ получения смешанных анионов типа  $[XSiF_4]^-$  реакцией между тетрафторидом кремния и  $Me_4NX$  [ $X=CF_3COO^-$ ,  $MeCOO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$  и др.] в среде жидкого сернистого ангидрида или хлористого метилен [22]:



Введение избыточного количества тетрафторида кремния в реакцию с ацетат-ионом приводит к образованию биядерного аниона с мостиковым атомом фтора и экваториальным расположением монодентатных групп  $MeCOO^-$ :



Предложенный [21, 22] путь синтеза пентакоординационных фторкремневых анионных получил развитие в сообщениях [23, 24], авторы которых использовали технику низкотемпературной матричной изоляции для получения солей цезия с анионами  $SiF_5^-$ ,



Получено также соединение  $KSiF_5$ . Методика синтеза заключалась в испарении соответствующего фторида металла ( $CsF$ ,  $KF$ ) и последующей соконденсации с образцами  $SiF_4$ ,  $SiF_{4-n}Cl_n$  ( $n=1-4$ ) или  $Me_nSiF_{4-n}$  ( $n=1, 2$ ) в аргоновой матрице при низких температурах.

В заключение отметим простой метод синтеза пентафторсиликата трипропиламмония взаимодействием трипропиламина с раствором кремнефтористоводородной кислоты (мольное отношение 1 : 3) [25]. К сожалению, указанная методика не является универсальной и при использовании других третичных аминов приводит к двойным гекса-, пентафторсиликатам триалкиламмония.

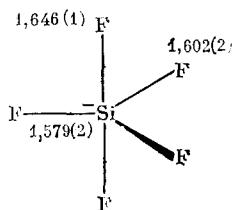
### III. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ

Как отмечалось [2, 3], специфика строения и реакционной способности фторокомплексов непереходных элементов находит наиболее адекватное отражение в модели гипервалентных связей [26]. Формально элементы IVB подгруппы не входят в классификацию типов гипервалентности, предложенную Машером для электроноизбыточных элементов VB – VIIIB подгрупп. Рамки представлений [26] были расширены Воронковым с соавтор. [27–30], модифицировавшими исходную схему формирования четырехэлектронной трехцентровой связи (неподеленная электронная пара (НЭП) центрального атома и два неспаренных электрона лигандов) для описания механизма аксиального связывания в пентакоординационных комплексах кремния(IV) типа силатранов (ароилоксиметил)трифторсиликанов и родственных соединений.

В комплексах  $X-Si(OCH_2CH_2)_3N$  и  $XC_6H_4COOCH_2SiF_3$  координационный полиэдр кремния представляет собой несколькоискаженную тригональную бипирамиду; образование гипервалентных аксиальных фрагментов  $X-Si\leftarrow N$  и  $F-Si\leftarrow O$  реализуется за счет внутримолекулярной координации с использованием НЭП лиганда (атома азота или кислорода). Из четырех валентных АО кремния три ( $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ) участвуют в экваториальном связывании в виде  $sp^2$ -гибридов, образуя три двухэлектронные двухцентровые связи. Связь в линейном фрагменте  $X-Si\leftarrow N$  и несколько изогнутом  $F-Si\leftarrow O$  ( $\angle FSiO = 175-179^\circ$ ) осуществляется за счет  $3p_z$ -АО кремния и АО аксиальных лигандов (по одной от каждого атома), т. е. это трехорбитальная трехцентровая или гипервалентная-II связь по Машеру [26]. Указанная схема аксиального связывания распространяется на пентафторсиликатный анион и его замещенные производные.

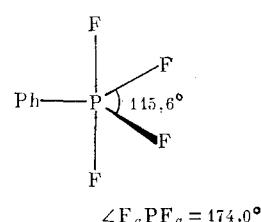
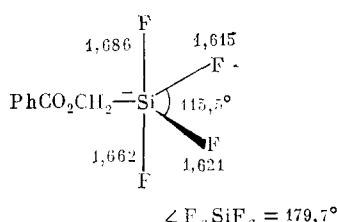
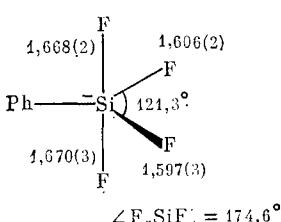
Первые аргументы в пользу тригонально-бипирамидального строения аниона  $SiF_5^-$  основывались на результатах спектроскопических исследований [7, 21]. В частности, по данным [7], наличие в спектре КР ацетонитрильного раствора пентафторсиликата тетра-*n*-пропиламмония

интенсивной поляризованной полосы при  $708 \text{ см}^{-1}$  (мода  $A_1'$ ), неактивной в ИК-спектре, согласуется с  $D_{3h}$ -симметрией аниона  $\text{SiF}_5^-$ . Существенные аналогии в ИК- и КР-спектрах  $\text{SiF}_5^-$  и  $\text{PF}_5$  (для последнего соединения тригонально-бипирамидальная конфигурация надежно установлена) подтверждают такой вывод. Попытка определения структурных параметров пентафторсиликатного аниона в кристаллах соли  $(\text{Ph}_3\text{As})\text{SiF}_5$  оказалась неудачной из-за сложного типа кристаллографической разупорядоченности [31]. Позднее были опубликованы результаты рентгеноструктурного исследования комплексной соли  $[\text{IrH}_2\text{CO} \cdot (\text{PPh}_3)_3]\text{SiF}_5$  [10]. Геометрия аниона  $\text{SiF}_5^-$  лишь незначительно отличалась от идеализированной тригонально-бипирамидальной, однако точность определения структурных параметров была ограничена интенсивными колебательными движениями аниона и составляла  $0,04 \text{ \AA}$  для длин связей и  $4^\circ$  для валентных углов. Длины аксиальных и экваториальных связей  $\text{Si}-\text{F}$  в пределах ошибки эксперимента совпадали, составляя в среднем  $1,69 \text{ \AA}$ . Лишь сравнительно недавно было выполнено прецизионное определение молекулярной структуры аниона  $\text{SiF}_5^-$  в соли  $(\text{PhCH}_2\text{NMe}_3)\text{SiF}_5$  [32]. Пентафторсиликатный анион имеет несколько искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию симметрии  $C_2$  (ось второго порядка проходит через атом кремния и один из экваториальных лигандов), причем в полном соответствии с представлениями модели [26] аксиальные связи  $\text{Si}-\text{F}$  длиннее (слабее) экваториальных:



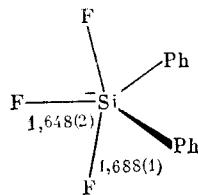
Аксиальный фрагмент  $\text{F}-\text{Si}-\text{F}$  практически линеен ( $\angle \text{F}_a\text{SiF}_a = 179,4^\circ$ ). Интересно отметить, что по данным ИК-спектроскопического исследования пентафторсиликатный анион в матрично-изолированных солях  $\text{MSiF}_5$  ( $\text{M}=\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  сопоставимые по размерам с незамещенным катионом  $\text{NH}_4^+$ ) имеет аксиально-искаженную геометрию симметрии  $C_{3v}$  [23]. Указанное наблюдение также находит естественное объяснение в рамках модели гипervalентных связей [26]. Поскольку схема трехцентрового связывания предусматривает заметный перенос электронной плотности в пределах аксиальной группировки  $\text{F}-\text{Si}-\text{F}$ , последняя отличается высокой полярностью и должна быть максимально чувствительна к возмущающему эффекту малых катионов с высокой плотностью заряда и высокой поляризующей способностью.

В сообщениях [33, 34] приведены результаты рентгеноструктурного исследования фенилтетрафторсиликата тетрапропиламмония и (бензоилоксиметил) тетрафторсиликата 1,10-фenantролиния. Анионы  $[\text{PhSiF}_4]^-$  и  $[\text{PhCOOC}_2\text{CH}_2\text{SiF}_4]^-$  имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды с фенильной или бензоилоксиметильной группой в экваториальном положении:



Аналогичное строение найдено для изоэлектронного фенилтетрафторфосфорана [35]. Расположение электроположительных лигандов в эк-

ваториальной плоскости соединений и характер угловых деформаций комплексов при замещении отвечают концепции гипервалентности. Структура трехцентровых аксиальных связей стабильна лишь в случае высокоэлектроотрицательных лигандов, причем из модели [26] следует, что аксиальная и экваториальная группировки связей в определенной степени независимы в передаче электронных эффектов. В этой связи логично допустить, что практически идентичное угловое искажение группировок  $F_a-Si-F_a$  в  $[PhSiF_4]^-$  и  $F_a-P-F_a$  в  $PhPF_4$  связано с близким стерическим эффектом фенильного лиганда в обоих комплексах, в то время как различия в экваториальных угловых деформациях обусловлены действующими в противоположных направлениях стерическим и электронным эффектами. Если первый сжимает углы  $F_eSiF_e$  и  $F_ePF_e$ , то второй, напротив, увеличивает их значения по сравнению с идеализированным углом для  $sp^2$ -гибридных АО ( $120^\circ$ ) вследствие увеличения вклада  $s$ -АО в связи Si—C, P—C и уменьшения доли  $s$ -АО в связях Si—F, P—F (правило Бента [36]). В случае комплекса более электроположительного кремния ( $\text{ЭO}_{\text{Si}} < \text{ЭO}_{\text{P}}$ ) вклад «электронной» составляющей деформирующих сил оказывается большим, чем для производного фосфора (доля  $s$ -АО Si в связи Si—C превышает долю  $s$ -АО P в связи P—C), что приводит, за вычетом вклада стерического эффекта фенильного лиганда, к наблюдаемым различиям в деформациях экваториальных углов ( $\langle F_eSiF_e \rangle - \langle F_ePF_e \rangle$ ). Альтернативная трактовка характера угловых деформаций в изоэлектронных соединениях  $[PhSiF_4]^-$  и  $PhPF_4$ , основанная на представлениях модели Гиллеспи — Найхольма [37], приведена в работе [33]. По данным [32], особенность структуры дифенилтрифтормолибдата аниона в кристаллах  $(Me_4N)[Ph_2SiF_3]$  заключается в приблизительно одинаковом удлинении аксиальных и экваториальных связей Si—F по сравнению с незамещенным анионом  $SiF_5^-$ ; углы  $C_e-Si-C_e$ ,  $F_a-Si-F_a$  равны  $118,9$  и  $187,5^\circ$  при идеализированных значениях  $120$  и  $180^\circ$  соответственно:

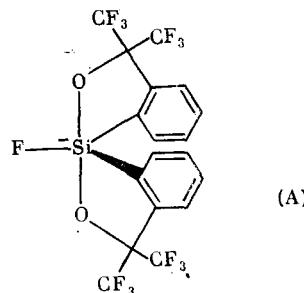


Отметим, что ранее экваториальное расположение фенильных лигандов в тригонально-бипирамидальной структуре аниона  $[Ph_2SiF_3]^-$  было установлено при анализе низкотемпературных спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  растворов соли  $(Et_4N)[Ph_2SiF_3]$  в хлористом метилене [21]. Аналогично, характер ИК-спектра аниона  $[MeSiF_4]^-$  в области проявления колебаний  $\nu(SiF)$  (полосы поглощения при  $712$ ,  $825$ ,  $837$  и  $862\text{ см}^{-1}$ ) и  $\delta(SiF)$  ( $450\text{ см}^{-1}$ ) указывает на симметрию аниона типа  $C_{2v}$  или более низкую, с метильной группой в экваториальной позиции [24].

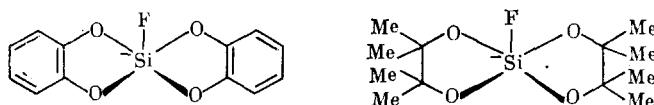
Рассмотренные выше структуры замещенных анионов типа  $[R_nSiF_{5-n}]^-$  ( $n=1, 2$ ) иллюстрируют выполнимость известного эмпирического правила Мьютертиса [38], согласно которому для тригонально-бипирамидальной конфигурации комплексов непереходных элементов стабильны изомеры с аксиальной ориентацией наиболее электроотрицательных заместителей. Однако комплексы  $SiF_4(L)$ ,  $L=Me_nNH_{3-n}$ , ( $n=-0-3$ ) [39, 40] или  $Pu$  [41], судя по данным ИК-спектров, имеют неожиданное с точки зрения представлений [26, 37] строение с молекулярными лигандами в аксиальной позиции. Такая геометрия, по крайней мере для комплекса  $SiF_4(NH_3)$ , хорошо воспроизводится в расчетах *ab initio* [42, 43]. Из четырех альтернативных конфигураций координационного полиэдра  $SiF_4N$  симметрии  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{4v}$  и  $C_s$  минимальной энергией обладает  $C_{3v}$ -структура, причем по данным малликовского анализа заселенностей величина эффективного отрицательного заряда

на атоме азота ( $-1,15$ ) превышает заряды на атомах фтора ( $-0,49(a)$ ,  $-0,48(e)$ ). Если вслед за автором [42] попытаться провести корреляцию между электроотрицательностями (по Полингу) и эффективными зарядами атомов (по Малликену), то становится понятным аксиальное положение формально менее электроотрицательного атома азота молекулы аммиака в тригонально-бипирамидальной структуре комплекса  $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)$ . Как показывают результаты квантовохимического анализа (полуэмпирическая схема МПДП) [44, 45], образование модельных анионов  $[\text{XSiH}_4]^-$  ( $\text{X}=\text{H}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$ ) и молекулярного комплекса  $\text{FSiH}_3$  ( $\text{O}=\text{CH}-\text{OH}$ ) по реакции  $\text{XSiH}_3 + \text{Y}$  ( $\text{Y}=\text{H}^-, \text{O}=\text{CH}-\text{OH}$ ) сопровождается более существенным изменением (увеличением) межъядерных расстояний  $\text{X}_e-\text{Si}$  по сравнению с расстоянием  $\text{H}_e-\text{Si}$ . Последнее свидетельствует об эффекте *транс*-ослабления аксиальных связей при упрочнении координации и является логическим следствием модельных представлений [26, 27]. Авторы [44, 45] отметили значительные вклады АО экваториальных лигандов в верхнюю занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО), описывающую фрагмент  $\text{X}_e-\text{Si}-\text{H}$  анионов  $[\text{XSiH}_4]^-$ . В этой связи было подчеркнуто, что полная гипервалентная схема должна учитывать АО экваториального окружения атома кремния.

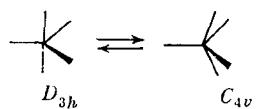
Интересными стереохимическими объектами являются монофторкремниевые анионы с двумя циклообразующими О-донорными лигандами ( $\lambda^5$ -Si-спиросиликаты). Первые представители этого класса соединений были структурно охарактеризованы сравнительно недавно. Геометрия аниона (A) в соли *трист*(диметиламино)сульфония представляет собой несколько искаженную тригональную бипирамиду симметрии  $C_2$ ;  $\angle \text{SiO}=176,6^\circ$ ,  $\angle \text{CSiC}=132,2^\circ$ ,  $\angle \text{FSiO}=91,5, 91,9^\circ$ , длина связи  $\text{Si}-\text{F}_e$  1,632(3) Å [46]:



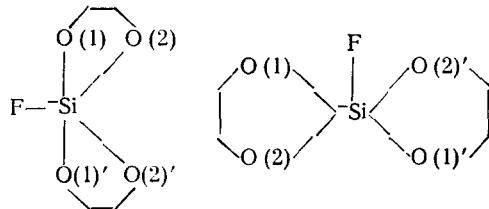
Другую форму координационного полиэдра кремния (IV) имеют структуры спиробициклических анионов  $[(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{SiF}]^-$  [47] и  $[(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SiF}]^-$  [48]:



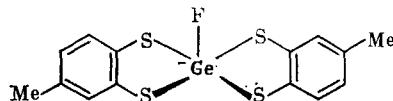
Ближайшее окружение атома кремния в указанных комплексах имеет искаженное тетраонально-пирамидальное (ТП) строение. Как показано [49, 50], структуры всех известных пентакоординационных комплексов могут быть расположены в ряд, демонстрирующий плавный переход от идеальной тригонально-бипирамидальной (ТБП) геометрии (симметрия  $D_{3h}$ ) через промежуточные конфигурации симметрии  $C_{2v}$  к предельной ТП геометрии ( $C_{4v}$ ). Наблюдаемые отклонения реальных структур комплексов  $\text{MX}_5$  от идеализированных  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$ -конфигураций соответствуют  $C_{2v}$ -координате процесса псевдовращения Берри [51]:



С помощью формальной процедуры, предложенной авторами [52], можно количественно соотнести реальную структуру пентакоординационного комплекса симметрии  $C_{2v}$  с  $D_{3h}$ - $C_{4v}$ -предельными конфигурациями. Предел ТБП конструируется при размещении атомов O(1), O(1)' спиробициклического аниона в аксиальных и O(2), O(2)' в экваториальных позициях, а ТП предел – при аксиальной ориентации атома фтора:



Атом фтора является опорным лигандом (pivot ligand) в процессе Берри. По данным [47, 48], каждый из анионов  $[(OC_6H_4O)_2SiF]^-$  и  $[(OCMe_2CMe_2O)_2SiF]^-$  в солях тетраалкиламмония образует по две кристаллографически независимые формы, искаженные в сторону ТП предела на 68,7 и 52,8 или 69,1 и 52,3% соответственно. Интересно отметить, что искажение структуры изоэлектронного аниона  $[(OC_6H_4O)_2SiF]^-$  в сторону ТП предела составляет уже 81% [53], в то время как аналогичные деформации структуры фосфорного аналога  $(OC_6H_4O)_2PF$  составляют 65% [54]. Видно, что степени искажения координационных полиэдров кремния(IV) и фосфора(V) достаточно близки, в то время как для комплекса наиболее электроположительного из триады элементов, германия(IV), деформации в направлении  $C_{4v}$ -предела максимальны. Особенности структурных деформаций в пентакоординационных комплексах  $p$ -элементов обсуждались в обзоре [55] с привлечением представлений Гиллеспи – Найхольма. В рамках модели гипервалентных связей ТП структура спиробициклических монофторкремниевых анионов и их изоэлектронных аналогов может быть описана на основе двух гипервалентных группировок O–Si–O с участием  $3p_x$ ,  $3p_y$ -АО кремния, формирующих экваториальную плоскость комплексов, и  $sp_z$ -гибрида аксиальной связи Si–F. Повышенная устойчивость ТП конфигурации аниона  $[(OC_6H_4O)_2GeF]^-$  по сравнению с соответствующими производными кремния(IV) и фосфора(V) вполне естественна, поскольку именно для наиболее электроположительного германия достигается максимальная стабилизация гипервалентных трехцентровых группировок. Важность выполнения условия  $\mathcal{E}O_A \ll \mathcal{E}O_L$ , обеспечивающего стабильность гипервалентных связей L–A–L становится очевидной при сопоставлении структур анионов  $[(OC_6H_4O)_2CHF]^-$  и  $[(SC_7H_6S)_2GeF]^-$  [53]. Несмотря на структурное подобие хелатообразующих лигандов в этих комплексах, тиоаналог



искажен в сторону идеальной ТП конфигурации лишь на 40%.

Отмеченная выше близость количественных характеристик структурных деформаций в пентакоординационных изоэлектронных фторокомплексах кремния(IV) и фосфора(V) может быть связана с представлениями Вартлетта [56] о характеристической энергии разделения  $ns$ - и  $np$ -орбиталей для непереходных элементов данного  $n$ -го периода. Концепция [56] базировалась на известном факте приблизительного постоянства валентных углов в каждой из серий изоэлектронных соединений  $p$ -элементов в неполновалентном состоянии:  $PF_3-SF_3^+$ ,  $AsF_3-SeF_3^+$ ,  $SbF_5^{2-}-TeF_5^- - IF_5-XeF_4^+$ . Впоследствии взгляды автора [56] были использованы для объяснения близости значений констант изомеризации изоэлектронных гексакоординационных тетрафтороком-

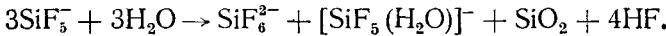
плексов *p*-элементов IV – VI групп третьего – пятого периодов [57]. Укажем, что автоматический перенос представлений [56] на комплексы с центральными атомами в высших степенях окисления не вполне корректен. Если для ТП комплексов типа  $\text{AF}_5\text{E}$  ( $\text{E}$  – НЭП) экваториальные связи  $\text{F}-\text{A}-\text{F}$  носят чистый *p*-характер (гипервалентные-I связи по терминологии [26]), то в ТБП и ТП структурах комплексов элементов IV – V групп аксиальное и экваториальное связывание на основе трехцентровых группировок  $\text{L}-\text{A}-\text{L}$  требует определенного участия  $ns$ -АО атома А (гипервалентные-II связи). По соображениям симметрии этим вкладом обычно пренебрегают [27], однако представляется вполне вероятным, что обнаруженные различия в структурных деформациях пентаординационных фторокомплексов кремния(IV) и фосфора(V) связаны с различной степенью диспропорционирования системы гипервалентных связей [58] указанных элементов при неодинаковых вкладах  $3s$ -АО центральных атомов.

#### IV. СВОЙСТВА

Пентафторсиликаты тетраалкиламмония в виде растворов в нитрометане ведут себя как электролиты типа 1:1 [7]. В водных растворах пентафторсиликаты в заметной степени гидролизованы [7]. Согласно наблюдениям авторов [11], гидролиз пентафторсиликата триметиламмония во влажном воздухе описывается схемой:



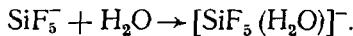
Судя по данным ИК-спектров, аналогичное превращение претерпевает анион  $\text{SiF}_5^-$  при растворении двойной соли  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{SiF}_6(\text{Et}_2\text{NH}_2)\text{SiF}_5$  в воде [13]. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  19,1%-ного водного раствора  $(\text{Pr}_3\text{NH})\text{SiF}_5$  свидетельствуют о реализации более сложного равновесия [59]:



Нагревание водного раствора  $(\text{Ph}_4\text{As})\text{SiF}_5$  приводит к быстрому и количественному гидролизу [8] по уравнению:



В то же время автор [60] удовлетворительно интерпретировал ИК- и КР-спектры водного раствора пентафторсиликата тетраэтиламмония в предположении  $C_{4v}$ -симметрии координационного полиэдра кремния, т. е. образование пентафтораквокомплекса не сопровождается перераспределением фтора в растворе:



Устойчивость пентафторсиликатов диалкил-, триалкил- и тетраалкиламмония закономерно увеличивается с ростом размера катиона [7, 12, 13], что связано с уменьшением его поляризующего действия. Например, дизопропилэтаптамин образует стабильный пентафторсиликат. Пентафторсиликат триэтиламмония устойчив в бензольных и ацетонитрильных растворах, но при удалении растворителя теряет  $\text{SiF}_4$  с образованием соединения  $(\text{Et}_3\text{NH})_4\text{Si}_2\text{F}_{16}$ , представляющего собой двойную соль  $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6 \cdot 2(\text{Et}_3\text{NH})\text{SiF}_5$  [20]. Соль  $(\text{Me}_3\text{NH})\text{SiF}_5$  с уменьшением размеров катиона устойчива в ацетонитрильных, но не в бензольных растворах. Однако все попытки выделить пентафторсиликат триметиламмония кристаллизацией при низких температурах приводили к продукту состава  $(\text{Me}_3\text{NH})_3\text{Si}_2\text{F}_{11}$  [12]. Аналогично, пентафторсиликаты диэтил- и дибутиламмония стабильны в среде сольватирующего ацетона; удаление растворителя сопровождается образованием двойных солей  $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{SiF}_6 \cdot (\text{R}_2\text{NH}_2)\text{SiF}_5$  [13]. По данным [9], соединение  $(\text{Pr}_4\text{N})\text{SiF}_5$  устойчиво при нагревании в вакууме до  $230^\circ\text{C}$ , в то время как пентафторсиликат тетраметиламмония при  $100^\circ\text{C}$  диспропорционирует по

уравнению:



Это подтверждено ИК-спектром твердого остатка [61]. Согласно результатам термогравиметрического анализа [25], пентафторсиликат трипропиламмония в температурном интервале 207–273° С диссоциирует с полным выделением компонентов в газовую фазу:

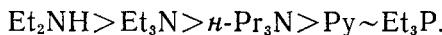


В сообщениях [13, 62] предложено рассматривать акт диссоциации пентафторсиликатов в рамках колебательного движения аниона типа  $A_2''$ , гладко переводящего комплекс  $\text{SiF}_5^-$  симметрии  $D_{3h}$  в молекулу  $\text{SiF}_4(T_d)$ . Промежуточные искаженные структуры аниона  $\text{SiF}_5^-$ , связывающие исходную геометрию комплекса с тетраэдрическим продуктом реакции, должны иметь симметрию  $C_{3v}$ :

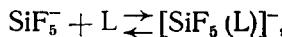


Согласно представлениям метода структурных корреляций [63],  $A_2''$ -путь аниона  $\text{SiF}_5^-$  может быть реконструирован путем анализа деформации геометрии аниона в кристаллических структурах пентафторсиликатов с катионами различного поляризующего действия. Как отмечалось выше, в солях с крупными катионами геометрия аниона  $\text{SiF}_5^-$  лишь незначительно отличается от идеализированной ТБП, в то время как для изолированных в низкотемпературной аргоновой матрице солей  $\text{MSiF}_5$  ( $M=\text{K}^+, \text{Cs}^+$ ) обнаружена ожидаемая аксиально-искаженная структура аниона симметрии  $C_{3v}$ .

Обладая заметными акцепторными свойствами, пентафторсиликаты тетраалкиламмония реагируют с аммиаком [7, 61, 64] и метиламинами [61], образуя комплексные соли  $(\text{R}_4\text{N})[\text{SiF}_5(\text{Me}_n\text{NH}_{3-n})]$  ( $n=0-3$ ), выделенные в индивидуальном состоянии. Использование спектроскопических методов позволило исследовать донорно-акцепторное взаимодействие между анионом  $\text{SiF}_5^-$  и рядом оснований в неводных средах. Авторы [7] применили ИК-спектроскопию для изучения комплексообразования в системе  $\text{SiF}_5^- - \text{L} - \text{MeCN}$ , предварительно установив, что растворение пентафторсиликата в ацетонитриле не сопровождается координацией молекул растворителя. Увеличение концентрации молекулярного лиганда  $\text{L}$  вызывало уменьшение интенсивности характеристической для аниона  $\text{SiF}_5^-$  полосы поглощения  $\nu(\text{Si}-\text{F}) \sim 874 \text{ см}^{-1}$ , на основании чего установлен следующий порядок изменения донорной способности лигандов по отношению к  $\text{SiF}_5^-$ :



В такой же последовательности уменьшается основность указанных лигандов. По данным [65], введение аммиака или диэтиламина в раствор  $(\text{Pr}_4\text{N})\text{SiF}_5$  в хлористом метилене приводит к равновесию



контролируемому по спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Понижение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону образования псевдооктаэдрического аниона.

Интересно отметить, что изучение взаимодействия  $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{PhSiF}_4]$  и  $\text{Pr}_4\text{NF}$  в среде хлористого метилена позволило разрешить вопрос о строении комплексных анионов  $[\text{RSiF}_5]^{2-}$ , длительное время остававшийся дискуссионным. Существовало мнение [21, 66], что при отсутствии структурных данных соединения эмпирической формулы  $M_2[\text{RSiF}_5]$  ( $M$  – катион щелочного металла, аммония или алкиламмония) следует рассматривать скорее как двойные соли  $M_2[\text{RSiF}_4]\text{F}$ , содержащие пентакоординационные анионы  $[\text{RSiF}_4]^-$ , а не как замещенные производные соответствующих гексафторсиликатов. Однако авторы [66] установили, что акцептирование анионом  $[\text{PhSiF}_4]^-$  иона фтора приводит к

Таблица 1

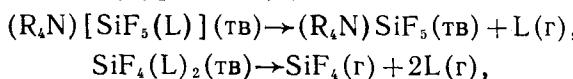
## Энталпии реакций диссоциации фторокомплексов кремния с азот-донорными лигандами

| Комплекс  | $\Delta H^\circ$ , ккал·моль $^{-1}$ | Ссылки   |
|---|--------------------------------------|----------|
| (Et <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )]     | 6,0±0,4                              | [61]     |
| (Pr <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )]     | 12,0±0,5                             | [61, 64] |
| »—»   | 7,9                                  | [7]      |
| (Bu <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )]     | 16,8±0,6                             | [61]     |
| (Pent <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )] * | 14,5±0,7                             | [61]     |
| (Pent <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (MeNH <sub>2</sub> )] | 14,3±0,3                             | [61]     |
| (Pent <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (Me <sub>2</sub> NH)] | 12,3±0,3                             | [61]     |
| (Pent <sub>4</sub> N) [SiF <sub>5</sub> (Me <sub>3</sub> N)]  | 12,4±0,7                             | [61]     |
| SiF <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | 52,7±1,9                             | [67]     |
| »—»   | 54,6                                 | [68]     |
| SiF <sub>4</sub> (MeNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>            | 58,1±1,9                             | [67]     |
| SiF <sub>4</sub> (Me <sub>2</sub> NH) <sub>2</sub>            | 55,2±0,7                             | [67]     |
| SiF <sub>4</sub> (Me <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>             | 40,5±0,4                             | [67]     |
| »—»   | 41,5                                 | [69]     |

\* Pent = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

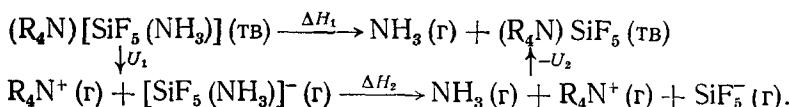
тексакоординационному комплексу [PhSiF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, строение которого однозначно доказано низкотемпературными спектрами ЯМР <sup>19</sup>F.

Пентафторсиликатный анион можно рассматривать как продукт частичной компенсации акцепторной способности тетрафторида кремния при координации последним одного иона фтора. Соответственно анион SiF<sub>5</sub><sup>-</sup> должен обладать меньшей кислотностью по Льюису, чем исходная молекула SiF<sub>4</sub>. Этот достаточно очевидный вывод подтверждается количественными данными по энталпиям реакций диссоциации комплексов (R<sub>4</sub>N)[SiF<sub>5</sub>(L)] и SiF<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>:



определенным на основании результатов тензиметрических измерений (табл. 1).

Обращает на себя внимание заметное различие в значениях энталпии диссоциации комплекса (Pr<sub>4</sub>N)[SiF<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)], полученных разными исследователями. По мнению авторов [64], величина  $\Delta H=7,9$  ккал·моль $^{-1}$  не является истинной энталпийей диссоциации комплекса, а представляет собой усредненную энталпию двух процессов — адсорбции амиака на поверхности твердого пентафторсиликата и собственно диссоциации комплекса. Как следует из данных табл. 1, энталпии диссоциации комплексов (R<sub>4</sub>N)[SiF<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)] зависят от размера катиона, возрастаая в ряду Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup><Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup><Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>~Pent<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. В сообщении [61] рассмотрен термодинамический цикл:



Отсюда

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + (U_1 - U_2).$$

Было постулировано [61], что для комплексов (R<sub>4</sub>N)SiF<sub>5</sub> и (R<sub>4</sub>N)·[SiF<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)] с катионами, превосходящими по размерам анионы SiF<sub>5</sub><sup>-</sup> и [SiF<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>, структура кристаллической решетки определяется, главным образом, упаковкой катиона, и энергии кристаллических решеток комплексов весьма близки. Учет этого приближения ( $U_1=U_2$ ) приводит к равенству экспериментально определяемой энталпии диссоциации ( $\Delta H_1$ ) и соответствующей величины ( $\Delta H_2$ ) для процесса в газовой фазе, независимо от характера катиона. Как полагают авторы

[61], условию  $U_1 = U_2$  отвечают тетрабутил- и тетрапентиламмонийные комплексы, а некоторое различие в энталпиях диссоциации этих соединений может быть связано с тем, что член  $(U_1 - U_2)$  представляет собой разность двух больших величин. Значение  $\Delta H^\circ = 16,8 \pm 0,6$  ккал·моль<sup>-1</sup> принято в работе [61] в качестве нижнего предела величины энталпии диссоциации комплексного аниона  $[\text{SiF}_5(\text{NH}_3)]^-$  в газовой фазе. Если считать, что энергии кристаллических решеток комплексов  $(\text{R}_4\text{N}) \cdot [\text{SiF}_5(\text{L})]$  и  $\text{SiF}_4(\text{L})_2$  близки [64], то приведенные в табл. 1 термохимические данные свидетельствуют о меньшей акцепторной способности аниона  $\text{SiF}_5^-$  по отношению к указанному кругу доноров в сравнении с тетрафторидом кремния.

## V. МЕХАНИЗМЫ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ОБМЕНА ЛИГАНДОВ В РАСТВОРАХ

Как известно [7], ИК- и КР-спектроскопические исследования свидетельствуют о реализации для аниона  $\text{SiF}_5^-$  в твердом состоянии и в неводных растворах ТБП конфигурации с неравноценными аксиальными и экваториальными связями  $\text{Si}-\text{F}$ . В то же время спектры ЯМР <sup>19</sup>F пентафторсиликатов показывают эквивалентность всех атомов фтора [16, 21, 65]. Это кажущееся противоречие может быть объяснено различием характеристических времен указанных методов и быстрым (в шкале времени ЯМР) обменом аксиальных и экваториальных атомов фтора. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, спектроскопическая эквивалентность атомов фтора проявляется также в монозамещенных анионах  $[\text{RSiF}_4]^-$  и  $[\text{XSiF}_4]^-$ , однако низкотемпературные спектры ЯМР <sup>19</sup>F дизамещенных анионов  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$  и  $[\text{PhMeSiF}_3]^-$  содержат раздельные сигналы неэквивалентных  $\text{F}_a$  и  $\text{F}_e$ .

Факт сохранения спин-спинового взаимодействия (CCB) <sup>29</sup>Si—<sup>19</sup>F в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F растворов пентафторсиликатов при температурах ниже  $-60^\circ\text{C}$  связывается [21] с внутримолекулярным характером обмена лигандов, происходящим, вероятнее всего, по механизму псевдовращения Берри [51]. Напомним, что результатом обмена является перестановка позиций двух аксиальных и двух экваториальных лигандов в ТБП структуре аниона; ТП конфигурация выступает в качестве

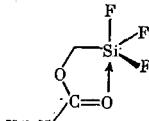
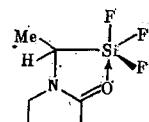
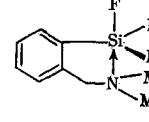
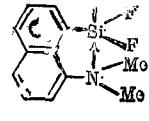
Таблица 2

Параметры спектров ЯМР<sup>19</sup>F пентакоординационных фторкремниевых анионов в неводных растворах [21, 22, 70]

| Соединение   | Растворитель                    | Химический сдвиг <sup>19</sup> F, отн. $\text{CFCl}_3$ , м. д. | $J$ ( <sup>29</sup> Si— <sup>19</sup> F), Гц | $t$ , $^\circ\text{C}$ |
|--|---------------------------------|--|--|------------------------|
| $(\text{Pr}_4\text{N}) \text{SiF}_5$                         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 136,0  | 148±2  | -66                    |
| $(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{MeSiF}_4]$                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 110,9  | 218±1  | -60                    |
| $(\text{Bu}_4\text{N}) [\text{MeSiF}_4]$                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 110,5  | 218  | -60                    |
| $(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{BuSiF}_4]$                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 116,6  | 223±2  | -62                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{PhSiF}_4]$                     | $\text{Me}_2\text{SO}$          | 116,8  | 205  | 25                     |
| $(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{PhSiF}_4]$                     | $\text{CHCl}_3$                 | 119,2  | 206±2  | 35                     |
| $(\text{Et}_4\text{N}) [\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$            | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 98,0 ( $\text{F}_a$ );<br>134,0 ( $\text{F}_e$ )               | 254±4<br>212±2                               | -62                    |
| $(18\text{-краун-6}\cdot\text{K}) [\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$ | ацетон- $d_6$ /<br>/венилхлорид | 100,5 ( $\text{F}_a$ );<br>133,9 ( $\text{F}_e$ )              | 252,7<br>204,6                               | -62                    |
| $(18\text{-краун-6}\cdot\text{K}) [\text{PhMeSiF}_3]$        | ацетон- $d_6$ /<br>/венилхлорид | 83,5 ( $\text{F}_a$ );<br>133,3 ( $\text{F}_e$ )               | 251<br>210                                   | -62                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{CF}_3\text{COOSiF}_4]$         | $\text{SO}_2$                   | 124,9  | 92   | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{MeCOOSiF}_4]$                  | $\text{SO}_2$                   | 120,8  | 155  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{PhSSiF}_4]$                    | $\text{SO}_2$                   | 125,5  | —  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{ClO}_3\text{SiF}_4]$           | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 135,7  | —  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{HCOOSiF}_4]$                   | $\text{SO}_2$                   | 117,8  | —  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{NO}_2\text{SiF}_4]$            | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 136,5  | 150  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{NO}_3\text{SiF}_4]$            | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 142,3  | —  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{N}_3\text{SiF}_4]$             | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$        | 136,0  | 132  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{CNSiF}_4]$                     | $\text{SO}_2$                   | 130,1  | 105  | -75                    |
| $(\text{Me}_4\text{N}) [\text{SCNSiF}_4]$                    | $\text{SO}_2$                   | 148,7  | —  | -75                    |

Таблица 3

**Активационные параметры внутримолекулярного обмена фтора  
в пентакоординационных трифтормолекулярных ко-плексах**

| Соединение  | $\Delta G^\neq$ , ккал·моль $^{-1}$ | $\Delta H$ , ккал·моль $^{-1}$ | $\Delta S^\neq$ ,<br>кал·град $^{-1}$ ·моль | Ссылки       |
|---|-------------------------------------|--------------------------------|---|--------------|
| $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$<br>$[\text{PhMeSiF}_3]^-$                           | 11,7<br>9,9                         | 11,2<br>9,4                    | 2,5<br>-4,4                                 | [70]<br>[70] |
|  | 7,4—9,0                             | —                              | —   | [75]         |
|  | 9,5                                 | —                              | —   | [76]         |
|  | 13,1                                | —                              | —   | [77]         |
|  | 12,0                                | —                              | —   | [78]         |

переходного состояния этой полигорной перегруппировки [71]. Температурная зависимость формы линий в спектрах ЯМР [46, 70, 72, 73] согласуется с механизмом псевдовращения Берри для пентакоординационных фторкремниевых анионов, хотя альтернативные механизмы нельзя полностью исключить [61, 64]. Авторы [70] рассчитали активационные параметры внутримолекулярного фторного обмена в анионах  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$  и  $[\text{PhMeSiF}_3]^-$ . Полученные результаты вместе с данными для родственных молекулярных пентакоординационных трифтормолекулярных комплексов приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, энергетические барьеры процесса внутримолекулярного обмена фтора в пентакоординационных  $\text{SiF}_3$ -производных анионного и молекулярного типов весьма близки. Отметим, что результаты исследования температурной зависимости спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  2-{(метилтрифтормолекулярно)метил}пиридина [79] и 1-(трифтормолекулярно)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина [80] (энергетические барьеры фторного обмена составляют 13,2 и 7,5 ккал·моль $^{-1}$  соответственно) были интерпретированы авторами сообщений в рамках модели обмена, предусматривающей разрыв внутримолекулярной координационной связи  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  с последующим вращением  $\text{SiF}_3$ -группы в тетраэдрическом интермедиате. Указывалось [80], что такая схема фторного обмена предпочтительна по сравнению с альтернативными механизмами в случае соединений со сравнительно слабыми внутримолекулярными координационными связями  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ .

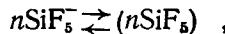
Авторы [81] выполнили неэмпирические расчеты механизма псевдовращения Берри для гипотетических анионов  $\text{SiH}_5^-$  и  $[\text{SiH}_{5-n}\text{X}_n]^-$  ( $n=1-5$ ), где введение более электроотрицательного заместителя X ( $\text{ЭO}_x=2,9$  по шкале Полинга) осуществлялось формально путем увеличения заряда ядра атома водорода до +1,1. Найдено, что для комплексов  $\text{SiH}_5^-$  и  $\text{SiX}_5^-$  барьеры псевдовращения невелики (2,87 и 2,94 ккал·

$\cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно) и перегруппировка осуществляется практически свободно, в то время как псевдовращение в смешанном анионе  $[\text{SiH}_2\text{X}_3]^-$  протекает через несколько альтернативных конфигураций и требует уже больших энергетических затрат (до 7,03 ккал $\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Согласно аналогичным расчетам *ab initio* перегруппировок молекул  $\text{PF}_5$  и  $\text{PF}_3\text{H}_2$  [82, 83], переход к трифтормосфорану, как и в случае замещенного аниона  $[\text{SiH}_2\text{X}_3]^-$ , сопровождается увеличением барьера псевдовращения и усложнением механизма перегруппировки, причем рассчитанные величины энергетических барьеров близки к экспериментальным оценкам. Если принять, что комплексы  $\text{SiX}_5^-$  и  $[\text{SiH}_2\text{X}_3]^-$  в каком-то приближении моделируют поведение реальных анионов  $\text{SiF}_5^-$ ,  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$  и  $[\text{PhMeSiF}_3]^-$ , то становится понятным уменьшение скорости аксиально-экваториального обмена атомов фтора при переходе от  $\text{SiF}_5^-$  к  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$  и  $[\text{PhMeSiF}_3]^-$  [21, 70]. Расчеты [81—83] подтверждают эмпирическое правило [38], согласно которому для ТБП конфигурации комплексов непереходных элементов наиболее стабильны изомеры с аксиальной ориентацией электроотрицательных заместителей.

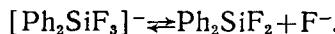
Обсуждение вероятных механизмов межмолекулярного обмена фтора в пентакоординационных кремнефторидных анионах впервые встречается в работе [21]. Авторы [21] предположили, что уширение резонансного сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  аниона  $\text{SiF}_5^-$  для раствора пентафторсиликата тетрапропиламмония в хлористом метилене с потерей тонкой структуры  $^{29}\text{Si} - {^{19}\text{F}}$  при температурах выше  $-60^\circ\text{C}$  может быть обусловлено либо диссоциативным процессом:



либо ассоциацией с образованием полимерных анионов с фторными мостиками:



причем оба равновесия сопровождаются разрывом связей Si—F. С учетом льюисовской кислотности пентафторсиликатного аниона ассоциативный механизм рассматривался [21] как наиболее предпочтительный. Напротив, алкил- и арилзамещенные анионы  $[\text{R}_n\text{SiF}_{5-n}]^-$  обладают заметно меньшей акцепторной способностью по сравнению с  $\text{SiF}_5^-$ , поэтому для таких соединений более вероятен диссоциативный процесс:



Это заключение косвенно подтверждается данными неэмпирического расчета энергетики межмолекулярного обмена лигандов в модельных анионах  $[\text{SiH}_{5-n}\text{X}_n]^-$  [81] (табл. 4). Следует, однако, отметить результаты [70], демонстрирующие отсутствие диссоциативного обмена фтора в растворах  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$  для широкого температурного интервала (данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). При этом существенно, что сравнительно высокая диэлектрическая константа использованного в работе [70] растворителя (ацетон- $d_6$ /в vinylхlorid) должна благоприятствовать протеканию именно диссоциативного процесса с участием аниона  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$ .

Не исключено, что реализация того или иного механизма обмена фтора в дифенилтрифтормосиликатном анионе — межмолекулярного обмена диссоциативного типа для раствора  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$  в хлористом метилене [21] и внутримолекулярного процесса Берри для раствора (18-краун-6·К)  $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$  в смеси ацетон- $d_6$ /в vinylхlorid [70] — обусловлена различиями в поляризующих эффектах внешнесферных катионов. Тогда с учетом более высокой плотности заряда на катионе  $\text{Et}_4\text{N}^+$  по сравнению с (18-краун-6 : К) $^+$  указанные различия в механизмах обмена фтора дифенилтрифтормосиликатов представляются вполне закономерными. В этой связи интересны результаты [84], свидетельствующие о том, что в неводных растворах пентафторсиликатов триалкил- и диалкиламмония реализуется межмолекулярный обмен фтора диссоциатив-

Таблица 4  
Рассчитанные значения  $\Delta H$  для межмолекулярного обмена  
в модельных системах  $[\text{SiH}_{5-n}\text{X}_n]^-$

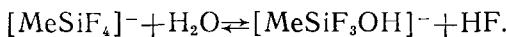
| $n$ | Реакция   | $\Delta H$ , ккал·моль $^{-1}$ * |
|-----|---|----------------------------------|
| 0   | $\text{SiH}_4 + \text{H}^- \rightleftharpoons \text{SiH}_5^-$                       | 16,97 (16,97)                    |
| 1   | $\text{SiH}_4 + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_4\text{X}]^-$             | 12,59 (35,77)                    |
| 2   | $\text{SiH}_3\text{X} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_3\text{X}_2]^-$   | 30,16 (55,08)                    |
| 3   | $\text{SiH}_2\text{X}_2 + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_2\text{X}_3]^-$ | 44,05 (70,72)                    |
| 4   | $\text{SiHX}_3 + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiHX}_4]^-$                   | 58,27 (86,73)                    |
| 5   | $\text{SiX}_4 + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{SiX}_5^-$                       | 72,79                            |

\* Значения в скобках относятся к реакции с гидрид-ионом в качестве уходящей группы.

ного типа:



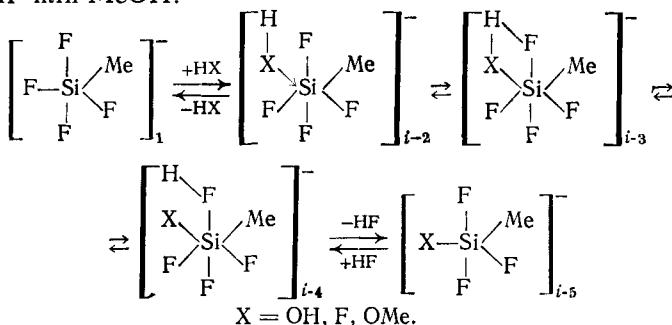
Отмечалось [21], что протекание межмолекулярных обменных процессов с разрывом связей Si—F в пентакоординационных фторкремневых анионах может быть вызвано наличием примесей в исследуемых образцах. Этот вопрос был предметом специальных исследований [65, 85]. Наиболее очевидна связь процессов обмена и гидролиза. Например, обратимая потеря тонкой структуры в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  неводных растворов пентафторсиликата и метилтетрафторсиликата тетраалкиламмония при обводнении образцов с последующей обработкой гексаметилдисилазаном согласуется [65, 85] с гидролитическим механизмом межмолекулярного обмена фтора:



Действие  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  сводится к удалению из системы HF, являющемся переносчиком фтора в обменном процессе, за счет реакции:



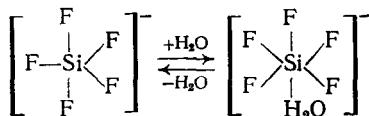
Пользуясь концепцией изменения координационных чисел элементов в процессе реакции, а именно  $\text{Si}(5) \rightleftharpoons \text{Si}(6)$ ,  $\text{H}(1) \rightleftharpoons \text{H}(2)$ ,  $\text{F}(1) \rightleftharpoons \text{F}(2)$ ,  $\text{O}(2) \rightleftharpoons \text{O}(3)$ , авторы [85] предложили следующий обобщенный механизм межмолекулярного обмена фтора в анионе  $[\text{MeSiF}_4]^-$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ , HF или MeOH:



На первой стадии постулировано образование гексакоординационного интермедиата  $i\text{-}2$ , который по четырехцентровому механизму превращается в  $i\text{-}3$ . Последующий разрыв связи X—H и элиминирование молекулы HF приводит к продукту замещения  $i\text{-}5$ .

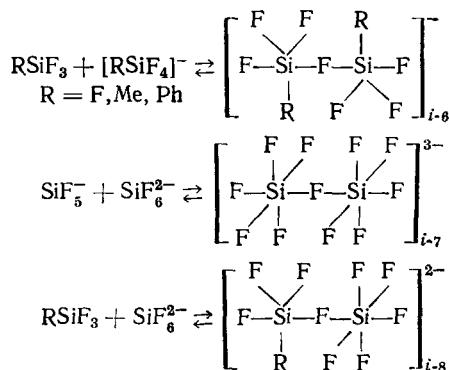
Как указывалось [16, 65], кислотно-основное взаимодействие по Льюису в системе  $\text{SiF}_5^- - \text{H}_2\text{O}$  и быстрый обмен между пента- и гексакоординационными комплексами могут быть положены в основу механизма низкоэнергетического внутримолекулярного аксиально-экватори-

ального обмена лигандов в анионе  $\text{SiF}_5^-$ :



Обмен приводит к «усреднению» положения атомов фтора в координационном полиздре, но их связь с атомом кремния сохраняется.

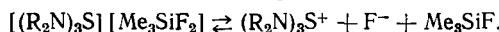
В заключение следует упомянуть результаты работы [16], посвященной исследованию межмолекулярного обмена фтора в системах  $\text{SiF}_4-\text{SiF}_5^-$ ,  $\text{MeSiF}_3-\text{[MeSiF}_4^-$ ,  $\text{PhSiF}_3-\text{[PhSiF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_5^--\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SiF}_4-\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{MeSiF}_3-\text{SiF}_6^{2-}$  (внешнесферный катион  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ). Авторы [16] интерпретировали полученные спектральные данные (ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) в терминах координационной модели реакционного механизма [85], предусматривающей изменение координационных чисел  $\text{Si}(4) \rightleftharpoons \text{Si}(5)$ ,  $\text{Si}(5) \rightleftharpoons \text{Si}(6)$ ,  $\text{Si}(4) \rightleftharpoons \text{Si}(5) \rightleftharpoons \text{Si}(6)$ ,  $\text{F}(1) \rightleftharpoons \text{F}(2)$  при образовании интермедиатов  $i\text{-}6$ ,  $i\text{-}7$  и  $i\text{-}8$ :



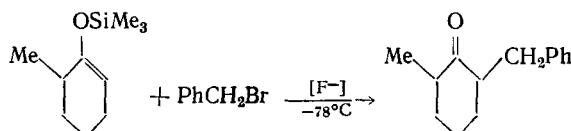
По данным [16], межмолекулярный обмен фтора является быстрым (в шкале времени ЯМР) в том случае, если участвующие в обмене фотокомплексы имеют разные координационные числа. Например, введение в систему  $\text{SiF}_5^--\text{SiF}_6^{2-}$  избытка аммиака ингибирует обмен вследствие образования гексакоординационного комплекса  $[\text{SiF}_5(\text{NH}_3)]^-$ . Напротив, добавление диэтиламина в образец  $\text{MeSiF}_3$  сопровождается потерей тонкой структуры ССВ  $^{19}\text{F}-\text{Si}-\text{C}-\text{H}$  в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ , так как  $\text{MeSiF}_3$  вовлекается в обмен с пента- и гексакоординированными продуктами донорно-акцепторного взаимодействия.

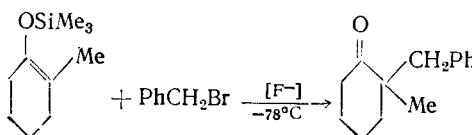
## VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРЕПАРАТИВНОМ СИНТЕЗЕ

Известные примеры использования солей пентакоординационных фторкремниевых анионов в препаративном синтезе немногочисленны, однако служат хорошей иллюстрацией синтетических возможностей соединений этого класса. Так, достаточно доступные и стабильные триметилдифторсиликаты *трис*(диалкиламино)сульфония в среде ТГФ являются полезными источниками негидратированного фторид-иона [86]:

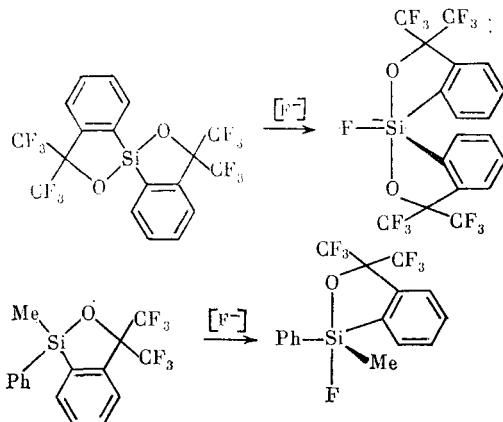


В присутствии  $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{S}] \text{[Me}_3\text{SiF}_3]$  силиловые эфиры енолов в очень мягких условиях гладко реагируют с первичными алкилбромидами и алкилиодидами, образуя продукты региоспецифического С-моноалкилирования (выход 60–95%) [87]:

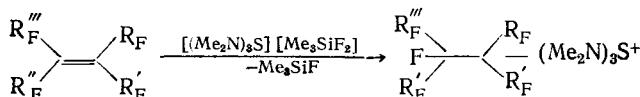




Аналогичное производное,  $[(Me_2N)_3S][Me_3SiF_2]$ , было использовано в синтезе пентакоординационных монофторсиликатов [46]:

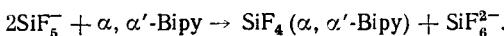


Недавно показано [88], что триметилдифторсиликат *tris*(диметиламино)сульфония взаимодействует с перфторолефинами в среде ТГФ или ацетонитрила с образованием стабильных солей фторкарбанионов:



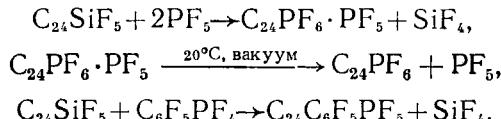
Описаны реакции  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+CF_3(\text{CF}_2)_2\text{C}^-(\text{CF}_3)_2$  с рядом органических соединений, демонстрирующие синтетическую ценность полученных солей.

В сообщениях [89, 90] предложен метод синтеза гексакоординационных тетрафторокомплексов кремния с молекулярными азот-донорными лигандами по реакции пентафторсиликата триптолиламмония или двойных фторсиликатов  $(R_3\text{NH})_2\text{SiF}_6 \cdot 2(R_3\text{NH})\text{SiF}_5$  ( $R = \text{Et}, \text{Bu}$ ) с соответствующими основаниями в среде хлористого метиленя или ацетонитрила, например:



Указанный путь синтеза не требует манипуляций с газообразным тетрафторидом кремния; комплексы  $\text{SiF}_4(L)$  практически нерастворимы в используемых растворителях и легко отделяются от раствора гексафторсиликата триалкиламмония. Использование спиртовых растворов тетрафторида кремния [91] для получения таких соединений неприемлемо, поскольку уже основания средней силы типа анилина и тем более высокососновные амины вызывают алкоголиз  $\text{SiF}_4$  [92].

Наконец, отметим простой и эффективный вариант синтеза интеркалированных соединений графита взаимодействием доступной соли  $C_{24}\text{SiF}_5$  [93, 94] с сильными кислотами Льюиса типа  $\text{PF}_5$ ,  $\text{BF}_3$  или  $\text{C}_6\text{F}_5\text{PF}_4$ :



Этот метод выгодно отличается от классической схемы синтеза солей

графита с фторсодержащими анионами возможностью использования льюисовских кислот типа  $C_6F_5PF_4$ , нестабильных к действию элементного фтора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966.
2. Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О./Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1480.
3. Гельмбольдт В. О., Эннан А. А./Координат. химия. 1982. Т. 8. С. 1176.
4. Кабачник М. И., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Прокофьев А. И./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 487.
5. Clark H. C., Corfield P. W. R., Dixon K. R., Ibers J. A./J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 3360.
6. Clark H. C., Dixon K. R./Chem. Commun. 1967. P. 717.
7. Clark H. C., Dixon K. R., Nicolson L. G./Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 450.
8. Behrends K., Kiel G./Naturwissenschaften. 1967. B. 54. S. 537.
9. Durkin T. R., Schram E. P./Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1948.
10. Bird P., Harrod J. F., Khin Aye Than//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1222.
11. Harris J. J., Rudner B./Ibid. 1968. V. 90. P. 515.
12. Harris J. J., Rudner B./J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 75.
13. Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Юркевич П. Н., Эннан А. А./Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 2423.
14. Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О., Юркевич П. Н., Эннан А. А./IX Укр. респ. конф. по неорганической химии. Тез. докл. Киев: Изд-во КГУ, 1986. С. 37.
15. Гельмбольдт В. О., Юркевич П. Н., Гаврилова Л. А. и др./VIII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 102.
16. Marat R. K., Janzen A. F./Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3845.
17. Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О., Петросянц С. П./Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 2964.
18. Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Петросянц С. П./Там же. 1983. Т. 28. С. 2693.
19. Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Эннан А. А., Петросянц С. П./Там же. 1985. Т. 30. С. 1173.
20. Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Петросянц С. П., Эннан А. А./Координат. химия. 1985. Т. 11. С. 1077.
21. Klanberg F., Muetterties E. L./Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 155.
22. Brownstein S./Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1407.
23. Ault B. S./Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 3339.
24. Ault B. S., Tandoc U./Ibid. 1981. V. 20. P. 1937.
25. Гельмбольдт В. О., Гаврилова Л. А., Юркевич П. Н., Эннан А. А./Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 1597.
26. Musher J. J./Angew. Chem. Int. Ed. 1969. V. 8. P. 54.
27. Сидоркин В. Ф., Пестунович В. А., Воронков М. Г./Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 1363.
28. Сидоркин В. Ф., Пестунович В. А., Воронков М. Г./Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 789.
29. Воронков М. Г., Кашаев А. А., Зельбст Э. А. и др./Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 1147.
30. Зельбст Э. А., Фундаменский В. С., Кашаев А. А. и др./Там же. 1986. Т. 287. С. 342.
31. Corfield P. W. R., Ibers J. A./Abstracts, Annual Meeting of the American Crystallographic Association. 1968. P. 52.
32. Schomburg D., Krebs R./Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1378.
33. Schomburg D./J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. P. 137.
34. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Губанова Л. И., Воронков М. Г./Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. С. 118.
35. Dittebrandt C., Oberhammer H./J. Mol. Struct. 1980. V. 63. P. 227.
36. Huheey J. E./Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 4033.
37. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
38. Muetterties E. L., Schunn R. A./Quart. Revs. 1966. V. 20. P. 245.
39. Ault B. S./Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2817.
40. Lorenz T. J., Ault B. S./Ibid. 1982. V. 21. P. 1758.
41. Ault B. S./J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 287.
42. Marsden C. J./Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 3178.
43. Chehayber J. M., Nagy S. T., Lin C. S./Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 27.
44. Frolov Yu. L., Shevchenko S. G., Voronkov M. G./J. Organometal. Chem. 1985. V. 292. P. 159.
45. Фролов Ю. Л., Шевченко С. Г., Воронков М. Г./Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 70.
46. Farnham W. B., Harlow R. L./J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4608.
47. Harland J. J., Day R. O., Vollano J. F. et al./Ibid. 1981. V. 103. P. 5269.
48. Schomburg D./Z. Naturforsch. 1983. B. 38b. S. 938.
49. Muetterties E. L., Guggenberger L. J./J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1748.
50. Muetterties E. L./Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 1595.

51. Berry R. S.//J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 933.
52. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А.//Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. С. 266.
53. Day R. O., Holmes J. M., Sau A. C., Holmes R. R.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 281.
54. Wunderlich H., Mootz D.//Acta Crystallogr., Sect. B. 1974. V. 30. P. 935.
55. Гельмболдт Б. О.//Координат. химия. 1984. Т. 10. С. 1299.
56. Бартлетт Н.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 28.
57. Гельмболдт Б. О.//Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 2159.
58. Порай-Кошиц М. А.//Коорд. химия. 1978. Т. 4. С. 842.
59. Гельмболдт Б. О., Петросянц С. П., Гаврилова Л. А., Эннан А. А.//Там же. 1988. Т. 14. С. 1615.
60. Klebooth K.//Monatsh. Chem. 1970. B. 101. S. 357.
61. Wharf I., Onyszchuk M.//Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3450.
62. Гельмболдт Б. О.//VIII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 101.
63. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. С. 202.
64. Wharf I., Onyszchuk M.//Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 2250.
65. Gibson J. A., Ibbott D. G., Janzen A. F.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3203.
66. Marat R. K., Janzen A. F.//Chem. Commununs. 1977. P. 671.
67. Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 1953.
68. Miller D. B., Sister H. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4998.
69. Wilkins C. J., Grant D. K.//J. Chem. Soc. 1953. P. 927.
70. Damrauer R., Danahey S. E.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1490.
71. Muetterties E. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1636.
72. Stevenson W. H., Wilson S., Martin J. C., Farnham W. B.//Ibid. 1985. V. 107. P. 6340.
73. Stevenson W. H., Martin J. C.//Ibid. 1985. V. 107. P. 6352.
74. Ugi I., Marguarding D., Klusacek H. et al.//Accounts Chem. Res. 1971. V. 4. P. 288.
75. Albanov A. I., Gubanova L. I., Larin M. F. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 244. P. 5.
76. Пестунович В. А., Ларин М. Ф., Албанов А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1931.
77. Corriu R. J. P., Krpton A., Poirier M., Royo G.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 277. P. C25.
78. Corriu R. J. P., Mazhar M., Poirier M., Royo G.//Ibid. 1986. V. 306. P. C5.
79. Klebe G., Nix M., Hensen K.//Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 797.
80. Klebe G., Hansen K.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 5.
81. Wilhite D. L., Spialter L.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2100.
82. Strich A., Viellard A.//Ibid. 1973. V. 95. P. 5547.
83. Strich A.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 942.
84. Гельмболдт Б. О.//IX Всесоюз. Совещание «Физические и математические методы в координационной химии». Тез. докл. Новосибирск: Изд-во ин-та катализа СО АН СССР, 1987. Т. 2. С. 148.
85. Marat R. K., Janzen A. F.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 1167.
86. Якобсон Г. Г., Бардин В. В.//Фторид-ион в органической химии. Новосибирск: Наука, 1986. С. 27.
87. Noyori R., Nishida I., Sakata J.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 2085.
88. Smart B. E., Middleton W. J., Farnham W. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4905.
89. Гельмболдт Б. О.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 709.
90. Гельмболдт Б. О.//Журн. неорган. химии. 1989. Т. 1. С. 231.
91. Буслаев Ю. А., Гельмболдт Б. О., Петросянц С. П., Эннан А. А.//Координат. химия. 1978. Т. 4. С. 555.
92. Остапчук Л. В., Гаврилова Л. А., Гельмболдт Б. О., Эннан А. А.//Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 918.
93. Rosenthal G. L., Okino F., Mallouk T. E., Bartlett N.//J. Fluor. Chem. 1982. V. 21. P. 26.
94. Rosenthal G. L., Mallouk T. E., Bartlett N.//Synth. Met. 1984. V. 9. P. 433.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова