

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_N2 —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 фторсилиламинов, фторсилизанов и алкоксисиланов с ценным комплексом физико-химических свойств [2].

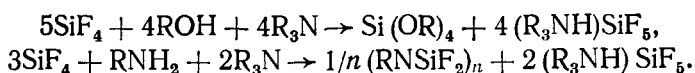
Различным аспектам химии пентакоординационных фторокомплексов кремния посвящены обзоры [3, 4], однако некоторое обобщение сведений о пентакоординационных фторкремниевых анионах содержится лишь в работе [3]. Вместе с тем, в последние годы появилось значительное число интересных публикаций в этой области, 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

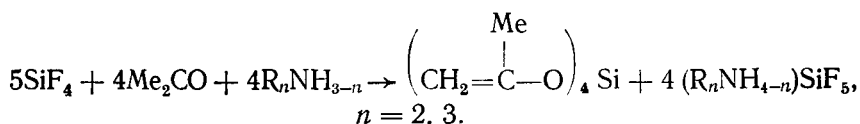
Первые сведения о получении пентафторсиликатов — солей простейшего пентакоординационного фторкремниевого аниона, опубликованы в 1967 г. Кларк и соавт. [5] обнаружили, что реакция *транс*-[PtHCl(Et₃P)₂]

с тетрафторэтиленом в пирексовой трубке приводит к *транс*-[PtCl(CO)·(Et₃P)₂]SiF₅. В последующих сообщениях [6, 7] предложен простой метод синтеза пентафторсиликатов, основанный на взаимодействии эквимольных количеств хлорида или бромиды тетраалкиламмония и кремниевого ангидрида с водно-метанольным раствором HF. Этим методом получены соединения (R_nN)SiF₅, где R=Et, *n*-Pr, *n*-Bu. Аналогичная методика описана авторами [8]. Интересно отметить, что продукт взаимодействия SiF₄ и Pt(PPh₃)₃, идентифицированный в работе [9] как комплекс SiF₄·Pt(PPh₃)₃, по более поздним данным [10] является пентафторсиликатом гидридо-*трис*-(трифенилфосфин) платины [PtH(PPh₃)₃]·SiF₅. Аналогичная реакция BF₃ и Pt(PPh₃)₃ 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:

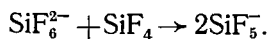


Авторы [13, 14] предложили методику синтеза пентафторсиликатов диалкил- и триалкиламмония на основе реакции дегидрофторирования в системе SiF₄ — ацетон — амин, где в качестве донора протонов выступает енольная форма ацетона:



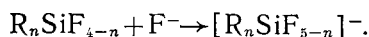
Указанный метод недавно был использован для получения пентафторсиликатов N,N-диалкиланилина (PhNHR₂)SiF₅ (R=Et, *n*-Pr, *n*-Bu) [15].

Как показано [12, 16], достаточно универсальный метод синтеза пентафторсиликатов триалкил- и тетраалкиламмония заключается в обработке соответствующих гексафторсиликатов или «сложных» фторсиликатов с анионами стехиометрического состава Si₂F₁₁³⁻ и Si₃F₁₆⁴⁻ избытком тетрафторида кремния в среде подходящего растворителя (бензола, ацетонитрила, хлористого метилена). Поскольку фторсиликаты типа (R₃NH)₃Si₂F₁₁ или (R₃NH)₄Si₃F₁₆ представляют собой двойные соли (R₃NH)₂SiF₆·*n*(R₃NH)SiF₅ (*n*=1, 2) [17—20], химизм превращения вышших по фтору фторсиликатов в пентафторсиликаты может быть описан общей схемой:



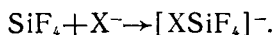
Использование этого метода в препаративном синтезе пентафторсиликатов может лимитироваться лишь слабой растворимостью исходных гексафторсиликатов или двойных фторсиликатов в апротонных растворителях.

Предложена общая методика синтеза пентафторсиликатов, а также смешанных пентакоординационных алкил- и арилфторсиликатов тетраалкиламмония, в основе которой лежит реакция между SiF₄ или R_nSiF_{4-n} (*n*=1, 2) и R₄NF в метаноле [21]:

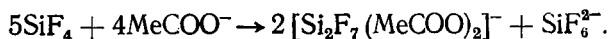


Несмотря на сложность получения фторида тетраалкиламмония, свободного от примесей, последний метод получил широкое распространение. Он, в частности, был использован в синтезе практически всех образцов солей с пентакоординационными фторкремниевыми анионами для рентгеноструктурных исследований.

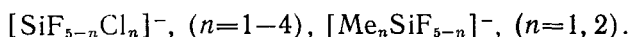
Описан аналогичный способ получения смешанных анионов типа $[\text{XSiF}_4]^-$ реакцией между тетрафторидом кремния и Me_nNX [$\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}^-$, MeCOO^- , HCOO^- , NO_2^- , CN^- и др.] в среде жидкого сернистого ангидрида или хлористого метилена [22]:



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 фторкремниевых 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 , $\text{SiF}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) или $\text{Me}_n\text{SiF}_{4-n}$ ($n=1, 2$) 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.

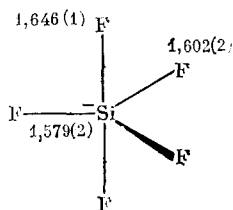
III. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ

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 — VIIB 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)трифторсиланов и родственных соединений.

В комплексах $\text{X}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$ координационный полиэдр кремния представляет собой несколько искаженную тригональную бипирамиду; образование гипервалентных аксиальных фрагментов $\text{X}-\text{Si} \leftarrow \text{N}$ и $\text{F}-\text{Si} \leftarrow \text{O}$ реализуется за счет внутримолекулярной координации с использованием НЭП лиганда (атома азота или кислорода). Из четырех валентных АО кремния три ($3s$, $3p_z$, $3p_y$) участвуют в экваториальном связывании в виде sp^2 -гибридов, образуя три двухэлектронные двухцентровые связи. Связь в линейном фрагменте $\text{X}-\text{Si} \leftarrow \text{N}$ и несколько изогнутом $\text{F}-\text{Si} \leftarrow \text{O}$ ($\angle \text{FSiO} = 175-179^\circ$) 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.

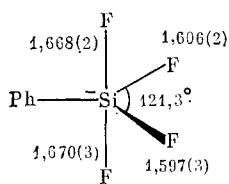
Первые аргументы в пользу тригонально-бипирамидального строения аниона SiF_5^- основывались на результатах спектроскопических исследований [7, 21]. В частности, по данным [7], наличие в спектре КР ацетонитрильного раствора пентафторсиликата тетра-*n*-пропиламмония

интенсивной поляризованной полосы при 708 см^{-1} (мода A_1'), неактивной в ИК-спектре, согласуется с D_{3h} -симметрией аниона SiF_5^- . Существенные аналогии в ИК- и КР-спектрах SiF_5^- и PF_5 (для последнего соединения тригонально-бипирамидальная конфигурация надежно установлена) подтверждают такой вывод. Попытка определения структурных параметров пентафторсиликатного аниона в кристаллах соли $(\text{Ph}_4\text{As})\text{SiF}_5$ 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 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° 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 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:

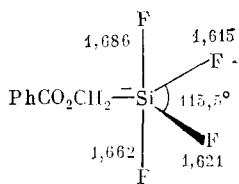


Аксиальный фрагмент $\text{F}-\text{Si}-\text{F}$ практически линеен ($\angle \text{F}_a\text{SiF}_a = 179,4^\circ$). Интересно отметить, что по данным ИК-спектроскопического исследования пентафторсиликатный анион в матрично-изолированных солях MSiF_5 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+$ сопоставимые по размерам с незамещенным катионом NH_4^+) имеет актиально-искаженную геометрию симметрии C_{2v} [23]. Указанное наблюдение также находит естественное объяснение в рамках модели гипервалентных связей [26]. Поскольку схема трехцентрового связывания предусматривает заметный перенос электронной плотности в пределах аксиальной группировки $\text{F}-\text{Si}-\text{F}$, последняя отличается высокой полярирующей способностью и должна быть максимально чувствительна к возмущающему эффекту малых катионов с высокой плотностью заряда и высокой поляризующей способностью.

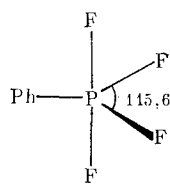
В сообщениях [33, 34] приведены результаты рентгеноструктурного исследования фенилтетрафторсиликата тетрапропиламмония и (бензоилоксиметил)тетрафторсиликата 1,10-фенантролина. Анионы $[\text{PhSiF}_4]^-$ и $[\text{PhCOOCH}_2\text{SiF}_4]^-$ имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды с фенильной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



$$\angle \text{F}_a\text{SiF}_a = 174,6^\circ$$



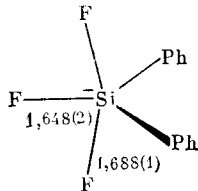
$$\angle \text{F}_a\text{SiF}_a = 179,7^\circ$$



$$\angle \text{F}_a\text{PF}_a = 174,0^\circ$$

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°) 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 ($\Theta_{Si} < \Theta_P$) 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 ($\angle F_eSiF_e > \angle F_ePF_e$). Альтернативная трактовка характера угловых деформаций в изоэлектронных соединениях $[PhSiF_4]^-$ и $PhPF_4$, основанная на представлении модели Гиллесли — Найхольма [37], приведена в работе [33]. По данным [32], особенность структуры дифенилтрифторсиликатного 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_3^- ; углы C_e-Si-C_e , F_a-Si-F_a равны $118,9$ и $187,5^\circ$ при идеализированных значениях 120 и 180° соответственно:

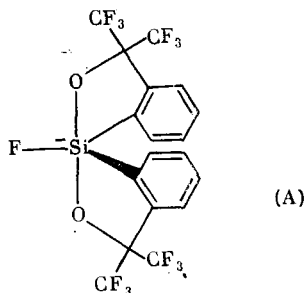


Отметим, что ранее экваториальное расположение фенильных лигандов в тригонально-бипирамидальной структуре аниона $[Ph_2SiF_3]^-$ было установлено при анализе низкотемпературных спектров ЯМР ^{19}F растворов соли $(Et_4N)[Ph_2SiF_3]$ в хлористом метиле [21]. Аналогично, характер ИК-спектра аниона $[MeSiF_4]^-$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

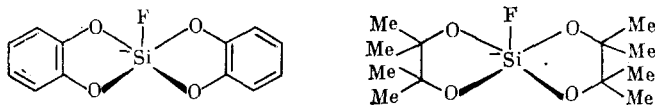
Рассмотренные выше структуры замещенных анионов типа $[R_nSiF_{5-n}]^-$ ($n=1, 2$) иллюстрируют выполнимость известного эмпирического правила Мьюертиса [38], согласно которому для тригонально-бипирамидальной конфигурации комплексов непереходных элементов стабильны изомеры с аксиальной ориентацией наиболее 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 малликовенского 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 X_a-Si по сравнению с расстоянием H_e-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 $\text{X}_a-\text{Si}-\text{H}$ анионов $[\text{XSiH}_4]^-$. В этой связи было подчеркнуто, что полная гипервалентная схема должна учитывать АО экваториального окружения атома кремния.

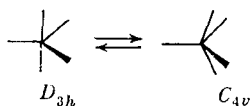
Интересными стереохимическими объектами являются монофторкремниевые анионы с двумя циклообразующими О-донорными лигандами (λ^3 -Si-спиросиликаты). Первые представители этого класса соединений были структурно охарактеризованы сравнительно недавно. Геометрия аниона (А) в соли *трис*(диметиламино)сульфония 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 $\text{Si}-\text{F}$, 1,632(3) Å [46]:



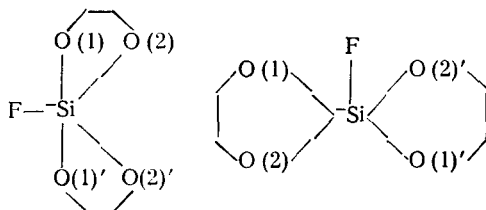
Другую форму координационного полиэдра кремния(IV) имеют структуры спиробициклических анионов $[(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{SiF}]^-$ [47] и $[(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SiF}]^-$ [48]:



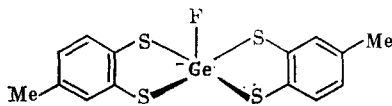
Ближайшее окружение атома кремния в указанных комплексах имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное (ТП) строение. Как показано [49, 50], структуры всех известных пентакоординационных комплексов могут быть расположены в ряд, демонстрирующий плавный переход от идеальной тригонально-бипирамидальной (ТБП) геометрии (симметрия D_{3h}) через промежуточные конфигурации симметрии C_{2v} к предельной ТП геометрии (C_{4v}). Наблюдаемые отклонения реальных структур комплексов 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 пентакоординанного комплекса симметрии C_{2v} с D_{3h} -, C_{4v} -предельными конфигурациями. Предел ТБП конструируется при размещении атомов O(1), O(1)' спирибициклического 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 спирибициклических 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 $[(OC_6H_4O)_2CeF]^-$ 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 $\Sigma O_A \ll \Sigma O_L$, 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: $PF_3-SF_3^+$, $AsF_3-SeF_3^+$, $SbF_5^{2-}-TeF_5^-$, $IF_5-XeF_5^+$. Впоследствии взгляды автора [56] были использованы для объяснения близости значений констант изомеризации изоэлектронных гексакоординационных тетрафтороком-

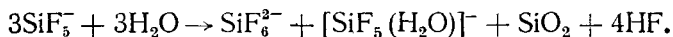
плексов *p*-элементов IV—VI групп третьего—пятого периодов [57]. Укажем, что автоматический перенос представлений [56] на комплексы с центральными атомами в высших степенях окисления не вполне корректен. Если для ТП комплексов типа AF_3E (E — НЭП) экваториальные связи $F-A-F$ носят чистый *p*-характер (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 $L-A-L$ требует определенного участия *ns*-АО атома A (гипервалентные-II связи). По соображениям симметрии этим вкладом обычно пренебрегают [27], однако представляется вполне вероятным, что обнаруженные различия в структурных деформациях пентакоординационных 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

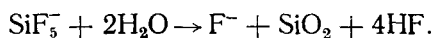
Пентафторсиликаты тетраалкиламмония в виде растворов в нитрометане ведут себя как электролиты типа 1 : 1 [7]. В водных растворах пентафторсиликаты в заметной степени гидролизуются [7]. Согласно наблюдениям авторов [11], гидролиз пентафторсиликата триметиламмония во влажном воздухе описывается схемой:



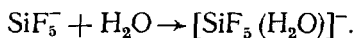
Судя по данным ИК-спектров, аналогичное превращение претерпевает анион SiF_5^- при растворении двойной соли $(Et_2NH)_2SiF_6 \cdot (Et_2NH)_2SiF_5$ в воде [13]. Спектры ЯМР ^{19}F 19,1%-ного водного раствора $(Pr_3NH)SiF_5$ свидетельствуют о реализации более сложного равновесия [59]:



Нагревание водного раствора $(Ph_4As)SiF_5$ 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:

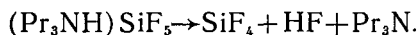


Устойчивость пентафторсиликатов диалкил-, триалкил- и тетраалкиламмония закономерно увеличивается с ростом размера катиона [7, 12, 13], что связано с уменьшением его поляризующего действия. Например, диизопропилэтиламин образует стабильный пентафторсиликат. Пентафторсиликат триэтиламмония устойчив в бензольных и ацетонитрильных растворах, но при удалении растворителя теряет SiF_4 с образованием соединения $(Et_3NH)_4Si_2F_{16}$, представляющего собой двойную соль $(Et_3NH)_2SiF_6 \cdot 2(Et_3NH)SiF_5$ [20]. Соль $(Me_3NH)SiF_5$ 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 $(Me_3NH)_3Si_2F_{11}$ [12]. Аналогично, пентафторсиликаты диэтил- и дибутиламмония стабильны в среде сольватирующего ацетона; удаление растворителя сопровождается образованием двойных солей $(R_2NH)_2SiF_6 \cdot (R_2NH)_2SiF_5$ [13]. По данным [9], соединение $(Pr_3N)SiF_5$ устойчиво при нагревании в вакууме до 230°С, в то время как пентафторсиликат тетраметиламмония при 100°С диспропорционирует по

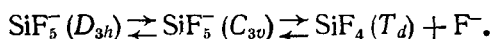
уравнению:



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:

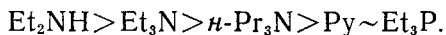


В сообщениях [13, 62] предложено рассматривать акт диссоциации пентафторсиликатов в рамках колебательного движения аниона типа A_2'' , гладко переводящего комплекс SiF_5^- симметрии D_{3h} в молекулу $\text{SiF}_4(T_d)$. Промежуточные искаженные структуры аниона SiF_5^- , связывающие исходную геометрию комплекса с тетраэдрическим продуктом реакции, должны иметь симметрию C_{3v} :

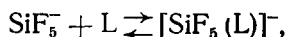


Согласно представлениям метода структурных корреляций [63], A_2'' -путь аниона SiF_5^- может быть реконструирован путем анализа деформации геометрии аниона в кристаллических структурах пентафторсиликатов с катионами различного поляризующего действия. Как отмечалось выше, в солях с крупными катионами геометрия аниона SiF_5^- лишь незначительно отличается от идеализированной ТБП, в то время как для изолированных в низкотемпературной аргоновой матрице солей 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 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 L вызывало уменьшение интенсивности характеристичной для аниона 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 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 метиле приводит к равновесию



контролируемому по спектрам ЯМР ^{19}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 Pr_4NF 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 $\text{M}_2[\text{RSiF}_5]$ (M — катион щелочного металла, аммония или алкиламмония) следует рассматривать скорее как двойные соли $\text{M}_2[\text{RSiF}_4]\text{F}$, 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

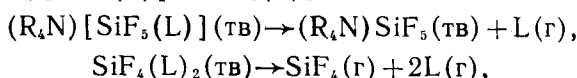
Энтальпии реакций диссоциации фторокомплексов кремния
с азот-донорными лигандами

Комплекс	ΔH° , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
(Et ₄ N) [SiF ₅ (NH ₃)]	6,0±0,4	[61]
(Pr ₄ N) [SiF ₅ (NH ₃)]	12,0±0,5	[61, 64]
»—»	7,9	[7]
(Bu ₄ N) [SiF ₅ (NH ₃)]	16,8±0,6	[61]
(Pent ₄ N) [SiF ₅ (NH ₃)] *	14,5±0,7	[61]
(Pent ₄ N) [SiF ₅ (MeNH ₂)]	14,3±0,3	[61]
(Pent ₄ N) [SiF ₅ (Me ₂ NH)]	12,3±0,3	[61]
(Pent ₄ N) [SiF ₅ (Me ₃ N)]	12,4±0,7	[61]
SiF ₄ (NH ₃) ₂	52,7±1,9	[67]
»—»	54,6	[68]
SiF ₄ (MeNH ₂) ₂	58,1±1,9	[67]
SiF ₄ (Me ₂ NH) ₂	55,2±0,7	[67]
SiF ₄ (Me ₃ N) ₂	40,5±0,4	[67]
»—»	41,5	[69]

* Pent = C₅H₁₁

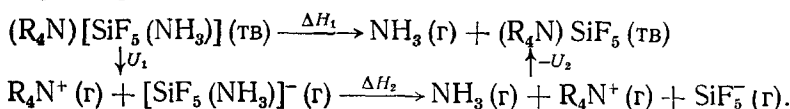
гексакоординационному комплексу [PhSiF₅]⁻, строение которого однозначно доказано низкотемпературными спектрами ЯМР ¹⁹F.

Пентафторсиликатный анион можно рассматривать как продукт частичной компенсации акцепторной способности тетрафторида кремния при координации последним одного иона фтора. Соответственно анион SiF₅⁻ должен обладать меньшей кислотностью по Льюису, чем исходная молекула SiF₄. Этот достаточно очевидный вывод подтверждается количественными данными по энтальпиям реакций диссоциации комплексов (R₄N) [SiF₅ (L)] и SiF₄ (L)₂:



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

Обращает на себя внимание заметное различие в значениях энтальпии диссоциации комплекса (Pr₄N) [SiF₅ (NH₃)], полученных разными исследователями. По мнению авторов [64], величина $\Delta H = 7,9$ ккал·моль⁻¹ не является истинной энтальпией диссоциации комплекса, а представляет собой усредненную энтальпию двух процессов — адсорбции аммиака на поверхности твердого пентафторсиликата и собственно диссоциации комплекса. Как следует из данных табл. 1, энтальпии диссоциации комплексов (R₄N) [SiF₅ (NH₃)] зависят от размера катиона, возрастая в ряду Et₄N⁺ < Pr₄N⁺ < Bu₄N⁺ ~ Pent₄N⁺. В сообщении [61] рассмотрен термодинамический цикл:



Отсюда

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

Было постулировано [61], что для комплексов (R₄N) SiF₅ и (R₄N) · [SiF₅ (NH₃)] с катионами, превосходящими по размерам анионы SiF₅⁻ и [SiF₅ (NH₃)]⁻, структура кристаллической решетки определяется, главным образом, упаковкой катиона, и энергии кристаллических решеток комплексов весьма близки. Учет этого приближения (U₁ = U₂) приводит к равенству экспериментально определяемой энтальпии диссоциации (ΔH_1) и соответствующей величины (ΔH_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 энтальпиях диссоциации этих соединений может быть связано с тем, что член (U_1-U_2) представляет собой разность двух больших величин. Значение $\Delta H^0=16,8\pm 0,6$ ккал·моль⁻¹ принято в работе [61] в качестве нижнего предела величины энтальпии 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 термодинамические данные свидетельствуют о меньшей акцепторной способности аниона 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 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 ^{19}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 ^{19}F дизамещенных анионов $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$ и $[\text{PhMeSiF}_3]^-$ содержат раздельные сигналы неэквивалентных F_a и F_e .

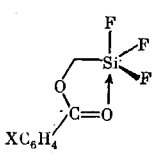
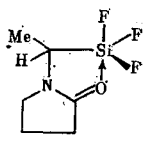
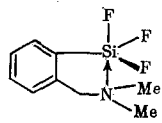
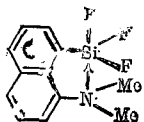
Факт сохранения спин-спинового взаимодействия (ССВ) $^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}$ в спектрах ЯМР ^{19}F растворов пентафторсиликатов при температурах ниже -60°C связывается [21] с внутримолекулярным характером обмена лигандов, происходящим, вероятнее всего, по механизму псевдовращения Берри [51]. Напомним, 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 ^{19}F пентакоординационных фторкремниевых анионов в неводных растворах [21, 22, 70]

Соединение	Растворитель	Химический сдвиг ^{19}F , отн. CFCl_3 , м. д.	J ($^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}$), Гц	t , $^\circ\text{C}$
$(\text{Pr}_4\text{N}) \text{SiF}_5$	CH_2Cl_2	136,0	148 ± 2	-66
$(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{MeSiF}_4]$	CH_2Cl_2	110,9	218 ± 1	-60
$(\text{Bu}_4\text{N}) [\text{MeSiF}_4]$	CH_2Cl_2	110,5	218	-60
$(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{BuSiF}_4]$	CH_2Cl_2	116,6	223 ± 2	-62
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{PhSiF}_4]$	Me_2SO	116,8	205	25
$(\text{Pr}_4\text{N}) [\text{PhSiF}_4]$	CHCl_3	119,2	206 ± 2	35
$(\text{Et}_4\text{N}) [\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$	CH_2Cl_2	98,0 (F_a); 134,0 (F_e)	254 ± 4 212 ± 2	-62
(18-краун-6·K) $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]$	ацетон- d_6 /	100,5 (F_a); 133,9 (F_e)	$252,7$ $204,6$	-62
(18-краун-6·K) $[\text{PhMeSiF}_3]$	/винилхлорид	83,5 (F_a); 133,3 (F_e)	251 210	-62
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{CF}_3\text{COOSiF}_4]$	SO_2	124,9	92	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{MeCOOSiF}_4]$	SO_2	120,8	155	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{PhSSiF}_4]$	SO_2	125,5	—	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{ClO}_3\text{SiF}_4]$	CH_2Cl_2	135,7	—	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{HCOOSiF}_4]$	SO_2	117,8	—	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{NO}_2\text{SiF}_4]$	CH_2Cl_2	136,5	150	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{NO}_3\text{SiF}_4]$	CH_2Cl_2	142,3	—	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{N}_3\text{SiF}_4]$	CH_2Cl_2	136,0	132	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{CNSiF}_4]$	SO_2	130,1	105	-75
$(\text{Me}_4\text{N}) [\text{SCNSiF}_4]$	SO_2	148,7	—	-75

Активационные параметры внутримолекулярного обмена фтора в пентакоординационных трифторсилильных комплексах

Соединение	ΔG^\ddagger , ккал·моль ⁻¹	ΔH , ккал·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , кал·град ⁻¹ ·моль	Ссылки
$[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$ $[\text{PhMeSiF}_3]^-$	11,7 9,9	11,2 9,4	2,5 -4,4	[70] [70]
	7,4—9,0	—	—	[75]
	9,5	—	—	[76]
	13,1	—	—	[77]
	12,0	—	—	[78]

переходного состояния этой политопной 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 трифторсилильных комплексов приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, энергетические барьеры процесса внутримолекулярного обмена фтора в пентакоординационных SiF_3 -производных анионного и молекулярного типов весьма близки. Отметим, что результаты исследования температурной зависимости спектров ЯМР ^{19}F 2-((метилтрифторсилиламино)метил)пиридина [79] и 1-(трифторсилил)-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 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 $\text{Si} \leftarrow \text{N}$.

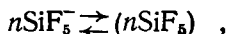
Авторы [81] выполнили неэмпирические расчеты механизма псевдовращения Берри для гипотетических анионов SiH_5^- и $[\text{SiH}_5-n\text{X}_n]^-$ ($n=1-5$), где введение более электроотрицательного заместителя X ($\text{ЭО}_\text{X}=2,9$ по шкале Полинга) осуществлялось формально путем увеличения заряда ядра атома водорода до +1,1. Найдено, что для комплексов SiH_5^- и SiX_5^- барьеры псевдовращения невелики (2,87 и 2,94 ккал·

·моль⁻¹ соответственно) и перегруппировка осуществляется практически свободно, в то время как псевдовращение в смешанном анионе [SiH₂X₃]⁻ протекает через несколько альтернативных конфигураций и требует уже больших энергетических затрат (до 7,03 ккал·моль⁻¹). Согласно аналогичным расчетам *ab initio* перегруппировок молекул PF₅ и PF₃H₂ [82, 83], переход к трифторфосфорану, как и в случае замещенного аниона [SiH₂X₃]⁻, сопровождается увеличением барьера псевдовращения и усложнением механизма перегруппировки, причем рассчитанные величины энергетических барьеров близки к экспериментальным оценкам. Если принять, что комплексы SiX₅⁻ и [SiH₂X₃]⁻ в каком-то приближении моделируют поведение реальных анионов SiF₅⁻, [Ph₂SiF₃]⁻ и [PhMeSiF₃]⁻, то становится понятным уменьшение скорости аксиально-экваториального обмена атомов фтора при переходе от SiF₅⁻ к [Ph₂SiF₃]⁻ и [PhMeSiF₃]⁻ [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.

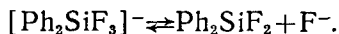
Обсуждение вероятных механизмов межмолекулярного обмена фтора в пентакоординационных кремнефторидных анионах впервые встречается в работе [21]. Авторы [21] предположили, что уширение резонансного сигнала ЯМР ¹⁹F аниона SiF₅⁻ для раствора пентафторсилката тетрапропиламмония в хлористом метиле с потерей тонкой структуры ²⁹Si — ¹⁹F при температурах выше -60° С может быть обусловлено либо диссоциативным процессом:



либо ассоциацией с образованием полимерных анионов с фторными мо-
стиками:



причем оба равновесия сопровождаются разрывом связей Si—F. С учетом Льюисовской кислотности пентафторсилкатного аниона ассоциативный механизм рассматривался [21] как наиболее предпочтительный. Напротив, алкил- и арилзамещенные анионы [R_nSiF_{5-n}]⁻ обладают заметно меньшей акцепторной способностью по сравнению с SiF₅⁻, поэтому для таких соединений более вероятен диссоциативный процесс:



Это заключение косвенно подтверждается данными неэмпирического расчета энергетики межмолекулярного обмена лигандов в модельных анионах [SiH_{5-n}X_n]⁻ [81] (табл. 4). Следует, однако, отметить результаты [70], демонстрирующие отсутствие диссоциативного обмена фтора в растворах [Ph₂SiF₃]⁻ для широкого температурного интервала (данные ЯМР ¹⁹F, ²⁹Si). При этом существенно, что сравнительно высокая диэлектрическая константа использованного в работе [70] растворителя (ацетон-d₆/винилхлорид) должна благоприятствовать протеканию именно диссоциативного процесса с участием аниона [Ph₂SiF₃]⁻.

Не исключено, что реализация того или иного механизма обмена фтора в дифенилтрифторсилкатном анионе — межмолекулярного обмена диссоциативного типа для раствора (Et₄N)[Ph₂SiF₃] в хлористом метиле [21] и внутримолекулярного процесса Берри для раствора (18-краун-6·K)[Ph₂SiF₃] в смеси ацетон-d₆/винилхлорид [70] — обусловлена различиями в поляризующих эффектах внешнесферных катионов. Тогда с учетом более высокой плотности заряда на катионе Et₄N⁺ по сравнению с (18-краун-6 : K)⁺ указанные различия в механизмах обмена фтора дифенилтрифторсилкатов представляются вполне закономерными. В этой связи интересны результаты [84], свидетельствующие о том, что в неводных растворах пентафторсилкатов триалкил- и диалкиламмония реализуется межмолекулярный обмен фтора диссоциатив-

Таблица 4

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

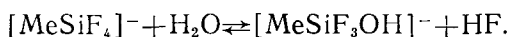
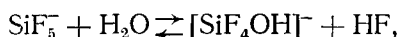
n	Реакция	ΔH , ккал·моль ⁻¹ *
0	$\text{SiH}_4 + \text{H}^- \rightleftharpoons \text{SiH}_5^-$	16,97 (16,97)
1	$\text{SiH}_4 + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_4\text{X}]^-$	12,59 (35,77)
2	$\text{SiH}_3\text{X} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_3\text{X}_2]^-$	30,16 (55,08)
3	$\text{SiH}_2\text{X}_2 + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{SiH}_2\text{X}_3]^-$	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.

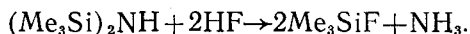
ного типа:



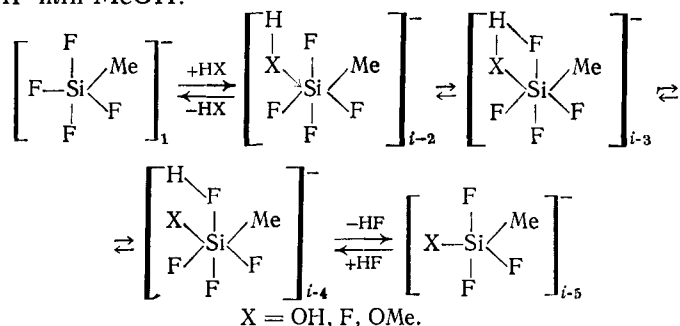
Отмечалось [21], что протекание межмолекулярных обменных процессов с разрывом связей Si—F в пентакоординационных фторкремневых анионах может быть вызвано наличием примесей в исследуемых образцах. Этот вопрос был предметом специальных исследований [65, 85]. Наиболее очевидна связь процессов обмена и гидролиза. Например, обратимая потеря тонкой структуры в спектрах ЯМР ¹⁹F неводных растворов пентафторсилката и метилтетрафторсилката 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, являющегося переносчиком фтора в обменном процессе, за счет реакции:



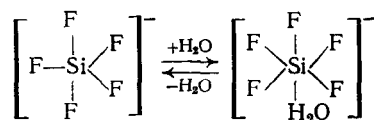
Пользуясь концепцией изменения координационных чисел элементов в процессе реакции, а именно $\text{Si}(5) \rightleftharpoons \text{Si}(6)$, $\text{H}(1) \rightleftharpoons \text{H}(2)$, $\text{F}(1) \rightleftharpoons \text{F}(2)$, $\text{O}(2) \rightleftharpoons \text{O}(3)$, авторы [85] предложили следующий обобщенный механизм межмолекулярного обмена фтора в анионе $[\text{MeSiF}_4]^-$ в присутствии H_2O , HF или MeOH:



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

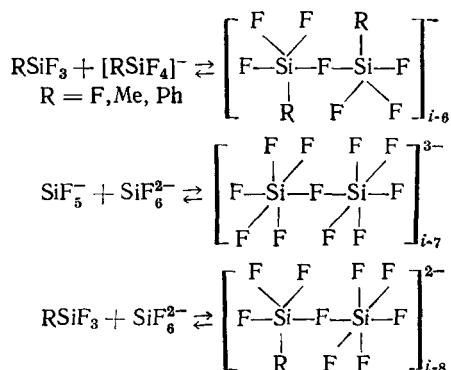
Как указывалось [16, 65], кислотно-основное взаимодействие по Льюису в системе $\text{SiF}_5^- - \text{H}_2\text{O}$ и быстрый обмен между пента- и гексакоординационными комплексами могут быть положены в основу механизма низкоэнергетического внутримолекулярного аксиально-экватори-

ального обмена лигандов в анионе SiF_5^- :



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

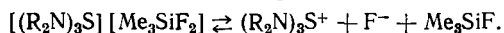
В заключение следует упомянуть результаты работы [16], посвященной исследованию межмолекулярного обмена фтора в системах $\text{SiF}_4-\text{SiF}_5^-$, $\text{MeSiF}_3-[\text{MeSiF}_4]^-$, $\text{PhSiF}_3-[\text{PhSiF}_4]^-$, $\text{SiF}_5^--\text{SiF}_6^{2-}$, $\text{SiF}_4-\text{SiF}_6^{2-}$ и $\text{MeSiF}_3-\text{SiF}_6^{2-}$ (внешнесферный катион Pr_4N^+). Авторы [16] интерпретировали полученные спектральные данные (ЯМР ^{19}F , ^1H , ^{13}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-6*, *i-7* и *i-8*:



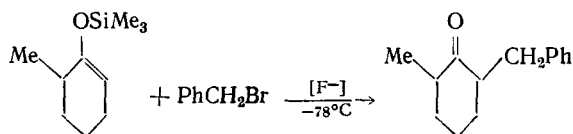
По данным [16], межмолекулярный обмен фтора является быстрым (в шкале времени ЯМР) в том случае, если участвующие в обмене фторокомплексы имеют разные координационные числа. Например, введение в систему $\text{SiF}_5^--\text{SiF}_6^{2-}$ избытка аммиака ингибирует обмен вследствие образования гексакоординационного комплекса $[\text{SiF}_5(\text{NH}_3)]^-$. Напротив, добавление диэтиламина в образец MeSiF_3 сопровождается потерей тонкой структуры ССВ $^{19}\text{F}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H}$ в спектрах ЯМР ^{19}F , ^1H , так как MeSiF_3 вовлекается в обмен с пента- и гексакоординационными продуктами донорно-акцепторного взаимодействия.

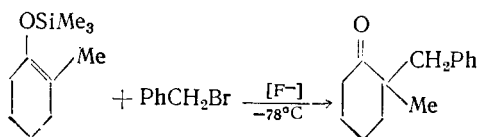
VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРЕПАРАТИВНОМ СИНТЕЗЕ

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]:

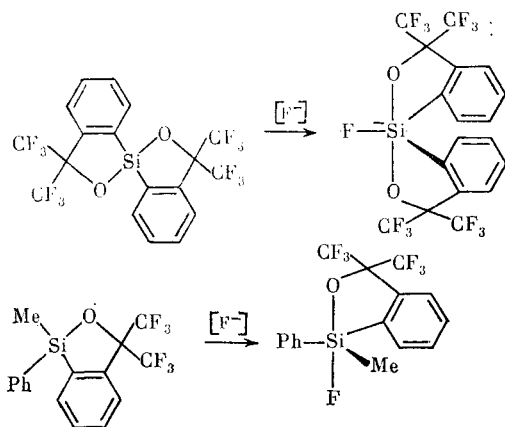


В присутствии $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{SiF}_2]$ силиловые эфиры енолов в очень мягких условиях гладко реагируют с первичными алкилбромидом и алкилиодидами, образуя продукты региоспецифического С-моноалкилирования (выход 60–95%) [87]:

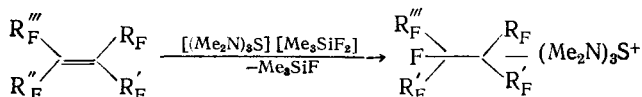




Аналогичное производное, $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{SiF}_2]$, было использовано в синтезе пентакоординационных монофторсиликатов [46]:

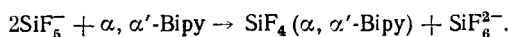


Недавно показано [88], что триметилдифторсиликат *трис*(диметиламино)сульфония взаимодействует с перфторолефинами в среде ТГФ или ацетонитрила с образованием стабильных солей фторкарбанионов:



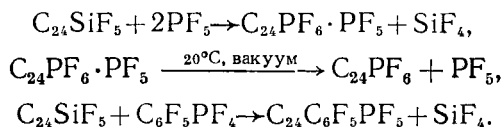
Описаны реакции $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}^-(\text{CF}_3)_2$ с рядом органических соединений, демонстрирующие синтетическую ценность полученных солей.

В сообщениях [89, 90] предложен метод синтеза гексакоординационных тетрафторокремниевых комплексов с молекулярными азот-донорными лигандами по реакции пентафторсилката триптопиламмония или двойных фторсилкатов $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6 \cdot 2(\text{R}_3\text{NH})\text{SiF}_5$ ($\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$) с соответствующими основаниями в среде хлористого метилена или ацетонитрила, например:



Указанный путь синтеза не требует манипуляций с газообразным тетрафторидом кремния; комплексы $\text{SiF}_4(\text{L})$ практически нерастворимы в используемых растворителях и легко отделяются от раствора гексафторсилката триалкиламмония. Использование спиртовых растворов тетрафторида кремния [91] для получения таких соединений неприемлемо, поскольку уже основания средней силы типа анилина и тем более высокоосновные амины вызывают алкоголиз SiF_4 [92].

Наконец, отметим простой и эффективный вариант синтеза интеркалированных соединений графита взаимодействием доступной соли $\text{C}_{24}\text{SiF}_5$ [93, 94] с сильными кислотами Льюиса типа PF_5 , 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 $C_6F_5PF_6$, нестабильных к действию элементарного 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.*//Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 1176.
4. *Кабачник М. И., Бубнов Н. Н., Солодовников 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.*//Координац. 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. *Huheeey 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. *Cheyayber 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. *Гельмбольдт В. О.* //Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 1299.
56. *Бартлетт Н.* //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 28.
57. *Гельмбольдт В. О.* //Журн. неорганич. химии. 1985. Т. 30. С. 2159.
58. *Порай-Кошиц М. А.* //Коорд. химия. 1978. Т. 4. С. 842.
59. *Гельмбольдт В. О., Петросянц С. П., Гаврилова Л. А., Эннан А. А.* //Там же. 1988. Т. 14. С. 1615.
60. *Kleboth K.* //Monatsh. Chem. 1970. B. 101. S. 357.
61. *Wharf J., Onyszchuk M.* //Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3450.
62. *Гельмбольдт В. 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 J., 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. Commun. 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., Sisler 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., Kpton 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. *Гельмбольдт В. 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. *Гельмбольдт В. О.* //Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 709.
90. *Гельмбольдт В. О.* //Журн. неорганич. химии. 1989. Т. 1. С. 231.
91. *Буслаев Ю. А., Гельмбольдт В. О., Петросянц С. П., Эннан А. А.* //Координац. химия. 1978. Т. 4. С. 555.
92. *Останчук Л. В., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О., Эннан А. А.* //Журн. неорганич. 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