

(УДК 532.739.2)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ *f*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В. Т. Орехов

Рассмотрено взаимодействие высших фторидов *f*- и *d*-элементов V и VI групп периодической системы с алканами, алкенами, ароматическими соединениями, а также с гетероорганическими производными, содержащими Si, N, P, O, S. Оценена относительная окислительная способность неорганических фторидов. Показано, что органические доноры, обладающие неподеленными парами электронов, образуют с пента- и гексафторидами малой окисляющей способности относительно стабильные аддукты, наименее прочные для гексафторидов. Высокоактивные неорганические фториды вступают с органическими соединениями в реакции окисления-восстановления и замещения, приводящие к получению сложных смесей металлсодержащих органических соединений и фторзамещенных органических веществ.

Библиография — 169 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	799
II. Относительная окислительная способность высших фторидов <i>f</i> - и <i>d</i> -элементов V и VI групп периодической системы	800
III. Органические σ -доноры	803
IV. π -Доноры	807
V. n -Доноры	809
VI. О комплексообразовании пента- и гексафторидов <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов с органическими лигандами	820

I. ВВЕДЕНИЕ

В обзорных работах^{1, 2} и книгах³⁻⁵ рассматривалось взаимодействие различных классов органических веществ с неорганическими фторидами, такими как AgF_2 , CeF_4 , PbF_4 , BiF_3 , MnF_3 , CoF_3 , являющимися селективными фторирующими агентами, и была показана высокая эффективность использования некоторых из них.

Однако до сих пор не обобщены результаты работ по взаимодействию органических соединений с высшими фторидами актинидов и *d*-элементов V и VI групп периодической системы, проявляющих не столько фторирующие, но и сильные комплексообразующие свойства. Необходимо отметить, что химия комплексных соединений *d*- и *f*-элементов с высокой формальной степенью окисления центрального атома и с координационными числами ≥ 6 изучена еще недостаточно. Настоящая работа представляет собой попытку сделать некоторые обобщения на основе имеющегося материала по 1975 г. включительно.

При характеристике донорно-акцепторных взаимодействий принята терминология и классификация Малликена и Пирсона⁶, реакций — Ингольда и Тоуба⁸, а термин «аддукт» для соединений, выделенных индивидуально и для находящихся в растворе, используется в понятии Коттона и Уилкинсона⁹ как определение соединения, образованного двумя

нейтральными молекулами, одна из которых является донором, а другая — акцептором электронов.

Высшие фториды переходных элементов по отношению к большинству органических соединений, не содержащих сильно электроотрицательных заместителей, проявляют свойства кислот Льюиса различной силы (электрофильных реагентов), определяемых Малликеном⁶ как акцепторы ν -типа, имеющие вакантные орбитали на центральном атоме, на которые возможно акцептирование электронов доноров или отрыв электрона реагента в случае акта окисления-восстановления.

В настоящей работе рассматриваются доноры следующих типов⁶: σ -доноры, подающие электроны от связывающей орбитали σ -связи; π -доноры, взаимодействующие с акцептором за счет π -электронов двойных связей и n -доноры, располагающие неподеленными парами электронов.

Для анализа закономерностей взаимодействия органических веществ различных классов с фторидами d - и f -элементов в следующем разделе проведена оценка относительной окисляющей способности последних.

II. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ f - И d -ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

После образования связей со фтором в состоянии высшей степени окисления пентафториды V группы периодической системы (ПС) имеют строение $M^{5+}(d^0)F_5^-$, а гексафториды VI группы^{10, 11} — $M^{+6}(d^0)F_6^-$, т. е. на их внешних орбиталях не остается неспаренных d -электронов. Мак-Диармид, проводивший сравнение экспериментально наблюдаемых полос поглощения MoF_6 и WF_6 в УФ-спектрах и ожидаемых на основании теории поля лигандов, нашел соответствие очень хорошим¹¹. Расщепление за счет поля лигандов d -орбиталей MoF_6 было оценено им в $40\,000\text{ см}^{-1}$, что указывает на высокую энергию стабилизации связывающих t_{2g} -орбиталей. Все шесть электронных переходов в MoF_6 и WF_6 суть переходы от σ - и π -орбиталей связей $M-F$ к $n(d)t_{2g}$ атомным орбиталям металла. Пентафториды металлов VI группы имеют один неспаренный d -электрон; электронная структура внешней оболочки UF_6-5f^0 , NpF_6-5f^1 и PuF_6-5f^2 .

Молекулы рассматриваемых пентафторидов имеют структуру тригональной бипирамиды^{12, 13} с точечной группой симметрии D_{3h} , а молекулы гексафторидов — правильного октаэдра^{10, 13, 14} — O_h . Искажение структуры молекул фторидов, имеющих неспаренные электроны на d - и f -орбиталях центрального атома (MoF_5 , NpF_5 и PuF_5) — эффект Яна-Теллера — не наблюдается, так как для комплексов переходных металлов он является существенным лишь в случае неодинаковой заселенности электронами антисвязывающих e_g -орбиталей¹⁵. В большинстве рассматриваемых фторидов заполнены лишь t_{2g} -орбитали, для которых проявление этого эффекта значительно слабее и не вызывает заметного искажения геометрии комплекса¹⁶.

Пентафториды в твердом состоянии существуют в виде частично ионизированных тетрамеров различного типа¹². В газовой фазе VF_5 — мономер, а NbF_5 , TaF_5 , MoF_5 — полимеры с различным соотношением три-, ди- и мономеров, между которыми устанавливается равновесие, определяемое температурой^{12, 17-19}. Все рассматриваемые гексафториды в газовой фазе — мономеры с высокой летучестью¹⁰, которую можно объяснить их большей координационной насыщенностью в сравнении с пентафторидами.

Авторы книги²⁰ располагают гексафториды актинидов по убыванию окислительной способности в следующий ряд: $\text{PuF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{Uf}_6$. Найдено, что PuF_6 является значительно более сильным фторирующим агентом, чем Uf_6 , и окисляет BrF_3 до BrF_5 , в то время как BrF_3 превращает различные соединения урана, в том числе и металлический уран, в Uf_6 ; SF_4 не взаимодействует с Uf_6 , но под действием PuF_6 переходит в SF_6 ; наконец, PuF_6 фторирует UF_4 и U_2F_9 до гексафторида^{21, 22}. Фторид PuF_6 активно реагирует с рядом органических веществ^{23, 24}, устойчивых по отношению к Uf_6 .

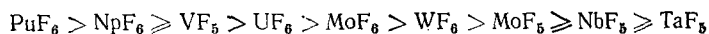
Данных по окислительной способности NpF_6 мало. Отмечается лишь²⁰, что NpF_6 частично окисляет BrF_3 до BrF_5 . В газовой фазе Uf_6 не реагирует с Br_2 , в то время как NpF_6 восстанавливается бромом до тетрафторида²⁵. Запатентован²⁶ способ разделения смеси $\text{Uf}_6 + \text{NpF}_6$ восстановлением последнего на гранулах CoF_2 при 105—220° до тетрафторида. Эти сведения указывают на промежуточное положение NpF_6 между PuF_6 и Uf_6 в отношении окисляющей способности.

В обзоре² указывают, что VF_5 не может замещать атомы водорода в органических соединениях на фтор и лишь в некоторых случаях способен к присоединению фтора к двойным связям. Такая характеристика окислительных способностей VF_5 не соответствует информации, имеющейся в других источниках. Как показали Кларк и Эмелеус²⁷, VF_5 является более сильным фторирующим агентом, чем BrF_3 и IF_5 , и при комнатной температуре количественно реагирует с CCl_4 , образуя фреоны ряда метана, включая CF_4 . Взаимодействие CCl_4 с Uf_6 протекает^{28—30} в более жестких условиях — при температуре 220°С в автоклаве. О'Донел и сотр., изучавшие^{31—35} реакционную способность фторидов *d*-элементов V и VI групп и урана в реакциях окисления-восстановления и обмена, и позднее Рейнс и сотр.³⁶ показали, что уже при 60°С наблюдается реакция $\text{UF}_4 + 2\text{VF}_5 \rightarrow \text{Uf}_6 + 2\text{VF}_4$. Термодинамический расчет изменения стандартного потенциала Гиббса ΔG_{298}^0 этой реакции, произведенный на основе стандартных энергий образования Гиббса G_{298}^0 по данным работ^{37, 38}, показывает, что $\Delta G_{298}^0 = -9 \text{ ккал/моль}$, т. е. реакция термодинамически разрешена. Приведенные данные свидетельствуют о большей окисляющей способности VF_5 по сравнению с Uf_6 .

В свою очередь Uf_6 переводит WF_4 и MoF_5 в соответствующие гексафториды³², а MoF_6 окисляет³¹ WF_4 до WF_6 . Кроме того, известно, что Uf_6 энергично восстанавливается тетрахлорэтиленом³⁹, в то время как MoF_6 и WF_6 в этих условиях не взаимодействуют с ним⁴⁰; далее, MoF_6 реагирует с CCl_4 и SiCl_4 , а WF_6 вплоть до 220°С с ними не реагирует^{28, 41}. Эти данные согласуются с выводами О'Донела и сотр.³², которые расположили высшие фториды по реакционной способности в следующий ряд: $\text{Uf}_6 > \text{MoF}_6 > \text{WF}_6$.

Окислительная способность MoF_5 не изучалась, однако одинаковый с пентафторидами ниобия и тантала тип структуры⁴² и сходный характер взаимодействия с такими реагентами, как аммиак⁴², пиридин и его производные, ацетонитрил^{43, 44} указывают на незначительную разницу в их химической активности. В то же время молекула MoF_5 имеет⁵ на внешней оболочке иона молибдена неспаренный *d*-электрон и является потенциально более активной. Как указывает Файрбразер⁴⁵, NbF_5 и TaF_5 , в отличие от NbCl_5 и TaCl_5 , не имеют тенденции к восстановлению и элиминированию галогена. На основе качественных наблюдений предполагается^{33, 46} несколько большая окислительная способность NbF_5 по отношению к TaF_5 . Браун⁴⁷ указывает, что для пентафторидов сила кислот Льюиса убывает в ряду $\text{TaF}_5 > \text{NbF}_5 > \text{VF}_5$, т. е. в порядке, обратном уменьшению окислительной способности.

Таким образом, на основании изложенных данных высшие фториды рассматриваемых элементов можно расположить по убыванию их окислительной способности в следующий ряд:



Такое расположение фторидов совпадает с выводами Галкина и Туманова⁴⁸, проводивших термодинамическое исследование диссоциации MF_6 до MF_4 и расположивших гексафториды по возрастанию термодинамической стабильности в такой ряд:



а также с предположением авторов работы⁴⁹, исследовавших взаимодействие UF_6 и элементарного иода.

Из предлагаемого ряда следует, что окислительная способность фторидов d -элементов внутри группы снижается по мере увеличения заряда ядра центрального иона, а для f -элементов, наоборот, возрастает с ростом заряда ядра и количеством неспаренных f -электронов на внешних орбиталях.

Расположение высших фторидов в ряд по их окислительной способности небезынтересно сравнить с некоторыми молекулярными постоянными и термодинамическими характеристиками веществ. Собранные данные представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Значения силовых констант⁵⁰ связи $\text{M}-\text{F}$ f_d , энергий разрыва связи⁵¹ $E_{\text{M}-\text{F}}$ и стандартных энтальпий образования фторидов $-\Delta H_f^{\circ}$ ₂₉₈

Фториды	PuF_6	NpF_6	VF_5	UF_6	MoF_6	WF_6	MoF_5	NbF_5	TaF_5
f_d , мдин/Å	3,59	3,71	—	3,78	4,73	5,13	—	—	—
$E_{\text{M}-\text{F}}$, ккал/моль	—	—	114	108	105	121	—	142	—
$-\Delta H_f^{\circ}$ ₂₉₈ , ккал/моль	407 ⁵²	459 ⁵³	341 ³⁸	510 ³⁷	372 ⁵⁴	411 ⁵⁵	347 ⁵⁶	414 ⁵⁷	435 ⁵⁸

Из сравнения данных табл. 1 с предлагаемым рядом расположения фторидов по реакционной способности видно, что по мере роста окислительной способности снижаются значения валентных силовых констант связи $\text{M}-\text{F}$, энергии разрыва связи и возрастают стандартные энтальпии образования для пента- и гексафторидов d - и f -элементов.

Высшие хлориды большинства рассматриваемых элементов являются, как считает Хэммонд⁵⁹, более сильными акцепторами, чем соответствующие фториды из-за высокой электроотрицательности фтора.

Для гексафторидов актинидов в связь с атомом фтора включаются f -электроны. Бэгнол⁶⁰ отмечает, что иная пространственная конфигурация f -орбиталей, по сравнению с d -орбиталями, может привести к иным стереохимическим последствиям для октаэдрической симметрии, присущей гексафторидам. Видимо, это должно определенным образом влиять на химические свойства гексафторидов актинидов.

В последующих разделах будет рассмотрено взаимодействие фторидов d - и f -элементов с представителями различных классов органических соединений.

III. ОРГАНИЧЕСКИЕ σ -ДОНОРЫ

1. Алканы, циклоалканы и галогеналканы

Исследование взаимодействия алканов с высшими фторидами d - и f -элементов хронологически связано с развитием атомной техники, в частности с производством гексафторида урана, когда появилась необходимость в создании устойчивых по отношению к UF_6 , фтору и фтористому водороду органических соединений, используемых в качестве смазок и уплотнений⁶¹⁻⁶⁴.

Нормальные алканы вплоть до n -гексадекана $C_{16}H_{34}$ энергично реагируют с UF_6 с обугливанием и выделением фтористого водорода, тетрафторида и промежуточных фторидов урана⁶³⁻⁶⁴. В зависимости от условий реакция проходит с деструкцией углеродного скелета алкана или без таковой. запатентован⁶⁵ способ фторирования алканов и хлоралканов, содержащих 1—12 атомов углерода, гексафторидом урана при температуре 70—600°С.

Бесцветные MoF_6 и WF_6 образуют с n -гексаном и циклогексаном растворы, окрашенные в цвета от желтого до оранжевого; в системе MoF_6 — n -гексан наблюдается разложение со скоростью 1% в час⁶⁶. На основании измерений в УФ-спектрах в этих системах обнаружено наличие слабых комплексов состава 1 : 1 ($K_{acc}=0,3-0,6$ моль/л).

При добавлении VF_5 и UF_6 к n -гептану и циклогексану происходит образование коричневых осадков⁶⁷, свидетельствующих о восстановлении фторидов, видимо, до тетрафторида ванадия и промежуточных фторидов урана.

В связи с использованием⁶⁸ CCl_4 для получения UF_4 из UF_6 проводилось изучение взаимодействия UF_6 и ряда сопутствующих фторидов, например таких, как MoF_6 и WF_6 , с хлорзамещенными производными метана, этана и пропана^{29, 30, 63, 64, 69, 70}. Найдено, что UF_6 растворим при 25°С в $CHCl_3$, CCl_4 , $C_2Cl_2H_2$, C_2Cl_5H , C_2Cl_6 ^{63, 64}.

В системе UF_6 — CCl_4 существует⁷¹ простая эвтектика состава 6,5 мол. % при температуре плавления — 28,9°С. Раствор UF_6 в CCl_4 при комнатной температуре устойчив в течение нескольких недель; нагревание его в автоклаве до 150°С приводит к экзотермической реакции^{63, 68}. Состав продуктов реакции зависит от соотношения реагентов и температуры, при соотношении 1 : 1 происходит образование UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17} , хлора и, преимущественно, фреона-13. Трехкратный избыток CCl_4 приводит к получению тетрафторида урана, хлора и фреона-11. Механизм реакции подробно не изучался; предполагается, что UF_4 оказывает каталитическое действие на ее течение⁶⁸. Эта реакция при нормальном давлении протекает в интервале температур 400—500°С.

Уже при комнатной температуре PuF_6 энергично реагирует с CCl_4 , образуя тетрафторид, фреоны-12 и -13²². При взаимодействии с CCl_4 при 20°С VF_5 , также обладающий сильными фторирующими свойствами, образует²⁷ ряд фторхлорпроизводных метана вплоть до CF_4 , VCl_4 и VCl_3 . В³¹ показано, что MoF_6 реагирует с CCl_4 при 150—220°С с образованием $Mo(F, Cl)_5$, CCl_3F , CCl_2F_2 и следов $CClF_3$; WF_6 в этих условиях инертен.

Фторхлорзамещенные алканы являются значительно более инертными соединениями, чем углеводороды и их хлорпроизводные. Так, CF_2Cl_2 , CF_3Cl и $C_2F_4Cl_2$ при комнатной температуре не реагируют^{72, 73} с PuF_6 , хотя для первых двух соединений такое взаимодействие термодинамически возможно даже с гексафторидом урана²⁴. Однако, инертный к чистому UF_6 при 150°С, CF_2Cl_2 в процессе восстановления плутония из

смеси $\text{PuF}_3 + \text{UF}_6$ частично реагирует при этой температуре и с ураном^{72, 73}. Это указывает или на радикальный механизм реакции восстановления этим реагентом, или на каталитическое влияние фторидов плутония на процесс.

Как показало изучение их бинарных систем «жидкость — жидкость», UF_6 и MoF_6 с $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ не взаимодействуют^{74, 75}.

Перфторалканы являются стабильными по отношению ко всем рассматриваемым фторидам. Наиболее активный из них PuF_6 дает²² устойчивый раствор в $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$. Соединения VF_5 , MoF_6 , WF_6 , UF_6 устойчивы в растворах перфторалканов с различной длиной цепи^{61, 63, 64}, перфторированных циклогексана^{64, 66}, метилциклогексана⁶⁷ и диметилциклогексана^{76, 77}.

В системах $\text{WF}_6\text{-}n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ и $\text{WF}_6\text{-цикло-C}_5\text{F}_{10}$ компоненты смешиваются в любых отношениях, образуя растворы, поведение которых отличается от идеального^{78, 79}, что указывает на наличие межмолекулярных взаимодействий. Видимо, из-за полимерного строения пентафторидов в твердом состоянии NbF_5 и TaF_5 практически не растворимы⁶⁷ в цикло- $\text{C}_6\text{F}_{14}\text{—CF}_3$.

Рассмотренные алканы, циклоалканы и их галогенпроизводные являются, по Малликену⁶, слабыми основаниями Льюнса или донорами σ -типа с практически одинаковой основностью (если судить по потенциалам ионизации) для алканов и циклоалканов с равным числом атомов углерода.

При взаимодействии σ -доноров и ν -акцепторов, какими являются вышние фториды d - и f -элементов, не должно наблюдаться образования прочных комплексов, что полностью подтверждается рассмотренными выше примерами.

В необратимых реакциях окислительного фторирования алканы, хлоралканы и их циклические производные по мере последовательного замещения атомов водорода и хлора на фтор постепенно становятся инертными ко всем неорганическим фторидам вплоть до PuF_6 .

2. Кремнийорганические соединения

Вакантные d -орбитали атома кремния в отличие от углерода близки по энергетическим характеристикам к внешним s - и p -орбиталям, что соответствующим образом влияет на характер поведения Si.

Тетрахлорсилан реагирует⁸⁰ с VF_5 при комнатной температуре, образуя VCIF_3 , SiF_4 и Cl_2 , а с гексафторидом урана³² — при нагреве до 100°C , образуя UF_4 , SiF_4 и Cl_2 . С MoF_6 SiCl_4 слабо взаимодействует³⁴ даже выше 100°C ; при этом с небольшим выходом получается смешанное соединение $\text{Mo}_2\text{Cl}_3\text{F}_6$ и SiF_4 . Какого-либо взаимодействия в бинарных системах SiCl_4 с WF_6 ³¹, а также с NbF_5 и TaF_5 ³³, не обнаружено.

В тетраметилсилане MoF_6 и WF_6 образуют красные растворы, теряющие цвет при замерзании, что указывает на отсутствие прочных аддуктов; NbF_5 в этом реагенте практически нерастворим⁴¹.

Реакция WF_6 с триметилметоксисиланом $\text{MeOSi}(\text{Me})_3$ приводит к получению ряда производных $(\text{MeO})_n\text{WF}_{6-n}$ с $n=1\text{—}6$, т. е. к полному замещению ионов фтора на метоксигруппу⁸¹. Другими продуктами реакции были WOF_4 и неидентифицированные соединения.

В случае триметилфеноксисилана Me_3SiOPh образуются⁸² WF_5OPh и *цис*- и *транс*- $\text{WF}_4(\text{OPh})_2$. Видимо, значительный объем фенильных групп по сравнению с метильными препятствует координации их в окружении атома вольфрама в количестве, большем двух.

Взаимодействие MoF_6 с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{Si}(\text{OMe})_4$ приводит⁸³ к получению Me_2SiF_2 , MeSiF_3 и SiF_4 соответственно, а также $\text{MoF}_2(\text{OMe})_4$ и $\text{MoF}(\text{OMe})_5$.

Ноубл и Уинфилд⁸⁴ описали приготовление ряда метокси- и фенокси-фторидов W (VI) общей формулы $\text{WF}_{6-n}(\text{OR})_n$ (для метоксигруппы $n=1-4$, для фенокси группы $n=1$ или 2) путем смешения WF_6 и $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPh})_2$. При 80°C *цис*- $\text{WF}_4(\text{OMe})_2$ разлагается, давая $\text{WOF}_4 \cdot \text{Me}_2\text{O}$.

При взаимодействии с $(\text{MeO})_4\text{Si}$ при 20°C и различном соотношении реагентов WF_6 образует⁸⁵ SiF_4 , $\text{WF}_5(\text{OMe})$ и *цис*- $\text{WF}_2(\text{OMe})_4$.

Смесь WF_6 и триметилсилилдиэтиламина⁸² $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NEt}_2$ при 20°C в течение суток переходит в $\text{WF}_4(\text{NEt}_2)_2$ и затем в $\text{WF}_2(\text{NEt}_2)_4$; первое из этих соединений является мономером, а второе — полимером с фторидными мостиками. Комплекса с соотношением лигандов 3:3 не обнаружено.

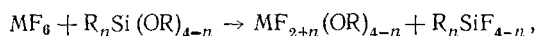
ТАБЛИЦА 2

Продукты реакций высших фторидов *d*- и *f*-элементов с кремнийорганическими соединениями

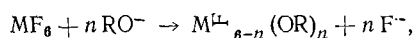
Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка	Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка
$\text{MoF}(\text{OMe})_5$	—	—	83	$\text{WF}_4(\text{NEt}_2)_2$	коричн.	—	82
$\text{MoF}_2(\text{OMe})_4$	—	—	83	$\text{WF}_2(\text{NEt}_2)_4$	коричн.	—	82
$\text{WF}_5(\text{OMe})$	бел.	(135), 80—85	81, 84, 85, 123, 144	$\text{TaF}_5(\text{NEt}_2)_2$	желт.	203	86
<i>цис</i> - $\text{WF}_3(\text{OMe})_2$	бел.	17—19	81	$\text{NbF}_4(\text{NEt})$	оранж.	150	86
$\text{WF}_3(\text{OMe})_3$	бел.	57—59	81	$\text{NbF}_3(\text{NEt}_2)_2$	роз.	82	86
<i>цис</i> - $\text{WF}_2(\text{OMe})_4$	—	82	81, 85	$\text{NbF}_3(\text{NEt}_2)_2 \cdot \text{Py}$	коричн.	56	86
$\text{WF}(\text{OMe})_5$	—	—	81	$\text{TaF}_4(\text{NEt}_2)$	желт.	123	86
$\text{W}(\text{OMe})_6$	—	—	81	$\text{TaF}_4(\text{NEt}_2) \cdot \text{Py}$	желт.	115	86
$\text{WF}_5(\text{OPh})$	красн.	80	82, 84, 123, 144	$\text{TaF}_3(\text{NEt}_2)_2 \cdot \text{Py}$	коричн.	51	86
$\text{WF}_4(\text{OPh})_2$	красн.	—	82, 84	$\text{TaF}_4(\text{NEt}_2)_2 \cdot 4\text{MePy}$	желт.	122	86
				$\text{TaF}_3(\text{NEt}_2)_2 \cdot 4\text{MePy}$	коричн.	20	86

Продуктами взаимодействия NbF_5 и TaF_5 с $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NEt}_2)$ являются Me_3SiF и ряд соединений (см. табл. 2), в которых один или два иона фтора замещены на диэтиламиногруппу⁸⁶. Эти соединения при обработке пиридином (Py) или 4-метилпиридином образуют аддукты с увеличением координационного числа до 6. Замена более чем двух ионов фтора в молекулах пентафторидов на диэтиламиногруппу, как объясняют авторы, невыгодна из стерических и электронных соображений, так как диалкиламино-лиганды, являясь хорошими донорами для *d*-элементов, в данном случае образуют значительно более слабые кислоты Льюиса — $\text{MF}_4(\text{NEt}_2)$ и $\text{MF}_3(\text{NEt}_2)_2$, чем MF_5 , уже неспособные к взаимодействию с основанием (для WF_6 известен $\text{WF}_2(\text{NEt}_2)_4$).

Из изложенного выше следует, что SiCl_4 взаимодействует лишь с фторидами, имеющими достаточно сильную окислительную способность, такими как VF_5 , UF_6 и MoF_6 . Кремнийорганические соединения, содержащие алкокси-, фенокси- и диалкиламиногруппы, легко вступают в реакции замещения с высшими фторидами ниобия, тантала, молибдена и вольфрама по схеме



или



т. е. молекула субстрата атакуется нуклеофильной группой RO^- , являющейся более сильным нуклеофилом, чем ион фтора, и по этой причине вытесняющей последний из координационного окружения центрального иона. Таким образом, в случае пента- и гексафторидов d -элементов формально происходит реакция нуклеофильного замещения S_N -типа. В зависимости от условий и стерических характеристик входящей группы наблюдается частичное или полное замещение ионов фтора в молекуле электрофильного субстрата. Имеющиеся данные говорят больше в пользу ассоциативного механизма нуклеофильного замещения иона фтора в молекулах WF_6 , MoF_6 и MF_5 . Так, в работе⁸⁷ отмечается, что обмен фтора для *цис*- $\text{WF}_2(\text{OMe})_4$ и $\text{WF}_2(\text{NR}_2)_4$ замедлен, и это может указывать на образование промежуточных семикоординационных соединений. Октаэдрические комплексы с электронной конфигурацией d^0 , d^1 , d^2 и отчасти ковалентным характером связи, как считает Тоуб⁸⁸, можно рассматривать как координационно-ненасыщенные соединения, способные в некоторых условиях давать комплексы с координационным числом больше шести по ассоциативному механизму S_N2 -типа; с другой стороны, для октаэдрических комплексов с большим количеством неспаренных d -электронов более типичен диссоциативный механизм замещения S_N1 . Некоторым подтверждением ассоциативного механизма, видимо, можно считать определенное влияние природы входящей группы на скорость реакции замещения в рассмотренных выше взаимодействиях WF_6 , MoF_6 и MF_5 с нуклеофильными реагентами. Интересно рассмотреть приведенные реакции с точки зрения прочности связей и электронного характера реагентов.

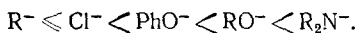
Как известно⁸⁹, связь Si—O термодинамически более прочная, чем Si—C (энергия 108 и 76 ккал/моль соответственно); однако первая относительно легко расщепляется под действием электрофильных реагентов (какими являются в данном случае высшие фториды d -элементов), в то время как связь Si—C в этих реакциях относительно инертна. Связь Si—Cl (91 ккал/моль) под действием электрофильной атаки также оказывается более реакционноспособной, чем менее прочные связи Si—C и C—Cl (81 ккал/моль), если судить по взаимодействию SiCl_4 и CCl_4 с MoF_6 ^{31, 41}. Надо полагать, что разрыв связей Si—C будет наблюдаться при атаке менее электрофильными реагентами, чем высшие фториды d -элементов. Характер поведения связей Si—N и Si—O в рассмотренных реакциях одинаков.

Изученные кремнийорганические соединения по отношению к высшим неорганическим фторидам являются σ -донорами и с теоретической точки зрения⁶ не могут образовать каких-либо прочных комплексов в системе σ -донор — ν -акцептор, что иллюстрируется приведенным выше материалом.

По возрастанию донорной силы по отношению к рассмотренным фторидам d -элементов кремнийорганические соединения можно расположить в следующий ряд:



что соответствует возрастанию нуклеофильности групп, замещающих F^- , в такой последовательности:



IV. π -ДОНОРЫ

1. Алкены и их галогенпроизводные

Этилен и трихлорэтилен испытывались^{64, 68} в качестве восстановителей для UF_6 . Как и следовало ожидать, они оказались более энергичными реагентами, чем алканы. Жидкий C_2HCl_3 восстанавливает UF_6 до UF_4 уже при $-50^\circ C$, присоединяя два атома фтора по месту двойной связи. Осуществление этой реакции в газовой фазе при $75-480^\circ C$ также приводило к образованию UF_4 и гексахлорбензола в качестве одного из органических продуктов реакции²⁸. Осадок тетрафторида в обоих случаях был загрязнен органическими веществами неизвестного состава^{28, 90}.

Восстановление UF_6 тетрахлорэтиленом при $260-315^\circ C$ позволило получить³⁹ тетрафторид, не содержащий каких-либо органических примесей. Анализ материального баланса процесса, приводимого в патенте³⁹, показывает, что органический продукт реакции имеет брутто-формулу C_2F_5Cl . Однако термодинамически наиболее вероятно²⁴ появление в этих условиях фреонов-114 и -116; возможно, продукты реакции являются их эквимольной смесью.

В двойных системах жидкость — пар $MoF_6-C_2Cl_4$ и $WF_6-C_2Cl_4$ образуются⁴⁰ устойчивые (в отсутствие влаги) растворы красно-коричневого и желтого цветов соответственно. Расчет по данным⁴⁰ избыточных свободных энтальпий указывает на присутствие в жидкой фазе аддуктов приблизительно состава 1 : 1. Эти соединения непрочны, так как гексафториды удаляются из раствора продувкой сухим азотом.

Изучалась⁹¹ растворимость MoF_5 и MoF_6 в гексахлорбутадиене-1,3 в интервале температур $-25 - +120^\circ C$. Во всех случаях получаются растворы красно-фиолетового цвета. При $5-30^\circ C$ MoF_6 неограниченно растворим в C_4Cl_6 . Жидкий MoF_5 дает с C_4Cl_6 систему двух ограниченно смешивающихся жидкостей с критической температурой $105,3^\circ C$ и мольной долей MoF_5 , равной 0,635. В изученных условиях восстановления MoF_5 и MoF_6 не наблюдалось.

Известно, что по мере замещения атомов водорода или хлора на фтор в алканах их чувствительность к электрофильной атаке снижается, а к нуклеофильной возрастает⁹²⁻⁹⁴. По этой причине рассматриваемые неорганические фториды с относительно низкой окисляющей способностью, по крайней мере расположенные справа от UF_6 , видимо, не будут взаимодействовать с фторолефинами.

Алкены и хлоралкены по отношению к электрофильным реагентам являются слабыми π -донорами⁶. В этих системах образуются непрочные π -комплексы за счет π -электронов двойных связей, подаваемых к акцептору.

Аддукты состава 1 : 1 π - ν -типа, образующиеся в системах⁴⁰ $WF_6-C_2Cl_4$, $MoF_6-C_2Cl_4$, видимо, можно представлять как промежуточные соединения в реакции восстановления MF_6 с последующим присоединением галогенидов по двойной связи. В случае восстановления UF_6 до UF_4 хлорпроизводными этилена^{28, 39, 90} эта реакция, видимо, идет в две стадии: присоединение к хлорэтиленам атомов фтора с последующим замещением атомов хлора на фтор во фторхлоралканах.

2. Ароматические соединения

Бензол, толуол, ксилолы реагируют с UF_6 при комнатной температуре, образуя UF_4 , HF и углеродистые вещества неизвестного состава^{64, 95}. В случае с нитробензолом получается красный дымящийся раствор⁶⁴.

В бензоле и ксилоле MoF_6 быстро восстанавливается и выпадает в виде синего осадка⁹⁵.

Двойные системы WF_6 с бензолом, толуолом, *n*- и *m*-ксилолом имеют красную окраску^{41, 95–97}; состав аддуктов 1:1. Первоначально утверждалось⁹⁸, что при 110°C в бомбе WF_6 восстанавливается бензолом до WF_4 . Однако эти сведения в дальнейшем не подтвердились⁴¹, так как термообработка при 110°C или облучение УФ-светом смесей WF_6 с бензолом и толуолом привели к получению нелетучей вязкой темно-коричневой жидкости с соотношением $W:F \approx 1:4,7$ для смеси с бензолом и 1:4,5 для смеси с толуолом.

Добавка октафтортолуола к стабильному бесцветному раствору VF_5 в перфторметилциклогексане приводит к появлению красной окраски, которая затем исчезает. Такие же изменения наблюдались в отсутствие разбавителя, а также при использовании C_6F_6 и перфтор-*n*-ксилола⁶⁷. Это указывает на восстановление VF_5 с предварительным образованием неустойчивого промежуточного соединения.

Растворы UF_6 в C_6F_6 , перфтортолуоле и перфтор-*n*-ксилоле имеют оранжевый цвет^{67, 95, 97}. Наиболее устойчив раствор в октафтортолуоле. Такой же эффект наблюдался⁹⁵ для VF_5 и IF_7 . Найдено⁹⁵, что MoF_6 образует с C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{—CF}_3$ оранжево-коричневые растворы с составом аддуктов 1:1, устойчивые по крайней мере в течение суток. Система с *n*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{—(CF}_3)_2$ наименее стабильна⁹⁵. Слабо-желтые растворы WF_6 в C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{—CF}_3$ и $\text{C}_6\text{F}_4\text{—(CF}_3)_2$ не разлагаются^{41, 95, 97} в течение длительного времени. Поскольку NbF_5 и TaF_5 имеют малую растворимость в перфтораренах⁶⁷, информации об их поведении в этих растворителях не имеется.

В недавно опубликованной работе⁹⁹ сообщили, что гидрирование бензола при 200°C в присутствии эквимольной смеси HF—TaF_5 приводит к получению с высокими выходами толуола и этилбензола. Алкильные радикалы, как предполагают авторы⁹⁹, генерируются в процессе насыщения ароматических систем до алициклических, с последующим раскрытием циклов до алканов, взаимодействующих с ион-радикалами бензола. Надо отметить, что ранее уже сообщалось об использовании Nb(Ta)F_5 в качестве катализаторов реакции Фриделя—Крафта⁴⁵.

Бартлет и Ричардсон получили¹⁰⁰ соли катиона C_6F_6^+ путем конденсации C_6F_6 и WF_6 на порошкообразных O_2AsF_6 , O_2SbF_6 и $\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ при —196°C с последующим медленным нагревом до 0°C. Полученные соли имеют состав $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{AsF}_6^-$, $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ и постепенно разлагаются при комнатной температуре. Взаимодействие $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{AsF}_6^-$ с NO приводит к количественному образованию бензола и NOAsF_6 .

Система WF_6 — раствор нафталина в четыреххлористом углероде имеет⁹⁵ оранжево-коричневый цвет и состав аддуктов 1:1. В отличие от этого октафторнафталин теряет окраску при прекращении подачи гексафторида⁸². Это является косвенным свидетельством малого времени существования аддуктов в этой системе.

В¹⁰¹ показано, что продукт фторирования диметилнафталина — перфтор-2-метилбицикло[4,4,0]декан образует устойчивые бесцветные растворы с MoF_6 , WF_6 , UF_6 .

Ароматические углеводороды, в том числе и галогенированные, имеют, как свидетельствуют приведенные выше данные, свойства слабых π -доноров по отношению к высшим фторидам рассматриваемых *d*- и *f*-элементов, так же как и по отношению к другим галогенидам, например хлоридам^{6, 102}. Взаимодействия такого типа ($\pi\text{—}\nu$) являются типично слабыми⁶. Хэммонд с сотр.^{99, 103}, предпринявшие систематическое изучение систем ароматических соединений и их галогенпроизводных с

различными галогенидами f - и d -элементов IV—VI групп периодической системы на основании спектрофотометрических измерений констант равновесия, энтальпии и термохромизма, охарактеризовали все подобные взаимодействия как «чрезвычайно слабые или почти контактные». Они объясняют⁵⁹ это неблагоприятными стерическими факторами при контакте плоских ароматических систем с молекулами гексафторидов, имеющими сферическую симметрию, и небольшим перекрыванием орбиталей ароматических лигандов с орбиталями молекул галогенидов.

В стерическом отношении были бы более благоприятными взаимодействия «плоскость — плоскость», чем имеющиеся «плоскость — шар». В комплексах Меншуткина (трихлорида сурьмы с аренами)¹⁰² взаимодействия являются более сильными, что, видимо, можно объяснить изменением геометрии молекулы акцептора и большей доступностью его орбиталей для размещения электронов донора. Как показали Усанович и сотр.¹⁰⁴, исследовавшие комплексы Меншуткина методом гамма-резонансной спектроскопии, образование комплексов идет за счет переноса π -электронов ароматического кольца на p -орбитали атома сурьмы. В случае рассматриваемых нами фторидов подобный механизм передачи электронов, как представляется, будет ослаблен из-за большей электроотрицательности ионов фтора.

V. n -ДОНОРЫ

1. Азотсодержащие соединения

Представляется целесообразным начать рассмотрение взаимодействий высших фторидов d - и f -элементов и органических азотсодержащих соединений с аммиака, так как большое количество веществ являются его производными. Продукты этих реакций представлены в табл. 3.

Найдено^{12, 105, 106}, что VF_5 реагирует с аммиаком, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином и пиридином с восстановлением и образованием $VF_4 \cdot L$ — аддуктов полимерного строения.

Авторы работы³⁰ установили, что в системе UF_6-NH_3 в интервале -50 — $-30^\circ C$ образуется UF_5 , с повышением температуры до $0^\circ C$ — смесь UF_5 и NH_4UF_5 , а при $100^\circ C$ — NH_4UF_5 .

β -Фторпиридин реагирует¹⁰⁷ с UF_6 , давая аддукт состава $UF_6 \cdot 2NC_5H_4F-\beta$, а в растворах дихлорметана — $UF_6 \cdot NC_5H_4F-\beta$.

Запатентован¹⁰⁸ процесс разделения смеси NF_3+UF_6 с помощью фторалифатических и фторгетероциклических аминов и диаминов. Разделение основано на образовании этими соединениями прочного аддукта с NF_3 , в то время как UF_6 по отношению к ним инертен.

При $-130^\circ C$ MoF_6 восстанавливается¹⁰⁹ аммиаком до MoF_5 , который в зависимости от условий образует ряд аммиакатов. Длительная выдержка MoF_5 в атмосфере аммиака приводит к получению моноаммиаката^{42, 43, 110}. С пиридином¹⁰⁷ и ацетонитрилом¹¹¹ MoF_6 дает аддукты состава $MoF_6 \cdot 2L$.

Взаимодействие WF_6 с жидким аммиаком^{13, 112} приводит к получению $WF_6 \cdot 4NH_3$, с гидразином в ацетонитриле^{107, 111} — соединений состава 1:1 и 1:2, в то время как MoF_6 восстанавливается¹¹¹ гидразином с выделением MoF_4 , $MoF_4 \cdot 2NH_4F$, азота и аммиака. Реакция WF_6 с метиламином¹¹² дает $WF_6 \cdot 3MeNH_2$, с триметиламином^{107, 113} — $WF_6 \cdot Me_3N$ и $2WF_6 \cdot 3Me_3N$, тетраметилэтилендиамином¹⁰⁷ — $WF_6 \cdot TMe_n$ и $3WF_6 \cdot 2TMe_n$, диметилформамидом¹⁰⁷ — $WF_6 \cdot Me_2NCOH$, пиридином — $2WF_6 \cdot 3Py$ ^{107, 112}, $WF_6 \cdot 2Py$ и $WF_6 \cdot Py$ ¹¹³. Спектры ЯМР ^{19}F соединения $2WF_6 \cdot 3Py$ показывают, что один из атомов фтора не эквивалентен остальным пяти при сохранении октаэдрической симметрии соедине-

Продукты взаимодействия высших фторидов *d*- и *f*-элементов с органическими азотсодержащими соединениями

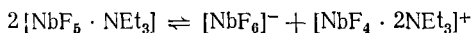
Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка	Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка
$\text{VF}_4 \cdot \text{NH}_3$	оранж.	(250)	12, 105	$\text{WF}_6 \cdot \text{TMEп}$	—	(95)	107
$\text{VF}_4 \cdot 3\text{Еп}$ *	—	—	105	$3\text{WF}_6 \cdot 2\text{TMEп}$	—	(155)	107
$\text{VF}_4 \cdot \text{TMEп}$ **	—	—	106	$\text{WF}_6 \cdot \text{Me}_2\text{NCOH}$	—	—	107
$\text{VF}_4 \cdot \text{Py}$	роз.-сер.	(150)	12, 105	$2\text{WF}_6 \cdot 3\text{Py}$	бел.	(115)	107, 112
$\text{UF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$	желт.-зел.	(400)	30	$\text{WF}_6 \cdot 2\text{Py}$	бел.	(146)	113
$\text{UF}_6 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{F} \cdot \beta$	—	—	107	$\text{WF}_6 \cdot \text{Py}$	бел.	104	113
$\text{UF}_6 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{F} \cdot \beta$	—	—	107	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot 2\text{NH}_3$	—	—	42, 105, 114
$\text{MoF}_6 \cdot 2\text{Py}$	желт.	—	107	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{Me}_3\text{N}$	—	—	13, 117
$\text{MoF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	—	—	111	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{Et}_3\text{N}$	красн.-коричн.	—	118, 119
$\text{MoF}_6 \cdot \text{NH}_3$	красн.-коричн.	—	42, 43, 110	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot 2\text{EtNH}_2$	зел.	—	118
$\text{MoF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	бел.	—	44	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{Et}_2\text{NH}$	красн.-коричн.	—	118
$\text{MoF}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	бел.	—	43, 111	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	—	—	44, 107
$\text{MoF}_5 \cdot \text{CH}_2\text{ClCN}$	бел.	—	44	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{CH}_2\text{ClCN}$	—	—	44, 116
$\text{MoF}_5 \cdot \text{Py}$	—	—	40, 43	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{EtCN}$	—	—	44, 116
$\text{MoF}_5 \cdot 2\text{Py}$	роз.	—	43	$\text{NbF}_5 \cdot 2\text{Me}_2\text{NCOH}$	—	—	120
$\text{WF}_6 \cdot 4\text{NH}_3$	коричн.	—	13, 112	$\text{NbF}_5 \cdot 1, 6\text{En}$	—	—	115
$\text{WF}_6 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	—	—	111	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot 2\text{Py}$	—	—	44, 114, 115, 120
$\text{WF}_6 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	—	—	107	$\text{TaF}_5 \cdot 2\text{-Me-Py}$	—	—	44
$\text{WF}_6 \cdot 3\text{MeNH}_2$	бел.	—	112	$\text{TaF}_5 \cdot 4\text{-Me-Py}$	—	—	44
$\text{WF}_6 \cdot \text{Me}_3\text{N}$	—	(150)	107, 113				
$2\text{WF}_6 \cdot 3\text{Me}_3\text{N}$	—	(120)	107				

* Еп — Тетраэтилендиамин.

** ТМЕп — Тетраметилэтилендиамин.

ния^{107, 112}. На основании измерений электропроводности предложена¹⁰⁷ структура $\{[WF_5 \cdot Py]^+ F^-\}_2 Py$.

Фториды пятивалентных ниобия, тантала, молибдена в отличие от других пентагалогенидов, например хлоридов, в реакциях с азотистыми основаниями не подвергаются восстановлению^{114, 115}. С аммиаком они образуют аддукты^{42, 105, 114} вида $Nb(Ta)F_5 \cdot 2NH_3$, $MoF_5 \cdot NH_3$; с ацетонитрилом, хлорацетонитрилом и пропионитрилом^{44, 116} — состава 1 : 1; а MoF_5 , кроме того^{43, 111}, образует $MoF_5 \cdot 2CH_3CN$. Взаимодействуя с Me_3N , NbF_5 и TaF_5 дают^{13, 117} соединения состава 1 : 1. Проводя криоскопические измерения в подобной системе (NbF_5 — Et_3N), Буслаев и сотр.¹¹⁸ установили существование следующего равновесия:

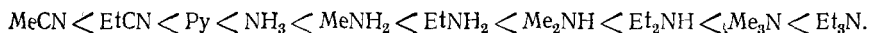


Эти данные впоследствии были подтверждены эбулиоскопическими и кондуктометрическими исследованиями этой системы¹¹⁹.

Обработка MoF_5 пиридином приводит⁴³ к получению аддуктов состава 1 : 1 и 1 : 2, а пентафторидов ниобия и тантала^{44, 114, 115} — аддуктов 1 : 2; последние два соединения стабильны на воздухе, но при нагревании разлагаются. Показано⁴⁴, что TaF_5 с β -Me—Py и 4-Me—Py образует аддукт 1 : 1, а с последним, возможно, еще и 1 : 2.

По результатам исследований ИК-спектров предполагается, что аддукты вида $MF_5 \cdot L$ являются мономерами и имеют более низкую симметрию, чем это соответствует точечной группе C_{4v} , а аддукты вида $MF_5 \cdot 2L$, возможно, ионизированы^{44, 114} по типу $[MF_4L_4]^+ [MF_6]^-$.

В соответствии с первыми ионизационными потенциалами⁶ и рассмотренными выше экспериментальными данными донорная сила органических азотсодержащих соединений возрастает в такой последовательности:



Все эти соединения имеют неподеленную пару электронов на атоме азота и являются *n*-донорами, сильными основаниями Льюиса. Азотсодержащие соединения с рассматриваемыми фторидами *d*- и *f*-элементов способны к образованию достаточно прочных аддуктов типа (*n*-донор · *v*-акцептор). Донорная сила азоторганических соединений, как следует из приведенного выше ряда, увеличивается при переходе от гетероароматических аминов к алифатическим первичным, вторичным и третичным с небольшими радикалами. По мере замещения атомов водорода на атомы фтора в алкильных группах аминов донорная способность соединений снижается и, как указывают Шеллард и Шартс⁵, у перфторалкиламинов она практически будет отсутствовать. Аналогичное действие на ариламины и гетероароматические амины оказывает фтор в качестве заместителя. Это подтверждается данными патента¹⁰⁸, из которого следует, что перфторалкиламины, -диалкиламины, -пиперидин и -пирролидин не проявляют донорных свойств по отношению к UF_6 .

Фториды с относительно высокой окисляющей способностью, такие как VF_5 , UF_6 , MoF_6 , восстанавливаются под действием аммиака и, видимо, других органических соединений с большей основностью и в состоянии более низкой степени окисления образуют достаточно прочные аддукты с избытком органического реагента. В этих сложных реакциях наряду с изменением степени окисления центрального иона меняется координационное число с одновременным замещением лигандов.

В реакциях, где неорганические фториды не вступают в окислительно-восстановительные процессы с азотсодержащими органическими ве-

ществами, наблюдается увеличение координационного числа за счет присоединения к центральному атому новых органических лигандов. Все эти реакции можно отнести к нуклеофильному присоединению типа Ad_N . Наиболее типичные координационные числа в этих аддуктах для V(IV) — 5, 6; M(V) (где M = Nb, Ta, Mo) — 6, 7; Mo(VI) — 8; W(VI) — 7, 8, 9; U(IV) — 5; U(VI) — 7, 8. Максимальные координационные числа наблюдаются для лигандов небольшого объема — аммиака, первичных алкиламинов; лиганды с менее благоприятными стерическими характеристиками, как, например, третичные амины, образуют комплексы с более низкими координационными числами. Пентафториды *d*-элементов проявляют явную тенденцию к приобретению шестикординационной структуры. Это указывает на октаэдрическое строение аддуктов, по-видимому, наиболее выгодное в этих условиях.

2. Фосфорсодержащие соединения

Химия трехвалентных фосфора и азота имеет определенное сходство, которое теряется в более высоких степенях окисления.

ТАБЛИЦА 4

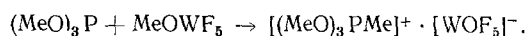
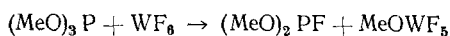
Продукты взаимодействия фосфорорганических соединений с фторидами *d*- и *f*-элементов

Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка	Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка
$WF_6 \cdot PPh_3$	—	(85)	107	$WF_6 \cdot [OP(OPh)_3]_n$	красн.	—	124
$WF_6 \cdot PMe_3$	оранж.	(80)	113	$WOF_4 \cdot OP(OMe)_3$	—	—	124
$[(MeO)_3PMe]^+ [WOF_5]^-$	оранж.	(90)	123	$WOF_4 \cdot OP(Me)(MeO)_2$	—	—	124
$(MeO)_2MePO \cdot WOF_4$	—	—	123	$[W_2O_3F_9]^- [(MeO)_3PMe]^+$	—	—	124
$MeOWF_5 \cdot 1,3Py$	коричн.	—	123	$Nb(Ta)F_5 \cdot L$; $L = (PhO)_3PO$, $(BuO)_3PO$, Bu_3PO	—	—	135
$PhOWF_5 \cdot Me_3N$	красн.	—	123	Ph_3PO , $[(CH_3)_2N]_3PO$			

Продукты взаимодействия ряда фосфорсодержащих соединений с фторидами *d*- и *f*-элементов представлены в табл. 4. Фторид VF_5 восстанавливается трихлоридом фосфора⁸⁰ до $VCIF_3$, а трифторидом³⁵ — до VF_4 . Фосфор в обоих случаях окисляется до пентафторида. Соединение UF_6 при обработке PCl_3 и PF_3 переходит в тетрафторид^{32, 121}; оптимальной считается температура 150—300°С. Для перевода MoF_6 в пентафторид^{31, 123}, а WF_6 — в тетрафторид³¹ используется PF_3 . Пентафториды NbF_5 и TaF_5 не взаимодействуют с PF_3 , но с PCl_3 и PBr_3 вступают в реакции обмена, превращаясь в конечном счете в соответствующие пентабромиды или пентахлориды и трифторид фосфора³³.

Спектры ЯМР ^{19}F аддукта $WF_6 \cdot PMe_3$ в ацетонитриле показывают, что вольфрам окружен шестью эквивалентными атомами фтора^{107, 113}; предполагается¹¹³, что в этом соединении, как и в $WF_6 \cdot NMe_3$, существует нежесткая семикординационная структура.

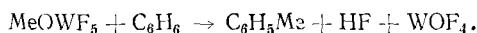
При температуре выше 0°С WF_6 энергично реагирует с триметилфосфитом $(MeO)_3P$; получается темно-оранжевая жидкость, состав которой зависит от условий реакций¹²³, в частности от соотношения реагентов. В общем виде взаимодействие протекает по следующим схемам:



Образование триметоксиметилфосфония оксопентафторвольфрама показывает, что в присутствии подходящего субстрата MeOWF_5 проявляет тенденцию к утрате метильной группы в виде метилкатиона, который координирует с нуклеофильным атомом фосфора или фтор-ионом:



Реакция MeOWF_5 с бензолом приводит ¹²³ к получению толуола:



Предполагается, что подобные реакции, не протекают с PhOWF_5 .

При 90° наблюдается разложение:



Диметилметилфосфонат образуется из триметилфосфита в результате перегруппировки Михаэлиса — Арбузова в присутствии электрофильного катализатора WF_6 и дает с оксифторидом вольфрама аддукт, где лиганд занимает *транс*-положение по отношению к атому кислорода. Подобно WF_6 , MeOWF_5 и PhOWF_5 являются кислотами Льюиса; PhOWF_5 при обработке Me_3N превращается в красное нелетучее вещество состава 1 : 1; MeOWF_5 с пиридином дает $\text{MeOWF}_5 \cdot 1,3$ Py.

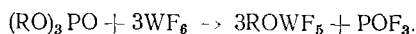
Приведенные данные показывают, что реакции WF_6 с алкилфосфинами R_3P , имеющими только связи C—P , сводятся к реакциям присоединения подобно реакциям с аминами. Атака алкил- и арилфосфитов электрофильными реагентами, такими как WF_6 , приводит к разрыву связи P—O и замещению алкокси-радикала на атом фтора.

Уокер и Уинфилд ¹²⁴ исследовали взаимодействие WF_6 и соединений с четырехкоординированным атомом фосфора $(\text{PhO})_3\text{PO}$, $(\text{MeO})_3\text{PO}$ и $(\text{MeO})_2\text{MePO}$. Трифенилфосфат и в бензоле при 20° С переходят в красный осадок неопределенного состава. Триметилфосфат в соотношении с WF_6 от 3 : 1 до 1 : 1 при 20° С через 2 часа дают смесь следующего состава: POF_3 , MeF , MeOWF_5 , PF_6^- , $\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9^-$ и $\text{WF}_4\text{O} \cdot \text{OP}(\text{OMe})_3$. Авторы ¹²⁴ предполагают, что PF_6^- и MeF образуются из MeOWF_5 и $(\text{MeO})_3\text{PO}$. Наличие PF_6^- , по их мнению, связано с образованием $(\text{MeO})_2\text{PF}_3$, существующего в виде $[(\text{MeO})_4\text{P}]^+ \cdot [\text{PF}_6]^-$.

При 20° С смесь $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{PO}$ и WF_6 переходит в смесь $\text{F}_2(\text{Me})\text{PO}$, MeF , $\text{WOF}_4 \cdot \text{OP}(\text{Me})(\text{OMe})_2$ и $[(\text{MeO})_3\text{PMe}]^+ [\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$. С диметилфосфитом $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ при —80° С WF_6 дает PF_3 и нелетучий бесцветный осадок, быстро синеющий при 20° С ^{124, 125}.

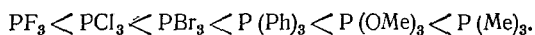
Приведенные материалы свидетельствуют о том, что алкилфосфиты и алкилфосфаты вступают с WF_6 в реакции замещения по месту разрыва связи P—O с последующим обменом алкоксигруппами и фтор-ионом. Ввиду значительной разницы в энергиях связей P—C и P—O (63 и 95 ккал/моль соответственно) следует считать, что в органических производных фосфора связь P—O в значительно большей степени, чем P—C , подвержена действию электрофильных реагентов, и легко вступает в реакции обмена. Однако в случае $(\text{PhO})_3\text{PO}$ разрыва связи P—O не наблюдается, что можно объяснить изменением характера связи или ее доступности для электрофильной атаки из-за наличия ароматического кольца вместо алкильной группы.

Реакцию триалкилфосфатов с WF_6 предположительно можно представить так:

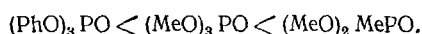


В случае диалкилалкилфосфонатов $(RO)_2RPO$ образуется F_2RPO , но не F_3PO , так как связь $C-P$ во взаимодействие не вступает (по крайней мере при $20^\circ C$).

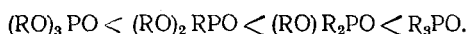
На основании теоретических соображений¹²⁶ и изложенного выше материала можно заключить, что донорная сила соединений трехвалентного фосфора по отношению к рассматриваемым соединениям увеличивается в следующем ряду:



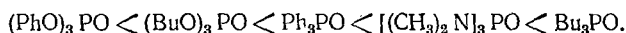
Для органических соединений четырехкоординированного фосфора аналогичная последовательность такова:



Несмотря на отсутствие данных для алкилдиалкилфосфинатов и триалкилфосфиноксидов по отношению к WF_6 , можно предположить, что изменение их донорной способности будет похожем на установленное¹²⁷ для нитратов уранила и плутония (IV):



В работе¹²⁸ изучалось взаимодействие NbF_5 и TaF_5 с Bu_3PO , Ph_3PO , $(BuO)_3PO$ и гексаметилфосфорамином. Во всех случаях образуются аддукты состава $MF_5 \cdot L$. Трибутилфосфиноксид замещает фтор в молекуле MF_5 , давая *цис*- и *транс*-изомеры $[MF_4(Bu_3PO)_2]^+ [MF_6]^-$. Донорная способность органических лигандов возрастает в ряду:



3. Кислород- и серусодержащие соединения

а. Спирты и меркаптаны

При взаимодействии с этанолом WF_6 дает бесцветный раствор⁹⁶. Буслаев и сотр.¹²⁹ установили наличие в этой системе аниона WOF_5^- , указывающего на значительную склонность вольфрама к образованию кратной связи с кислородом. В качестве других продуктов реакции присутствуют *цис*- $WF_4(OEt)_2$ и $WOF_4 \cdot EtOH$ с *транс*-расположением атома кислорода и молекулы спирта. Этими же авторами рассмотрена стереоспецифичность реакций замещения в октаэдрических d^0 -комплексах¹³⁰ с лигандами, способными к образованию кратных связей с центральным атомом; ими установлен *цис*-эффект кратносвязанного лиганда, т. е. замещение в первую очередь лиганда, находящегося в *цис*-положении по отношению кратно-связанному лиганду.

Обработка раствора этилмеркаптана в ацетонитриле WF_6 привела к получению продуктов, сходных для случая с этанолом¹³¹ (см. табл. 5). Небольшой избыток этилмеркаптана образует нестабильный $EtSWF_5$, переходящий затем в более устойчивый *транс*-(EtS) $_2WF_4$ (для этанола — *цис*-(EtO) $_2WF_4$). С увеличением избытка этилмеркаптана образуются аддукты с кратносвязанным атомом серы, который находится в *транс*-положении к молекуле лиганда — $WSF_4 \cdot HSEt$ и $EtSWSF_4 \cdot HSEt$. В качестве промежуточных присутствуют подобные по структуре соединения, сольватированные ацетонитрилом.

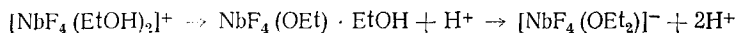
С тиофенолом WF_6 дает¹³¹ устойчивый *транс*-(PhS) $_2WF_4$, переходящий через длительное время в аддукт $PhSWSF_4 \cdot CH_3CN$; продукта состава $PhSWF_5$ не наблюдали.

ТАБЛИЦА 5

Продукты взаимодействия высших фторидов d- и f-элементов с кислород- и серосодержащими соединениями

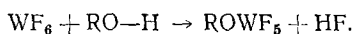
Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка	Соединение	Цвет	Т. пл. (разл.), °C	Ссылка
MoF ₆ ·Me ₂ O	—	—	43	WF ₆ ·Me ₂ SO	—	—	141
MoF ₆ ·Me ₂ S	—	—	43	WOF ₄ ·(RO) ₂ SO	—	—	123
MoOF ₄ ·(MeO) ₂ SO	—	—	83	[WOF ₆] ⁺ [(RO) ₃ Si] ⁺ , R = Me; Et; Ph	—	—	123
MoF ₅ ·Me ₂ O	бел.	(60)	43	NbF ₅ ·Me ₂ O	красн.	31, 5	117, 120, 136—138
MoF ₅ ·Me ₂ S	желт.	(20)	43	NbF ₅ ·Me ₂ S	бел.	76, 2	44, 136, 137
WF ₆ ·Et ₂ O	—	—	96, 129, 135	NbF ₅ ·Me ₂ S	—	—7, 8	13, 123, 136—138
WF ₆ ·Et ₂ S	—	—	123, 144	NbF ₅ ·Et ₂ S	—	85	13, 123, 136—138
цис-WF ₄ (OEt) ₂	—	—	129	NbF ₅ ·Et ₂ S	желт.	35	133
WOF ₄ ·Et ₂ O	—	(25)	129, 135	NbF (OEt) ₄	—	—20 ÷ —60	133
WF ₆ ·Et ₂ S	желт.	(20)	115, 135	NbF _{5-n} (OEt) _n , n = 1—3	—	—	44, 116, 117
WOF ₄ ·2Et ₂ Se	оранж.	(20)	115, 135	NbF ₅ ·Me ₂ SO	—	44	123, 139, 142, 143
WOF ₄ ·EtOH	—	—	129	NbF ₅ ·2Me ₂ SO	красн.	80	117, 123, 136—138
WSF ₄ ·EtSH	—	—	131	TaF ₅ ·Me ₂ O	—	—	117
WF ₆ (SEt)	—	—	131	TaF ₅ ·2Me ₂ O	бел.	66, 5	44, 136, 137
транс-WF ₄ (SEt) ₂	—	—	131	TaF ₅ ·Me ₂ S	—	—17, 8	13, 111, 136, 137
WF ₅ S(SEt)·EtSH	—	—	131	TaF ₅ ·Et ₂ O	—	—	13, 111, 136, 137
WF ₅ (OMe)	бел.	85 (135)	131	TaF ₅ ·Et ₂ S	желт.	30	133
цис-WF ₄ (OMe) ₂	бел.	18 (80)	123, 144	TaF (OEt) ₄	—	—20 ÷ —60	133
транс-WOF ₄ ·Me ₂ O	бел.	10 (20)	81, 84	TaF _{5-n} (OEt) _n , n = 1 ÷ 3	—	—	44, 116, 117, 139
WF ₅ (OPh)	красн.	80 (180)	84, 135	TaF ₅ ·Me ₂ SO	—	—	116, 139
WF ₄ (SPH) ₂	—	—	82, 84, 123, 144	TaF ₅ ·2Me ₂ SO	—	63, 5	
WSF ₃ (SPH)CH ₃ CN	—	—	131				

В абсолютном этиловом спирте NbF_5 переходит в электропроводный темно-красный раствор. Спектры ЯМР⁹³ Nb указывают на наличие NbF_6^- , в то время как катиона не обнаружено¹³². Буслаев и сотр.¹³³ предположили, что в этой системе, кроме NbF_6^- , по-видимому, присутствует катион, диссоциирующий следующим образом:

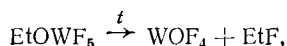


Этими же авторами изучалось взаимодействие пентафторидов ниобия¹³³ и тантала¹³⁴ с соответствующими пентаэтоксидом $\text{M}(\text{OEt})_5$. Были получены соединения состава $\text{MF}_{5-n}(\text{OEt})_n$ с $n=1-4$ (см. табл. 5). Эти соединения являются олигомерами со средним числом мономеров $m \approx 2$ для $n=4$ и $m \approx 3,8$ для $n=1$, т. е. степень полимеризации снижается по мере увеличения ковалентного характера соединения с заменой связей $\text{M}-\text{F}$ на $\text{M}-\text{OEt}$ (пентафториды существуют в твердом состоянии в виде тетрамеров¹²).

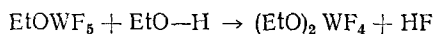
Спирты и меркаптаны, как следует из изложенного выше материала, реагируют с электрофильными реагентами WF_6 , NbF_5 , TaF_5 путем разрыва связей $\text{RO}-\text{H}$ ($\text{RS}-\text{H}$) и замещением фтора в акцепторе на алкоксигруппу в мягких условиях — при температуре ниже 0°C . Можно предположить следующую схему процесса:



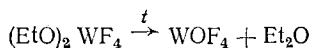
Видимо, эта стадия проходит аналогично реакциям кремнийорганических соединений⁸⁷ через образование семикоординационных соединений для случая WF_6 (шестиординационных — для $\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5$) по механизму $\text{S}_\text{N}2$ с последующим разрывом связи $\text{M}-\text{F}$ и отщеплением HF . Относительно неустойчивый¹³⁴ EtOWF_5 (или EtSWF_5) разлагается далее по схеме:



или присоединяет вторую группу OR :



В свою очередь $(\text{EtO})_2\text{WF}_4$ переходит в WOF_4 :



аналогично $(\text{MeO})_2\text{WF}_4$ (см.⁸⁵ и табл. 2).

Этилмеркаптан в отношении механизма реакции, видимо, не отличается от этанола¹³¹, однако первый проявляет большую донорную силу, так как несмотря на больший объем замещает три атома фтора в молекуле WF_6 на RS -группу, а этанол — только два.

б. Простые эфиры и тиоэфиры

Простые эфиры, как и спирты, обладают слабо выраженными основными свойствами; с кислотами Льюиса, например BF_3 , они образуют устойчивые аддукты за счет наличия на кислороде неподеленных пар электронов. В отличие от этого UF_6 энергично взаимодействует с диэтиловым эфиром; продуктами реакции являются UO_2F_2 , HF и углеродистое вещество неизвестного состава⁶⁴.

Гекса- и пентафториды *d*-элементов V и VI групп образуют с эфирами ряд соединений, представленных в табл. 5.

При выдержке смеси $WF_6 + Me_2O$ (соотношение 1:5) при 100—110°С в стальной бомбе в течение 5 час получается MeF , аддукт $WOF_4 \cdot Me_2O$ и смесь низших оксифторидов вольфрама и органических веществ^{84, 135}. На основании изучения летучести, ИК-спектров и ЯМР ^{19}F предположили⁸⁴, что $WOF_4 \cdot Me_2O$ — мономер октаэдрического строения с *транс*-расположением атома кислорода и органического лиганда.

Исследуя взаимодействие WF_6 с Et_2O , Буслав и сотр. заключили¹²⁹, что комплекс $WOF_4 \cdot Et_2O$ получается через неустойчивое промежуточное соединение $EtOWF_5$ за счет стремления к образованию более прочной кратной связи $W=O$. Уместно отметить наблюдение Ноубла и сотр.¹²³ о способности $MeOWF_5$ к утрате метильной группы в виде метил-катиона.

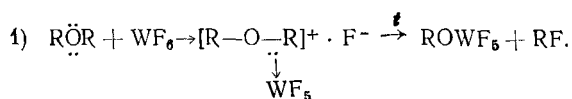
При температурах ниже комнатной взаимодействие гексафторидов с простыми эфирами, диалкилсульфидами и селенидами приводит к получению следующих аддуктов: $MoF_6 \cdot Me_2O$ и $MoF_6 \cdot Me_2S$ ⁴³, $WF_6 \cdot Et_2O$ ^{96, 129, 135}, $WF_6 \cdot Et_2S$ и $WF_6 \cdot 2Et_2Se$ ^{115, 135}.

В ряду $R_2O < R_2S < R_2Se$ наблюдается увеличение донорной способности по отношению к гексафторидам. Предполагается, что WF_6 в аддуктах с производными серы и селена частично ионизирован^{115, 135}. Взаимодействие MoF_6 с Me_2O и Me_2S дает аддукты состава 1:1, которые легко отщепляют молекулы лигандов в вакууме при 60 и 20°С соответственно⁴³.

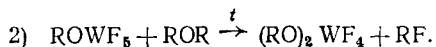
Пентафториды NbF_5 и TaF_5 образуют относительно прочные соединения с диметилловым эфиром^{117, 120, 136–138} и диметилсульфидом^{44, 136, 137} (см. табл. 5), перегоняющиеся без разложения под вакуумом при температуре плавления. Аддукты состава 1:1 с Et_2O и Et_2S для этих пентафторидов в кристаллическом состоянии не были выделены, и информация о них получена при изучении их растворов^{43, 44, 97, 115}. На основании спектров ЯМР ^{19}F было заключено, что $NbF_5 \cdot Et_2O$ и $NbF_5 \cdot Et_2S$ ¹¹⁶, $TaF_5 \cdot Me_2O$ ¹¹⁷ являются мономерами с октаэдрической координацией. Измерения электропроводности указывают на большую степень ассоциации аддуктов с сульфидами, чем с эфирами¹³⁹.

В свете изложенного можно констатировать, что в мягких условиях эфиры, диалкилсульфиды и диалкилселениды, являющиеся *n*-донорами⁶, образуют с соединениями вида MF_5 и MF_6 *d*-элементов аддукты, выступая, как и амины, в качестве нуклеофильных реагентов. Строение этих комплексов можно отнести к типу оксониевых или сульфониевых солей, что подтверждается их электропроводностью. Наиболее прочные комплексы получены с пентафторидами Nb, Ta, Mo, являющимися более сильными кислотами Льюиса, чем гексафториды. В более жестких условиях (при повышении температуры и давления) простые эфиры, и, видимо, их аналоги, содержащие серу или селен, подвергаются расщеплению гексафторидами по связи C—O аналогично расщеплению эфиров галогенводородными кислотами¹⁴⁰.

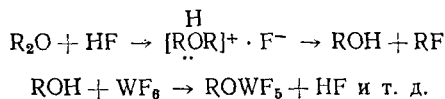
Муттертис отметил¹⁰⁷, что в аддуктах, в частности в $WF_6 \cdot R_2O$, атомы фтора не вполне эквивалентны и предложил для них следующее строение — $[WF_5 \cdot R_2O]^+ \cdot F^-$, что соответствует типу оксониевой соли. Если это предположение верно, то взаимодействие происходит аналогично известной схеме расщепления эфиров:



Поскольку в продуктах реакции обнаружен ¹²⁹ (RO)₂WF₄, то возможно замещение еще одного атома фтора в ROWF₅:



Возможное наличие HF в качестве примеси в WF₆ не исключает вероятности и другого известного ¹⁴⁰ пути протекания этой реакции с получением спирта, который далее взаимодействует с WF₆ более легко:



В этом случае HF может играть роль каталитической добавки. Отдать предпочтение какому-либо из этих механизмов на основе имеющихся данных не представляется возможным.

Пентафториды Nb, Ta, Mo не вступают в изученных условиях в реакции замещения с эфирами, а образуют аддукты, как правило, с координационным числом 6, иногда 7. Это соединения *n-v*-типа ⁶, обладающие в большинстве случаев относительно высокой прочностью. При температурах ниже комнатной MoF₆ и WF₆ дают с эфирами и сульфидами менее прочные аддукты с координационным числом 7.

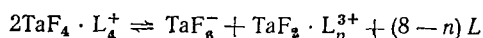
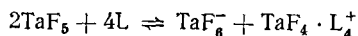
в. Диметилсульфоксид, диалкил- и дифенилсульфиты

Относительно ацетона известно ⁹⁶ лишь, что WF₆ образует с ним растворы красного цвета. Диметилсульфоксид отличается от своего кислотного аналога неплоским строением молекулы и тем, что двойная связь S=O включает *p_π-d_π*-составляющую. Атомы водорода сульфоксидов и кетонов в α-положении к атому S или C способны к замещению на галоген ⁸⁹.

При изучении взаимодействия WF₆ и Me₂SO на основании спектров ИК и ЯМР ¹⁹F установили ¹⁴¹, что основной продукт реакции — вязкое желтое масло состоит главным образом из двух продуктов — WF₆·Me₂SO и WOF₄; помимо них присутствуют (CH₃F)₂O; W₂O₂F₉⁻ и HF. Из этого можно заключить, что реакция протекает по сложному механизму с расщеплением связей S=O, C—S и замещением водорода на фтор в алкильном радикале.

Пентафториды NbF₅ и TaF₅ с диметилсульфоксидом образуют аддукты ^{44, 116, 120, 139, 142} состава 1:1 и 1:2. На основании измерений электропроводности, данных ИКС и ЯМР ¹⁹F предположено ^{139, 142, 143}, что NbF₅·2Me₂SO ионизирован [NbF₄·L]⁺[NbF₆]⁻. Это подтверждается известной способностью Me₂SO сольватировать в первую очередь электрофильные частицы — катионы ^{89, 126}. Соответствующее соединение состава 1:1 не содержит ¹⁴³ аниона NbF₆⁻.

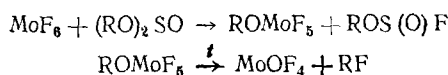
Аддукт TaF₅·2Me₂SO имеет отличные от аналогичного соединения ионные спектры ЯМР ¹⁹F и значительно более растворим в избытке лиганда. Предполагается ¹¹⁶ наличие следующих равновесий:



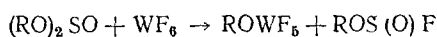
Из изложенного материала следует, что пентафториды образуют с алкилсульфоксидами путем реакций присоединения ионизированные

аддукты с координационными числами 6 и 7, в то время как WF_6 , обладающий наименьшей окислительной способностью среди гексафторидов, вступает в сложные реакции замещения, для выяснения механизма которых требуются дополнительные исследования.

При взаимодействии⁸³ с диметилсульфитом MoF_6 переходит в $MoOF_4$; органическими продуктами реакции являются MeF и $MeOS(O)F$. Видимо, реакция протекает следующим путем:



Аналогичным образом^{123, 144} $(RO)_2SO$ (где $R=Me, Et, Ph$) взаимодействуют с WF_6 при $-40 \div +20^\circ C$:

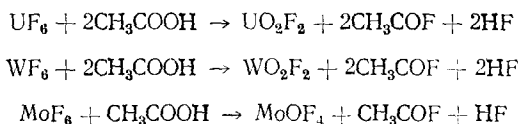


Фторсульфитные эфиры при терморазложении дают SO_2 и RF , при гидролизе — SO_2 и HF . Соединения $MeOWF_5$ и $PhOWF_5$ — относительно устойчивые при умеренной температуре мономеры, легко сублимируются в вакууме, растворимы в бензоле. При 135° $MeOWF_5$ разлагается на WOF_4 и MeF . Спектры ЯМР ^{19}F и 1H указывают¹²³ на присутствие в этих системах аддуктов $WOF_4 \cdot (RO)_2SO$ и $[WOF_5]^- [(RO)_3S]^+$.

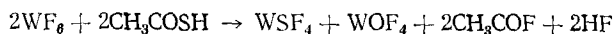
Таким образом, диалкилсульфиты вступают с гексафторидами *d*-элементов в реакции замещения фтора в молекуле акцептора на алкоксигруппу по месту разрыва связи $S-O$ по схеме, предположительно аналогичной расщеплению простых эфиров.

4. Карбоновые кислоты

Наиболее характерной реакцией карбоновых кислот при взаимодействии с галогенидами, например фосфора (кислоты Льюиса), является образование галогенангидридов. Как показано в¹⁴⁵, MoF_6 , WF_6 , UF_6 , реагируя с уксусной кислотой при $40-60^\circ C$, ведут себя аналогичным образом, давая фторангидрид уксусной кислоты и соответствующие оксифториды. Авторами этой работы предложена следующая схема реакций:



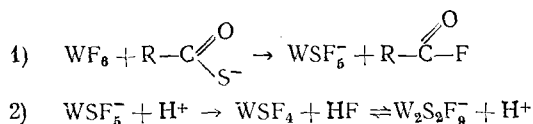
В работе¹³¹ изучались реакции WF_6 с уксусной и тиюксусной кислотами методом ЯМР ^{19}F . В случае тиюксусной кислоты происходит отрыв атомов серы и кислорода и получение окси- и тиотетрафторида W по схеме¹³¹:



Окситиотетрафториды WOF_4 и WSF_4 с увеличением соотношения $CH_3COSH:WF_6$ переходят в димерные анионы $W_2S_2F_9^-$ и $W_2O_2F_9^-$ и, очевидно, в WSF_5^- (так как в системе с уксусной кислотой существует WOF_5^-). Ранее было показано¹³⁹, что атом фтора в WOF_5^- , расположенный в *транс*-положении к кислороду, и мостиковый атом фтора в димере $W_2O_2F_9^-$ несут на себе значительную часть отрицательного заряда. Важным обстоятельством является установление авторами^{131, 137} того факта, что в тиюксусной и, надо полагать, в уксусной кислотах (а вернее в их анионах) при взаимодействии происходит расщепление связей

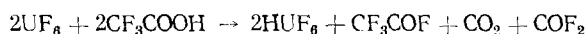
как карбонильной $C=O$, так и $C-O$ или $C-S$, а также установление наличия в системах анионов типа WOF_5^- и $W_2O_2F_9^-$ и соединений WOF_4 и HF .

На основании экспериментальных данных¹³¹ взаимодействие WF_6 и тиоуксусной кислоты можно представить следующим образом:



Во второй реакции протон, видимо, координирует с атомом фтора субстрата, на котором сосредоточен^{139, 146} отрицательный заряд. Появление в качестве продукта реакции WOF_4 наряду с WSF_4 можно объяснить существованием резонансных структур аниона кислоты⁸⁹, что приводит к расщеплению связей углерода с серой и кислородом.

Трифторуксусная кислота, по силе близкая к хлористоводородной, реагирует с UF_6 по следующей схеме^{145, 147}:



Соединение HUF_6 неустойчивое и разлагается¹⁴⁵ при $60^\circ C$ на UF_6 и HF . В избытке растворителя HUF_6 переходит в $2UF_5 \cdot CF_3COOH$ — дипентафторурантрифторуксусную кислоту. Авторы¹⁴⁵ считают, что уменьшение прочности трифторуксусной кислоты (она подвергается деструкции, а уксусная только дегидратируется) вызвано наличием атомов фтора вблизи карбонильной группы. Действительно, наличие в продуктах реакции $U(V)$ и CO_2 свидетельствует о том, что в системе проходит декарбоксилирование, как известно, легко протекающее, если с α -углеродом связана сильная электроноакцепторная группа, в данном случае — CF_3 : $CF_3-\{C \overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O^-}{\parallel}}{}} + UF_6 \rightarrow CF_4 + UF_5 + CO_2$

С другой стороны, наличие фторангидрида трифторуксусной кислоты указывает, что параллельно протекает реакция, аналогичная проходящим в системе с уксусной кислотой^{131, 145}.

Видимо, взаимодействие в действительности более сложное и для уточнения механизма процесса необходимо проведение дальнейших исследований.

VI. О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ПЕНТА- И ГЕКСАФТОРИДОВ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Как известно, различные соединения *d*- и *f*-элементов проявляют сильную тенденцию к образованию комплексов¹⁴⁸.

Фториды этих элементов, по сравнению с другими соединениями, имеющими лиганды, расположенные в спектрохимическом ряду левее фтора (например, хлоридами, бромидами), проявляют меньшую комплексообразующую способность, видимо, из-за большей электроотрицательности и малого размера ионов фтора, образующих плотную экранирующую оболочку, уменьшающую доступность вакантных орбиталей центрального атома фторидов для перекрывания с орбиталями органических лигандов. Этим можно объяснить, что хлориды *d*-элементов более сильные кислоты Льюиса, чем соответствующие фториды.

Фториды *d*-элементов в низких формальных степенях окисления, таких как 3, 4, 5, имеют сильные межмолекулярные координационные

связи и образуют, как показывает Уолтон¹⁴⁹, в твердом состоянии решетки, в которых металл находится в октаэдрическом окружении шести галогенид-ионов. Понижение температур кипения в ряду фторидов $MF_3 > MF_4 > MF_5 > MF_6$ с ростом числа лигандов как для одного и того же элемента, так и при движении по ряду периодической системы слева направо свидетельствует об увеличении координационного насыщения и снижения силы межмолекулярных связей. Гексафториды в целом обладают более ковалентным характером, чем тетра- и пентафториды.

Рассмотрим координационные возможности неорганических фторидов в различных степенях окисления по отношению к лигандам, имеющим неподеленные пары электронов.

Трифториды *p*-элементов — Al, Ga, In — образуют¹⁵⁰ с аминами Et_2NH и Bu_3N аддукты состава 1 : 1, а с аммиаком — $MF_3 \cdot 3NH_3$. Аналогично¹⁵¹ ведет себя $AlBr_3$ по отношению к R_2S и R_2Se . Муттертис сообщил¹⁰⁷, что SbF_3 , AsF_3 дают аддукты состава 1 : 1 с диоксаном, диметилформамидом; $2SbF_3 \cdot L$ с ($L = Py, Me_3N$); а также $SbF_3 \cdot 2Me_2SO$. Можно предположить, что при взаимодействии трифторидов *d*-элементов с органическими лигандами будут получаться соединения с тетраэдрической структурой, так как значительный объем лигандов препятствует появлению аддуктов с большими координационными числами.

Предпочтительное образование аддуктов $MF_4 \cdot 2L$ в реакциях с аминами, пиридином и его производными, диметилсульфоксидом и некоторыми другими лигандами показано на многочисленных примерах Муттертисом^{107, 152} для тетрафторидов *d*-элементов (Ti, Zr, Mo), *p*-элементов (Si, Ge, Sn) и Эннаном¹⁵³ для SiF_4 . Сделан вывод¹⁵² о стехиометрически предпочтительной октаэдрической координации аддуктов с тетрафторидами металлов. Меньшие координационные числа наблюдались, по-видимому, из-за стерических затруднений в случае объемистых соединений со связью металл — азот, но они практически отсутствуют для связи металл — кислород.

Из изложенного выше следует, что пентафториды *d*-элементов образуют практически со всеми органическими лигандами, имеющими неподеленные пары электронов, соединения состава 1 : 1 и, значительно реже, — состава 1 : 2, т. е. и в этом случае наблюдается явная тенденция к образованию комплексов с октаэдрической координацией.

Коттон и Уилкинсон¹⁴⁸ указывают, что в приближении поля лигандов для *d*-электронов октаэдрическая координация способствует примерно вдвое большей энергии расщепления связывающих t_{2g} и антисвязывающих e_g орбиталей по сравнению с тетраэдрическим полем. Очевидно, в силу этого для комплексов, в том числе и фторидов с небольшим числом неспаренных *d*-электронов, будет выгодней октаэдрическая координация. Рассматриваемые фториды *d*-элементов относятся именно к такого рода соединениям. Следовательно, при прочих равных условиях энергия стабилизации лиганда в октаэдрическом поле должна иметь преобладающее значение. По-видимому, по этой причине три-, тетра- и пентафториды *d*-элементов вступают в реакции присоединения с *n*-донорами, обладающими неподеленными парами электронов, приобретая тетраэдрическую конфигурацию для трифторидов (в случае лигандов больших размеров, препятствующих большему координационному числу) и октаэдрическую — для тетра- и пентафторидов.

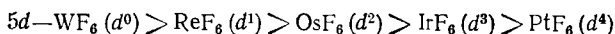
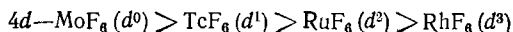
Басоло и Джонсон отмечают¹⁵⁴, что четырехкоординационные системы *d*-элементов реагируют преимущественно с образованием новых связей металл — лиганд, чему в значительной степени способствует высокий заряд центрального иона. Видимо, это с полным основанием можно отнести и к пентафторидам. Как представляется, пентафториды по срав-

нению с три- и тетрафторидами наиболее легко присоединяют лиганды, чтобы завершить октаэдрическую координацию; для этого требуется образование лишь одной новой связи металл — лиганд, в то время как в MF_3 и MF_4 необходима большая энергия для разрушения значительных межмолекулярных сил в конденсированном состоянии и возникновения нескольких новых связей металл — лиганд.

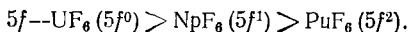
В случае гексафторидов d -элементов положение меняется, поскольку они являются структурами, находящимися в энергетически выгодной октаэдрической координации. Рассматриваемые гексафториды с точки зрения их окисляющих и комплексообразующих свойств весьма различны. Окисляющая способность гексафторидов f -элементов, как было показано выше, заметно превосходит таковую для соответствующих соединений d -элементов. Это отличие, возможно, объясняется различным числом и разной пространственной конфигурацией d - и f -орбиталей, что в свою очередь предполагает разные конфигурации и энергию образования связей. Как предполагает Бэгнал⁶⁰, для f -орбиталей в приближении теории кристаллического поля предпочтительна восьмикоординированная структура, отвечающая точечной группе симметрии D_{6h} (правильная гексагональная бипирамида) или октаэдрической O_h (связи направлены из центра куба к углам). Для комплексов d -элементов более выгодна¹⁴⁸ шестикоординированная геометрия типа O_h или D_{4h} .

В реальных молекулах гексафторидов f -элементов дело обстоит сложнее, потому что в образовании связей участвуют и d -электроны (электронная структура $\text{U}—5f^36d7s^2$; $\text{Np}—5f^46d7s^2$ или $5f^57s^2$, $\text{Pu}—5f^67s^2$)⁶⁰. Тем не менее, на основании имеющихся данных можно утверждать, что гексафториды f -элементов в состоянии шестикоординированной структуры менее устойчивы, чем гексафториды d -элементов, и с увеличением количества f -электронов стабильность соединений понижается; в качестве примера можно привести уменьшение стабильности в ряду $\text{UF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{PuF}_6$. Очевидно, и комплексообразующая способность гексафторидов d - и f -элементов в силу изложенных выше причин различна, хотя в настоящее время нет данных, однозначно подтверждающих это предположение.

Из работ Вейнстока^{10, 155} можно заключить, что в общем устойчивость гексафторидов d - и f -элементов снижается с увеличением числа несвязанных электронов, для переходных рядов:



и для актинидов



Наиболее интенсивно исследовалось взаимодействие с органическими лигандами WF_6 , проявляющего весьма слабые окисляющие свойства и являющегося относительно удобным объектом для исследования по сравнению с другими гексафторидами. В отношении комплексообразующей способности WF_6 весьма близок к пентафторидам d -элементов. Иоргенсен полагает¹⁵⁶, что в WF_6 вольфрам несет формальный заряд +5, в то время как в MoF_6 и ReF_6 он равен +6. Если это в действительности так, то разница в окисляющей способности MoF_6 и WF_6 объяснима: последний очень похож на MF_5 как по сравнительно низкой окисляющей способности, так и тенденции к образованию комплексов, в то время как MoF_6 — достаточно сильный окислитель и зачастую

вступает в комплексобразование лишь после восстановления до степени окисления +5.

Наиболее прочные комплексы гексафториды образуют с *n*-донорами, имеющими относительно простую структуру, например окисью азота: $\text{NO}^+\text{MoF}_6^-$, NO^+UF_6^- . Энтальпия образования последнего соединения составляет — 52 ккал/моль¹⁵⁹. Металл в этих соединениях имеет формальную степень окисления +5; WF_6 с NO не реагирует.

Доноры с нелинейной структурой, такие как NOF, NO_2F , дают с UF_6 следующие соединения^{160, 161}: NOUF_7 , NO_2UF_7 , $(\text{NO}_2)_2\text{UF}_8$; с гексафторидом молибдена — $^{161}\text{NoMoF}_7$, NO_2MoF_7 ; с гексафторидом вольфрама¹⁶² — NOWF_7 и NO_2WF_7 . Энтальпии разложения NOUF_7 и NO_2UF_7 составляют¹⁶¹ соответственно 16,6 и 13,8 ккал/моль.

Гексафторид урана с фторидами щелочных металлов образует ряд комплексов различного состава, в частности, с фтористым натрием — NaUF_7 ¹⁶³, Na_2UF_8 ¹⁶⁴ (с энтальпиями разложения 15,9¹⁶³ и 19,1 ккал/моль¹⁶⁴ соответственно); в другой работе¹⁶⁵ эти величины приняты равными 9,4 и 23,5 ккал/моль. Кроме того, известны¹⁶⁶ комплексы Na_3UF_6 и $\text{Na}_3\text{U}_2\text{F}_{15}$. Гексафториды MoF_6 и WF_6 также образуют с NaF комплексы^{163, 167} состава 1 : 1 и 1 : 2.

Соединения NpF_6 и PuF_6 при взаимодействии с NaF восстанавливаются до 5- и 4-валентного состояния Na_3NpF_8 и Na_3PuF_7 ¹⁶⁶ с выделением элементарного фтора. Комплексы гексафторидов с рассмотренными лигандами, как показывают энтальпии их разложения, являются достаточно прочными, за исключением двух последних. Следует отметить ионный характер фторидов щелочных металлов, анионы которых выступают в качестве доноров с одним неподеленным электроном, способных к образованию прочных связей с *σ*-акцепторами — галогенидами *d*- и *f*-элементов в данном случае. Молекулы NO, NOF и NO_2F обладают неподеленной парой электронов (*n*-доноры) и значительной способностью к поляризации, что также обеспечивает относительно прочное связывание с MF_6 . Координационные числа металлов в этих комплексах — 7, 8 и 9.

Из рассмотренных классов органических соединений к такого рода связи способны следующие *n*-доноры: амины, эфиры, диалкилсульфиды, -сульфоксиды, -селениды, пиридин и его производные. Большая часть опубликованных работ посвящена изучению взаимодействий этих доноров с WF_6 , в которых он проявляет координационное число 8 и, реже, 7 и 9.

Что касается остальных гексафторидов, то известно лишь¹⁶⁷ образование следующих аддуктов с пиридином и β-фторпиридином: $\text{MoF}_6 \cdot 2\text{Py}$; $\text{UF}_6 \cdot \text{NC}_4\text{H}_5\text{-}\beta$ и $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NC}_4\text{H}_5\text{-}\beta$.

Работы, в которых бы исследовалось строение этих соединений, устойчивость, влияние природы и геометрических размеров молекул лигандов на свойства аддуктов, образуемых с гексафторидами, пока отсутствуют.

В недавно опубликованной работе¹⁶⁸ высказано предположение о проявлении соединениями *d*- и *f*-элементов больших химических различий в водных растворах, чем в виде безводных галогенидов и оксидов. С одной стороны, с этим можно согласиться, так как фтор стоит в спектрохимическом ряду несколько правее таких анионов, как NO_3^- , Cl^- и др. и, с теоретической точки зрения, должен в большей степени нивелировать проявление химической индивидуальности центрального иона в аддукте; с другой стороны — вода в этом ряду стоит правее фтора. Также нельзя не отметить, что свойства галогенидов *d*- и *f*-элементов изучены в неводных системах значительно менее полно, чем в водных, и,

следовательно, оснований для подобного утверждения имеется еще недостаточно.

Проведение исследований реакций гексафторидов с органическими *п*-донорами связано с относительно сложной экспериментальной техникой, однако не исключена вероятность получения результатов, которые могут внести определенный вклад в теорию комплексообразования *d*- и *f*-элементов и дать возможность использовать органические доноры в качестве селективных химических реагентов в реакциях фторирования, обмена и присоединения с участием фторидов металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Стэйси, Д. Тэтлоу, В сб. Успехи химии фтора т. 1, 2, М.—Л., 1964.
2. Н. И. Губкина, С. В. Соколов, Е. И. Крылов, Успехи химии, 35, 2219 (1966).
3. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, ГНТИХЛ, М., 1961.
4. А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельнек, Алифатические фторсодержащие соединения, ИЛ, М., 1961.
5. У. Шеннард, Д. Шарпс, Органическая химия фтора, «Мир», М., 1972.
6. R. S. Mulliken, W. B. Pearson, Molecular Complexes, a Lecture and Reprint Volume, J. Wiley and Sons, N. Y., 1969.
7. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
8. М. Тоуб, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1975, с. 38.
9. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, том 1, «Мир», М., 1969, стр. 149.
10. B. Weinstock, Chem. Eng. News, 42, 86 (1964).
11. R. McDiarmid, J. Chem. Phys., 61, 3333 (1974).
12. Advances in Fluorine Chemistry, v. 7, ed. J. C. Tallow, R. D. Peacock, H. H. Hyman, Butterworth, London, 1973, p. 114.
13. J. H. Canterford, R. Colton, Halides of the Second and Third Row Transition Elements, Wiley-Intersci., London, 1968.
14. D. Brown, Halides of the Lantanides and Actinides, Wiley-Intersci., London, 1968.
15. Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, «Мир», М., 1968, стр. 321.
16. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. 3, «Мир», М., 1969, стр. 77.
17. T. J. Quelette, C. T. Ratcliffe, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., (A), 1969, 2351.
18. Г. В. Романов, В. П. Спиридонов, Вестник МГУ, Химия, 1969, № 1, 65.
19. W. E. Falconer, M. J. Vase, D. T. Clark, J. Fluor. Chem., 4, 213 (1974).
20. И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев, И. Ф. Аленикова, Химия фтористых соединений актинидов, изд-во АН СССР, М., 1963.
21. B. Weinstock, J. G. Malm, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 380 (1956).
22. Plutonium Handbook, v. 1, ed. O. J. Wick, N. Y., 1968, p. 359.
23. Ю. Д. Дуринов, Г. Н. Гусев, Атомная техника за рубежом, 1971, № 7, 24.
24. Н. П. Галкин, В. Т. Орехов, А. Г. Рыбаков, Атомная энергия, 35, 327 (1973).
25. L. V. Trevorror, T. J. Gerding, M. J. Steindler, Пат. США 3482942 (1968); РЖХим., 1971, 1Л4П.
26. W. R. Golliher, R. L. Harris, R. A. Le Doux, Пат. США 3615267, (1969); РЖХим., 1972, 16Л17П.
27. H. C. Clark, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1957, 2119.
28. С. Смайли, Д. Братер, II Женевская конф. по мирн. исп. атомн. энергии, Избранные доклады иностранных ученых, т. 7, Атомиздат, М., 1959, стр. 561.
29. Н. П. Галкин, Б. Н. Сударинов, В. Г. Косарев, В. А. Зайцев, Д. А. Власов, Атомная энергия, 10, 143 (1961).
30. Н. П. Галкин, Б. Н. Сударинов, В. А. Зайцев, Там же, 8, 530 (1960).
31. T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, Inorg. Chem., 5, 1434 (1966).
32. T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, P. Wilson, Там же, 5, 1438 (1966).
33. J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, Там же, 5, 1442 (1966).
34. T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, Austral. J. Chem., 21, 1415 (1968).
35. J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, Inorg. Chem., 6, 541 (1967).
36. J. A. Reynes, L. Bethuel, J. Aubert, Report on the III European Symposium on Fluorine Chemistry, France, Paris, Sept., 1970. Цит. по Nucl. Sci. Abstr., 28, N 5, ref. 10741 (1973).
37. M. H. Rand, O. O. Kubashewski, The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, London, 1963.
38. J. O. Hill, J. G. Worsley, L. G. Hepler, Chem. Rev., 71, 127 (1971).
39. J. A. Rode, Пат. США 3413099 (1966); off. Gaz., v. 856, № 4 (26 ноября 1968).

40. Н. П. Галкин, Г. В. Богданов, В. Т. Орехов, Ж. неорг. химии, 16, 497 (1971).
41. R. R. McLean, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 676.
42. F. Fairbrother, Halogen Chemistry, 3, 123 (1967).
43. M. Mercer, T. J. Quelette, D. Sharp, C. T. Ratcliffe, J. Chem. Soc., (A), 1969, 2532.
44. J. Fuggle, D. Sharp, J. M. Winfield, J. Fluorine Chem., 11, 427 (1972).
45. Ф. Файрбразер, Химия ниобия и тантала, «Химия», М., 1972, стр. 71.
46. F. Fairbrother, W. C. Frith, J. Chem. Soc., 1951, 3051.
47. D. Brown, Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 3, Pergamon Press, Oxford, N. Y., 1973, p. 583.
48. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Успехи химии, 40, 276 (1971).
49. Н. С. Николаев, А. Т. Садикова, В. Ф. Суховерхов, Ж. неорганической химии, 18, 1418 (1973).
50. H. H. Classen, J. Chem. Phys., 30, 968 (1956).
51. R. G. Cavell, N. C. Clark, Trans. Faraday Soc., 59, 2706 (1963).
52. F. L. Oetting, Chem. Rev., 67, N 3, 261 (1967).
53. D. Brown, Halides of Lanthanides and Actinides, Pergamon Press, London, 1968.
54. А. С. Ющин, Л. И. Осипова, В. И. Слепина, Ж. физ. химии, 47, 1828 (1973).
55. P. A. G. O'Hara, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 70, 3353 (1966).
56. А. В. Рычагов, Ю. М. Королев, В. Д. Братишко, Э. Г. Раков, Труды МХТИ, № 62, с. 52 (1969).
57. A. P. Brady, O. E. Myers, J. K. Clauss, J. Phys. Chem., 64, 591 (1960).
58. K. F. Zmbov, J. L. Margave, Там же, 72, 1099 (1968).
59. P. R. Hammond, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3286.
60. К. В. Bagnall, The actinides elements, Elsevier Publ., London, 1972, p. 249.
61. Фтор и его соединения, т.т. I и 2, под ред. Дж. Саймонса, ИЛ, М., 1953, 1956.
62. И. Л. Книуняц, А. В. Фокин, Покорение неприступного элемента, Изд-во АН СССР, М., 1963.
63. Н. П. Галкин, А. А. Майоров, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин, Ю. Д. Шишков, Химия и технология фтористых соединений урана, Госатомиздат, М., 1961.
64. Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, т. 1, ИЛ, М., 1953.
65. Н. Н. Gibbs, Пат. США 3235608 (1962); Цит. Off. Gaz., v. 823, № 3 (1966), 15 февраля.
66. P. R. Hammond, J. Phys. Chem., 74, 647 (1970).
67. P. R. Hammond, P. R. Lake, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3800.
68. Дж. Нейн, Д. Коллинз, Дж. Тэйлор, см. ²⁸, стр. 553.
69. J. Charrington, J. Chem. Soc., 1958, 4778.
70. S. H. Smiley, D. Brater, C. C. Littlefield, Ind. Eng. Chem., 51, 191 (1959).
71. Б. Н. Судариков, В. Е. Прокопец, В. Т. Косарев, Д. А. Власов, Атомная энергия, 27, 504 (1969).
72. P. Regnaut, M. Bourgeois, Kerntechnik, 1965, 388.
73. M. Bourgeois, Bull. inform. scient. techn. Commissar. energie atom, 1968, N 128, p. 3—11.
74. J. A. Reynes, M. J. Carles, J. Aubert, J. Chem. Phys. et Phys.—chim. biol., 67, 676 (1970).
75. M. J. Carles, Report on the III European Symposium on Fluorine Chemistry, France, Paris, Sept., 1970; Nucl. Sci. Abstr., 28, N 5, ref. 10741 (1973).
76. S. H. Smiley, D. C. Brater, J. H. Pashley, Ind. Eng. Chem., 50, 1879 (1958).
77. В. Рак, П. Горячек, II Симпозиум стран СЭВ по мирному использованию атомной энергии, Доклад МЛ 71/32, ЧССР, Марианске Лазне, Май 1971.
78. E. J. Barber, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 73, 4247 (1951).
79. C. H. Rohrbach, G. H. Cady, Там же, 73, 4250 (1951).
80. J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, Austral. J. Chem., 21, 1421 (1968).
81. L. R. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinckman, Inorg. Chem., 11, 523 (1972).
82. A. Majid, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. Hanley, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1876.
83. D. W. Walker, J. M. Winfield, J. Fluor. Chem., 1, 76 (1972).
84. A. M. Noble, J. M. Winfield, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2574.
85. D. W. Walker, J. M. Winfield, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 759 (1972).
86. J. C. Fuggle, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1766.
87. Ю. А. Буслаев, Ю. М. Косырев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 217 (1973).
88. М. Тоуб, см. ⁸, стр. 120.
89. Д. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, т. 2, «Мир», М., 1968.
90. B. L. Vondre, J. A. Ward, Пат. США 3382049 (1965; Цит. по Nucl. Sci. Abstr., v. 22, № 17, ref. 35811 (1968)).
91. Н. П. Галкин, Л. Э. Бертина, В. Т. Орехов, Е. А. Пакленков, Ж. физ. химии, 49, 2454 (1975).

92. И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 276 (1962).
93. Успехи химии фтора, т. 3—4, пер. с англ. под ред. А. П. Сергеева, «Химия», Л., 1970, стр. 255.
94. У. Шеннард, Д. Шартс, см.⁵, стр. 376.
95. P. R. Hammond, W. S. McEwan, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3812.
96. H. F. Priest, W. S. Shumß, J. Am. Chem. Soc., 70, 2291 (1948).
97. P. R. Hammond, Chem. Commun., 1968, 987.
98. H. F. Priest, W. S. Shumß, J. Am. Chem. Soc., 70, 3378 (1948).
99. M. Siskin, J. Parwell, Там же, 96, 3640, 3641 (1974).
100. T. J. Richardson, N. Bartlett, J. Chem. Commun., 1974, 427.
101. I. Peka, V. Rak, Report on the 4th United Nations Conference on the peaceful uses of atomic energy, Geneva, May 1971.
102. H.-H. Perkampus, Wechselwirkung von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden, Springer Verlag, Berlin, 1973.
103. P. R. Hammond, R. R. Lake, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3819.
104. М. И. Усанович, Е. Ф. Макаров, Д. Х. Камысбаев, А. Ю. Александров, Т. Н. Сумарокова, И. И. Амелин, ДАН СССР, 217, 151 (1974).
105. R. G. Cavell, H. C. Clark, J. Chem. Soc., 1962, 2962.
106. R. D. Stewart, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 77, 6110 (1955).
107. E. L. Muetterties, Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, ed. S. Kirschner, N. Y., 1961.
108. R. D. M. Pfistermeister, J. Pokar, Пат. ФРГ 2231893 (1972); РЖХим, 1974, 22Л4.
109. А. А. Опаловский, Г. Е. Блохина, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 15, 1611 (1972).
110. И. Н. Беляев, Г. Е. Блохина, А. А. Опаловский, Ж. неорг. химии, 17, 2465 (1975).
111. B. Frlac, The 4th European Symp. Fluor. Chem., Yugoslavia, Ljubljana, August 1972; Цит. по ЖВХО, 18, 218 (1973).
112. H. C. Clark, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1957, 4778.
113. F. N. Tebbe, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 7, 172 (1968).
114. H. C. Clark, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1958, 190.
115. R. C. Cavell, H. C. Clark, Inorg. Nucl. Chem., 17, 256 (1961).
116. J. A. C. Howell, K. C. Moss, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2483.
117. S. Brownstein, M. J. Farral, Canad. J. Chem., 52, 1958 (1974).
118. Ю. А. Буслаев, М. А. Глушкова, М. М. Ершова, В. А. Бочкарева, Ж. неорг. химии, 13, 63 (1968).
119. A. J. Edwards, G. R. Jones, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1491.
120. K. C. Moss, Там же, 1970, 1224.
121. T. A. O'Donnell, Пат. США 3251644 (1962); Цит. по Nucl. Sci. Abstr., 19, ref. 30210 (1965).
122. T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 309 (1962).
123. A. M. Noble, J. M. Winfield, J. Chem. Soc. (A), 1970, 501.
124. D. W. Walker, J. M. Winfield, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 759 (1972).
125. R. Schmutzler, Adv. Fluor. Chem., 5, 31 (1965).
126. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971.
127. L. L. Burger, J. Phys. Chem., 62, 590 (1958).
128. Е. Г. Ильин, М. Е. Игнатов, Ю. А. Буслаев, Доклад на IV Симпозиуме по химии неорганических фторидов, Душанбе, «Наука», М., 1975, стр. 28.
129. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарева, Ж. неорг. химии, 16, 2611 (1971).
130. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Рефераты докладов и сообщений № 1, «Наука», М., 1975, стр. 4.
131. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, Ю. Д. Чубар, ДАН СССР, 217, 93 (1974).
132. J. V. Hatton, J. Saito, W. G. Schneider, N. G. Schneider, Canad. J. Chem., 43, 47 (1965).
133. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, С. М. Кремер, В. А. Щербаков, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 3, 1424 (1967).
134. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, С. М. Кремер, В. А. Щербаков, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 3, 1505 (1967).
135. A. M. Noble, J. M. Winfield, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 339 (1968).
136. F. Fairbrother, K. H. Grundy, A. Thompson, J. Chem. Soc., 1965, 765.
137. F. Fairbrother, W. C. Fritch, A. A. Woolf, Там же, 1954, 1031.
138. L. Kolditz, U. Calov, A.-R. Grimmer, Z. Chem., 10, 35 (1970).
139. F. Fairbrother, K. H. Grundy, A. Thompson, J. Less Common Metals, 10, 38 (1966).
140. Р. Моррисон, Р. Бойд, Органическая химия, «Мир», М., 1974, стр. 541.
141. J. I. Darragh, A. M. Noble, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. Inorg. Nucl. Chem., 132, 1745 (1970).
142. MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Ser. 1, v. 5, Transition Metals, part 1, ed. D. W. A. Sharp, University Park Press, London, 1972, p. 74.
143. K. J. Packer, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 80, 3035 (1963).

144. J. I. Darragh, A. M. Noble, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 517 (1968).
145. Н. С. Николаев, Ю. Я. Харитонов, А. Т. Садикова, Т. А. Рассказова, А. З. Козорезов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 757.
146. Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарева, *Ж. структ. химии*, **13**, 611 (1972).
147. А. Т. Садикова, Н. С. Николаев, Т. А. Рассказова, *Ж. неорг. химии*, **15**, 2012 (1970).
148. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Современная неорганическая химия*, т. 3, «Мир», М., 1969, стр. 53.
149. *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 16, ed. by S. J. Lippard, Intersci. Publ., N. Y., 1972, p. 20.
150. С. А. Полищук, Г. Ф. Крысенко, М. В. Барина, *Координац. химия*, **1**, 266 (1975).
151. А. В. Смоленцев, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 1673.
152. E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1082 (1960).
153. А. А. Эннан, Б. М. Кац, *Успехи химии*, **43**, 1186 (1974).
154. Ф. Басоло, Р. Джонсон, *Химия координационных соединений*, «Мир», М., 1966, стр. 170.
155. B. Weinstock, G. L. Goodman, *Adv. Chem. Phys.*, **9**, 169 (1965).
156. C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Addison-Wesley, 1962; цит. по ¹¹.
157. J. R. Geichman, E. A. Smith, S. S. Trond, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.*, **1**, 661 (1962).
158. J. Shamir, J. C. Malm, *Programme and Abstracts of the 7th Intern. Symposium on Fluorine Chemistry, USA, Santa-Cruz, California, July 15—20, 1973*, Report P-35.
159. P. Plurien, J. Chatelet, M. Luce, P. Rigny, Там же, Report P-18.
160. R. M. Costes, J. Desmouling, M. Drifford, P. Rigny, Там же, Report P-34.
161. J. R. Geichman, E. A. Smith, S. S. Trond, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.*, **2**, 1012 (1963).
162. N. Bartlett, *Angew. Chem.*, **1968**, 453.
163. S. Katz, *Inorg. Chem.*, **5**, 666 (1966).
164. S. Katz, Там же, **3**, 1598 (1964).
165. Н. П. Галкин, В. А. Зайцев, М. Б. Серегин, *Улавливание и переработка фторсодержащих газов*, М., Атомиздат, 1975.
166. D. Brown, *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry Series 1*, v. 7; London, University Park Press, 1972, p. 142.
167. I. Peka, F. Sykora, I. Vachuska, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 2857 (1969).
168. L. E. Trevorow, T. J. Gerding, M. J. Steindler, *Inorg. Chem.*, **7**, 2226 (1968).
169. C. Musicas, *Comparison of the properties of 5f, 4d- and 5d-elements with V, VI and VII degrees of oxidation*, CEA — Conf.—2715 from advanced radiochemistry seminar, France, Paris, 16 May, 1974; *Nucl. Sci. Abstr.*, **31**, N 10, ref. 25246 (1975).