

Шарх.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ТЕЛЕМБОУЛТ ВЛАДИМИР ОЛЕГОВИЧ

"СТЕРЕОХИМИЯ ФТОРОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ СО СМЕШАННОЙ
КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРОЙ"

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1979

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУГНАКОВА

На правах рукописи

ГЕЛЬМЕБОЛЬДТ ВЛАДИМИР ОЛЕГОВИЧ

"СТЕРЕОХИМИЯ ФТОРОКСИМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ СО СМЕШАННОЙ
КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРОЙ"

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1979



Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР

Ю.А.Буслаев,

кандидат химических наук

С.П.Петрозянец

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор

Ю.Я.Харитонов,

Кандидат физ.-мат.наук

В.М.Ноевсторцев

Ведущее предприятие - Московский химико-технологический

институт им.Д.И.Менделеева.

Защита диссертации состоится "23" апреля 1979 года в "10" часов на заседании специализированного Ученого Совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: г.Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "16" марта 1979 года.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

И.Ф.Аленчикова И.Ф.Аленчикова

Характеристика работ:

Актуальность проблемы. Комплексные фториды кремния и германия находят широкое применение в различных областях современной техники. Наряду с уже традиционным использованием кремнефтористоводородной кислоты и ее солей для фторирования питьевой воды и электролитического получения свинца, в гальванопластике, производстве флюсов, эмалей, стекла и искусственной слюды, некоторые фторосиликаты и фторгерманаты оказались перспективными материалами для изготовления элементов электронных приборов и конструкционной оптики. Интерес к химии тетрафторида кремния и его производных обусловлен рядом причин. Одна из них заключается во все возрастающем дефиците природного фторсодержащего сырья, что вызывает поиск возможных путей утилизации фторидных отходов ряда химических и металлургических производств. В процессах кислотной переработки природных фторсодержащих фосфатов на суперфосфат фтор выделяется в газовую фазу, главным образом, в виде тетрафторида кремния. Актуальность проблемы использования такого источника фтора становится очевидной, если учесть, что ежегодно на фосфорные удобрения перерабатываются миллионы тонн апатитов и фосфоритов, содержащих от 2 до 3,2% фтора. Улавливание токсичных фторсодержащих отходящих газов позволяет комплексно решить технологическую задачу утилизации фтора, вместе с обеспечением защиты обслуживающего персонала и предупреждением загрязнения воздушного бассейна.

Известны способы извлечения тетрафторида кремния из газовых смесей, основанные на поглощении SiF_4 донорными растворителями. Углубленное понимание химизма таких процессов невозможно без детального изучения комплексообразования тетрафторида кремния в растворах.

Цель работы. Тетрафториды кремния и германия образуют многочисленные комплексы с донорными лигандами. Способность SiF_4 в спиртовой среде давать нерастворимые комплексы с ариламинами была положена в основу способа извлечения тетрафторида кремния из отходящих газов суперфосфатного производства. Сорбент затем можно термически регенерировать, а выделяющийся SiF_4 использовать как реагент, несущий кремний и фтор. Согласно патентным данным, при высоких температурах SiF_4 вытупает в качестве фторирующего агента в синтезе фторхлоруглеводородов, находящихся самое широкое промышленное применение. Тетрафторид кремния может найти применение как исходный продукт для получения технически важных тетраалкокси- и тетраарилоксицианов, заменяя более дорогостоящий SiCl_4 . Наконец, имеются сведения о высокой каталитической активности SiF_4 в реакциях этерификации карбоновых кислот, полимеризации α -окси- и присоединения спиртов к олефинам.

В процессах сорбции тетрафторида кремния, при синтезе алкоксицианов и каталитических реакциях с участием SiF_4 взаимодействие осуществляется в спиртовых растворах, и согласно литературным данным, сопровождается комплексобразованием. Однако такие реакции изучены недостаточно, сведения относительно строения образующихся спиртовых комплексов SiF_4 и способа координации молекул спирта немногочисленны и противоречивы. При обсуждении вопроса о возможности протекания реакции алколиза в спиртовых растворах тетрафторида кремния в литературе также выявились разногласия. В этой связи важным представляется сопоставление данных по комплексобразованию SiF_4 в спиртовых растворах с соответствующими результатами для GeF_4 .

Однако сведения о состоянии GeF_4 в спиртах в литературе отсутствуют. Основное внимание в данной работе уделено изучению строения комплексов - продуктов сольволиза SiF_4 и GeF_4 в алифатических спиртах. Несомненный интерес представляет исследование реакций замещения и перераспределения лигандов с участием фторокомплексов кремния и германия с целью установления состава и конфигурации образующихся комплексных фторидов указанных элементов со смешанной координационной сферой, т.к. имеющаяся в литературе информация относительно таких соединений крайне ограничена.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование сольволитических реакций тетрафторидов кремния и германия с алифатическими спиртами. Изучен состав и строение образующихся в растворах смешанных фтороспиртовых комплексов. Предложена схема реакции дегидрофторирования спиртовых и аминных комплексов SiF_4 на основе представления о цис-ослабляющем действии алкоксигрупп и аминных остатков, позволяющая объяснить явление несовместимости лигандов и превращение гексакоординационных фторокомплексов в тетраэдрические как следствие их конфигурационной лабильности.

В результате реакций замещения лигандов в спиртовых комплексах SiF_4 и GeF_4 с участием кислородсодержащих бидентатных лигандов получены новые комплексные соединения со смешанной координационной сферой.

Идентифицированы неизвестные ранее фторохлоридные и фторопсевдогалогенидные анионы германия общей формулы $[\text{GeF}_{6-n}\text{X}_n]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{NCO}^-$) и установлено явление их геометрической изомерии. Показано, что отношение изомеров для

смешанных анионов германия подчиняется главным образом вероятностному фактору.

Практическая ценность. Результаты работы представляют интерес в плане развития стереохимии координационных соединений и для изучения взаимного влияния лигандов. Найденные закономерности в реакциях с образованием комплексных фторидов кремния и германия со смешанной координационной сферой определяют дальнейшее успешное изучение таких соединений и создают предпосылки для осуществления направленного синтеза новых типов фторидных комплексов переходных элементов.

Метод исследования. В качестве основного метода исследования в работе использовалась спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{19}F . Записи спектров ЯМР ^{19}F проводили на спектрометре "Varian" -A56/60A в широком температурном интервале. Ряд спектров был записан на спектрометрах "Varian" XL -100-15 и "Bruker" HX-90.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены на конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (г.Фрунзе, 1977г.), У Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (г.Днепропетровск, 1978г.); докладывались на научной конференции ученых Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР (1977г.). По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ.

Спиртовые комплексы тетрафторида кремния и
алкоксифторсиланы.

Взаимодействие тетрафторида кремния с алифатическими спиртами носит сольволитический характер. При изучении этой реакции методом ЯМР^{I⁹F} в растворах установлено образование фторосилановых комплексов $[\text{SiF}_4(\text{RON})_2]$, $[\text{SiF}_4(\text{RON})\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ с транс-расположением лигандов. Оказалось, что соотношения комплексных форм в спиртовых растворах зависят от условий получения последних, а именно насыщенность спиртов SiF_4 при пониженных температурах сопровождается уменьшением относительного содержания водных форм. Очевидно, что обводнение растворов связано с дегидратацией спиртов в присутствии тетрафторида кремния, являющегося сильной кислотой Льюиса.

Судя по нашим данным, тетрафторид кремния, в отличие от других тетрагалогенидов кремния, в спиртовых растворах заметно не подвергается алкоголизу, что, по-видимому, объясняется большей прочностью связи Si-F . В сторону образования алкоксисиланов равновесие



сдвигается при добавлении аммиака и сильных органических оснований. Из алкоксифторсиланов методом ЯМР^{I⁹F} охарактеризован только MeOSiF_3 . Гексакоординационные алкоксифториды кремния неизвестны. Представляло интерес изучать систему

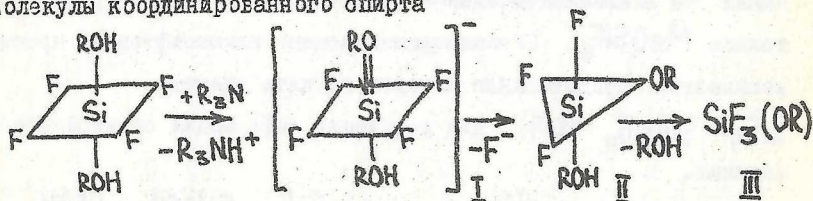
$\text{SiF}_4 - \text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$ для получения информации об алкоксифторсиланах.

В спектрах ЯМР^{I⁹F} растворов $\text{SiF}_4 - \text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$ наряду с сигналами от фтороспиртовых комплексов регистрируются новые резонансные сигналы, соответствующие $\text{SiF}(\text{OEt})_3$, $\text{SiF}_2(\text{OEt})_2$ и $\text{SiF}_3(\text{OEt})$, а также $\text{F}_2\text{Si}(\text{OEt})\text{OSi}(\text{OEt})\text{F}_2$, образование которого может быть обусловлено частичным гидро-

лизом трифторэтоксисилана с последующей конденсацией продукта реакции.

Введение алифатических аминов в спиртовые растворы SiF_4 приводит к известному процессу дегидрофторирования, продуктами которого являются алкоксисиланы и фторосилкаты соответствующих аммонийных катионов. Изучение реакции растворов SiF_4 в метиловом, этиловом и н-пропиловом спиртах с диэтиламином, триэтиламином и трибутиламином показало, что во всех случаях кроме аниона SiF_6^{2-} в растворах присутствуют в незначительных количествах алкоксифторсиланы $\text{SiF}_{4-n}(\text{OR})_n$ ($n=1-3$) - промежуточные продукты реакции дегидрофторирования. Взаимодействие этанольного раствора SiF_4 с мочевиной и ацетамидом также приводило к образованию в растворе аниона SiF_6^{2-} , причем в случае ацетамида в системе обнаружены следы эткоксифторсиланов. Амиды в этом процессе выступают как основания и его следует рассматривать скорее как своеобразную реакцию нейтрализации.

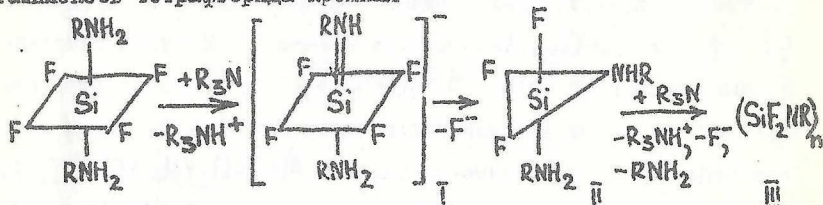
Процесс образования алкоксифторсиланов в результате реакции дегидрофторирования можно представить следующим образом. На первой стадии происходит протонная диссоциация одной молекулы координированного спирта



Связь алкоксигруппы в комплексе I с атомом кремния оказывается кратной за счет π -взаимодействия. Наличие кратной связи приводит к ослаблению σ -связей Si-F цмо, что благоприятствует уходу из координационной сферы одного иона фтора. В образующемся пентакоординационном комплексе II кратновязанный

лиганд располагается в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Интермедиаг II превращается в алкоксифторсилан III с отщеплением молекулы спирта.

Схема, предложенная для описания процесса дегидрофторирования спиртовых комплексов SiF_4 под действием алифатических аминов, распространена и на аналогичную реакцию аминных комплексов тетрафторида кремния



Можно допустить, что пентакоординационное производное II превращается в циклофторсиланы III через стадию образования нестойкого силазена $\text{SiF}_2=\text{NR}$, циклополимеризация которого и приводит к конечным продуктам реакции.

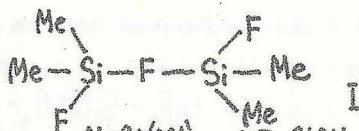
Представление о cis-ослабляющем влиянии алкоксигрупп и NHR^- -групп позволяет понять, почему как при реакции дегидрофторирования, так и в системе $\text{SiF}_4\text{-Si}(\text{OEt})_4\text{-EtOH}$ не образуются фторокомплексы, содержащие OR^- и NHR^- -группы во внутренней сфере гексакоординационного кремния. Конфигурационная лабильность фторокомплексов кремния (IV) приводит к несовместимости OR^- , NHR^- -групп и атомов фтора в октаэдрическом кремниевом полиэдре с перестройкой координационной сферы в тетраэдрическую.

Фториды кремния, содержащие в координационной сфере атомы хлора, алкильные заместители и алкоксигруппы.

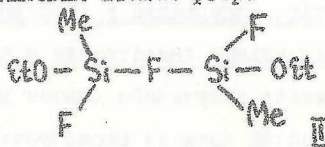
Интересно сравнить полученные данные для систем, в которых координационная сфера кремния формируется из атомов фтора

и алкоксигрупп, о результатами изучения растворов
 $(Pr_2NH_2)_2SiF_6 - SiCl_4 - CHCl_3, Me_2SiCl_2 - Me_4NCl - SiF_4 - MeOH$
 и $MeSi(OEt)_3 - HF - EtOH$

Нами установлено, что взаимодействие между анионом SiF_6^{2-} и $SiCl_4$ в среде $CHCl_3$ приводит к выделению из раствора тетрафторида кремния, спектры ЯМР^{19F} регистрируют образование в растворе незначительных количеств фторхлороиданов SiF_3Cl , SiF_2Cl_2 и $SiFCl_3$. Аналогичное явление - действие гексакоординационного комплекса $[SiF_4(MeOH)_2]$ в качестве фторирующего агента в присутствии ионов хлора как конкурирующих лигандов наблюдалось при изучении системы $Me_2SiCl_2 - Me_4NCl - SiF_4 - MeOH$. Ряд septетных сигналов, наблюдаемых в спектрах ЯМР^{19F} таких растворов, отнесены к Me_2SiF_2 , Me_2SiFCl и $Me_2SiF(OMe)$. Кроме того, в растворах зафиксировано образование димерного соединения с тетраэдрическим окружением кремния и мостиковым атомом фтора:



Исследование системы $MeSi(OEt)_3 - HF - EtOH$ показало, что в растворах образуются алкилэтоксифторосиланы $MeSi(OEt)F_2$ и $MeSi(OEt)_2F$. Даже при избытке HF не наблюдалось образования фторокомплексов, которым можно было бы приписать координационные числа больше четырех. Сложный мультиплетный сигнал (наложение двух квартетов) соответствует димерному алкилфторосилану (II) с мостиковым атомом фтора



Следует отметить, что образование димера в растворах

$\text{MeSi}(\text{OR})_3$ происходило при введении фтор-иона в виде спиртовых растворов HF , а также раствора SbF_3 в ацетонитриле.

В растворах Me_2SiCl_2 при добавлении HF димер не образовывался, однако в растворах $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 - \text{SiF}_4 - \text{MeOH}$ димер появлялся одновременно с образованием $\text{Me}_2\text{SiF}(\text{OMe})$. Одним из условий образования димера в любом из изученных растворов является дефицит фтор-ионов. Избыток фтор-ионов приводит к разрушению димера.

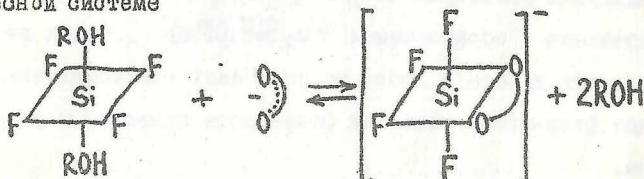
Как следует из полученных данных, вхождение в координационную сферу кремния, наряду с фтором, алкильных заместителей, алкоксигрупп и, по-видимому, атомов хлора препятствует образованию в растворе комплексов с октаэдрической конфигурацией.

Фторокомплекс кремния с бидентатными кислородсодержащими лигандами.

Рассмотренные выше особенности поведения в растворах фторокомплексов кремния со смешанной координационной сферой относятся к комплексам с монодентатными лигандами. Представляет интерес исследовать системы фторокомплексов кремния, где в качестве конкурирующих лигандов выступают бидентатные лиганды.

Изучение реакции этанольного раствора SiF_4 с конкурирующими лигандами типа оксалат-иона (Ox , донор-щавелевая кислота или оксалат галлия), ацетилацетона (Acac), трополона (T), дибензоилметана (DBM) и теноилтрифторацетона (TTA) показало, что в растворах происходит образование цис-комплекса с бидентатным лигандом $[\text{SiF}_4(\text{B})]^-$. Соединения этого типа являются также продуктами реакций замещения лигандов в системах $\text{SiF}_6^{2-} - \text{B} - \text{EtOH}$

Даже при избытке лиганда В концентрации водно-спиртовых и хелатных фторосиланов кремния соизмеримы, несмотря на то, что устойчивость комплексов $[\text{SiF}_4(\text{B})]^-$ должна быть большей за счет эффекта хелатирования. По-видимому, присутствие в равновесной системе



значительных количества спиртового комплекса SiF_4 связано с предпочтительным образованием для кремния фторосиланов с транс-расположением лигандов в координационной сфере. При одном и том же отношении $\text{SiF}_4:\text{B} = 1:2$ бидентатные лиганды можно расположить в ряд по убывающей способности к образованию цикло-комплексов с тетрафторидом кремния:

оксалат > теноилтрифторацетон > ацетилацетон > дибензоилметан. Трополон в ряд не включен из-за низкой растворимости комплекса $[\text{SiF}_4(\text{T})]^-$.

В одном и том же растворе возможно сосуществование фторосиланов кремния с различными координационными числами, например 4 и 6. Так, в системе $\text{SiF}_4 - \text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$ присутствуют в равновесии гексакоординационные комплексы

$[\text{SiF}_4(\text{ROH})_2]$, $[\text{SiF}_4(\text{ROH})_2\text{O}]$, $[\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и тетраэдрические алкоксифторсиланы. Вхождение π -донорных алкоксигрупп

в координационную сферу кремния приводит к изменению координации атома кремния и переходу от октаэдрических комплексов

$[\text{SiF}_4(\text{ROH})_2]$ к алкоксифторсиланам с тетраэдрической конфигурацией атома кремния. С другой стороны, кислородо-содержащий бидентатный лиганд стабилизирует гексакоординационную конфигу-

рацию атома кремния.

рацию комплексов за счет образования устойчивого псевдооктаэдрического цикла. В связи с этим становится возможным преобразование тетраэдрического кремниевого полиэдра в октаэдрический, что наблюдалось на примере получения комплекса $[\text{SiF}_2(\text{EtOH})(\text{OEt})\text{Acac}]$ из этоксифторосиланов.

Указанные особенности строения комплексных фторидов кремния при формировании координационной сферы из разных лигандов определяются электронной конфигурацией кремния как непереходного элемента (дефицит валентного базиса). Появление в октаэдрической координационной сфере кремния π -связанного лиганда типа OR^- или NHR^- приводит к уменьшению устойчивости гекоординативных комплексов и способствует переходу в комплексы с более низким координационным числом у атома кремния.

Сольволиз тетрафторида германия в неводных
кислородо содержащих растворителях.

Сольволитические реакции тетрафторида германия открывают простой путь получения в растворах фторокомплексов германия со смешанной координационной сферой.

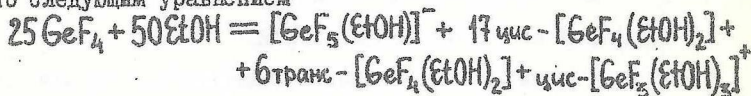
С этой целью было изучено комплексообразование GeF_4 в растворах метанола, этанола, *n*-бутанола, этилацетата и трибутилфосфата.

Сольволиз тетрафторида германия в метаноле сопровождается перераспределением фтора в системе с образованием цис-, транс- изомеров $[\text{GeF}_4(\text{MeOH})_2]$, анионного пентафторокомплекса $[\text{GeF}_5(\text{MeOH})]^-$ и катионных форм цис- $[\text{GeF}_3(\text{MeOH})_3]^{n+}$ и $[\text{GeF}_2(\text{MeOH})_4]^{n+}$. Заряд комплекса *n* определяется степенью диссоциации внутрисферных молекул спирта. Введение в такой раствор акцепторов ионов фтора в виде GeCl_4 и GeBr_4 приводит

к дальнейшему перераспределению фтора между различными фторо-комплексами. Как и ожидалось, увеличение содержания GeCl_4 или GeBr_4 в растворе вызывает рост концентрации низших по фтору форм; при этом уменьшается содержание пента- и тетра-фторокомплексов. Спектры ЯМР^{19F} фиксируют образование нового монофторида го комплекса $[\text{GeF}(\text{MeOH})_5]^{n+}$, который отсутствовал в исходном растворе.

В отличие от водных растворов GeF_4 , где присутствует анион GeF_6^{2-} , в спиртовом растворе гексафторокомплекс не был обнаружен. Для смещения равновесия в системе $\text{GeF}_4 - \text{MeOH}$ мы ввели в исходный раствор спиртовой раствор HF . При отношении $\text{HF}/[\text{GeF}_5(\text{MeOH})]^- = 2$ единственной формой в растворе был пентафторокомплекс.

Сольволиз тетрафторида германия в этаноле также приводит к образованию в растворе ряда октаэдрических фторокомплексов германия. С учетом относительных интегральных интенсивностей сигналов, взаимодействие GeF_4 с этанолом может быть описано следующим уравнением



Введение в этанольный раствор GeF_4 тетраэтоксигермана приводило к росту сигнала цис- $[\text{GeF}_3(\text{EtOH})_3]^+$ с одновременным разрушением пента- и тетрафторокомплексов, т.е. $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ действует как акцептор монов фтора. При этом в растворе наблюдается образование нового комплекса транс- $[\text{GeF}_3(\text{EtOH})_3]^+$; отношение цис-: транс- $[\text{GeF}_3(\text{EtOH})_3]^+ = 0,5$ (при статистическом отношении 0,66).

При изучении взаимодействия GeF_4 с н-бутанолом в растворе установлено образование цис-, транс-изомеров

$[\text{GeF}_4(\text{BuOH})_2]$ и пентафторокомплекса $[\text{GeF}_5(\text{BuOH})]^-$, причем константа изомеризации

цис - $[\text{GeF}_4(\text{BuOH})_2] \rightleftharpoons$ транс - $[\text{GeF}_4(\text{BuOH})_2]$ близка к статистической (~ 4).

Фторометанольные и фторэтанольные германевые комплексы, идентифицированные в системах $\text{GeF}_4 - \text{ROH}$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$), были получены фторированием тетрахлорида германия трифторидом оурмы в растворе соответствующего спирта. Взаимодействие в системах $\text{Ge}(\text{OR})_4 - \text{HF} - \text{ROH}$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$) также сопровождалось образованием смешанных фтороспиртовых комплексов германия, причем, как и для растворов $\text{GeF}_4 - \text{ROH} - \text{HF}$, увеличение содержания HF в растворе приводило к превращению всех фторсодержащих форм в пентафторокомплекс $[\text{GeF}_5(\text{ROH})]^-$.

При реакции тетрафторида германия с этилацетатом (ЭА) и трибутилфосфатом (ТБФ) также образуются смешанные гексакоординатные фторокомплексы. Однако, если в этилацетатном растворе в равновесии находятся цис-транс-изомеры $[\text{GeF}_4(\text{ЭА})_2]$ (цис-: транс - = 3,1), то трибутилфосфат образует только транс- $[\text{GeF}_4(\text{ТБФ})_2]$. Из количественных данных для отношений цис-: транс- изомер комплексов GeF_4 с такими лигандами, как MeOH, EtOH, n-BuOH и ЭА следует, что константа изомеризации

цис - $[\text{GeF}_4\text{L}_2] \rightleftharpoons$ транс - $[\text{GeF}_4\text{L}_2]$

определяется главным образом вероятностным фактором; для комплекса $[\text{GeF}_4(\text{ТБФ})_2]$ сдвиг равновесия в сторону образования транс- изомера вызван большим объемом молекулы ТБФ. Интересно отметить, что если появление в кремниевом октаэдрическом фторокомплексе алкоксигрупп сопровождается перестройкой координационной сферы в тетраэдрическую, в чем находит отражение конфигурационная лабильность комплексов кремния (IV), то в анало-

гичных германиевых системах $\text{GeF}_4 - \text{Ge}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$ и $\text{Ge}(\text{OEt})_4 - \text{HF} - \text{EtOH}$ подобное явление не обнаружено.

Вероятно, что объяснение такому поведению фторокомплексов германия следует искать в расширении валентного базиса атома германия по сравнению с атомом кремния. Вхождение π -донорных лигандов в октаэдрическую координационную сферу германия не приводит к ее дестабилизации, в результате чего не наблюдается понижение координационного числа атома германия.

Фторокомплекс германия с бидентатными кислородсодержащими лигандами.

Для получения фторокомплексов германия со смешанной координационной сферой, содержащей бидентатные лиганды, была использована реакция замещения лигандов в системах $\text{GeF}_4 - \text{B} - \text{MeOH}$. Здесь B-бидентатные кислородсодержащие лиганды типа оксалатона, ацетилацетона и тенолтрифторацетона, выступавшие в качестве конкурирующих лигандов. Установлено образование комплексов цис- $[\text{GeF}_4(\text{B})]^-$ и транс- $[\text{GeF}_3(\text{B})\text{MeOH}]$ (в случае раствора $\text{GeF}_4 - \text{Ox} - \text{MeOH}$ идентифицирован также цис- $[\text{GeF}_2(\text{Ox})_2]^{2-}$).

Отметим, что комплексы $[\text{GeF}_4(\text{B})]^-$ оказываются устойчивыми к действию спиртового раствора HF и сильных оснований типа триэтиламина.

Таким образом, избыток ионов фтора в растворе оказывает различное влияние на фторокомплексы с моно- и бидентатными кислородсодержащими лигандами в координационной сфере. Если для первых, как это отмечалось и ранее, наиболее устойчивой формой в растворе является пентафторокомплекс $[\text{GeF}_5(\text{RON})]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$), то во втором случае стабилен тетрафторокомплекс.

Отсутствие в таких растворах высшего по фтору аниона GeF_6^{2-} неудивительно, если принять во внимание незначительную

степень диссоциации HF в спиртовой среде. В связи с этим равновесие



сдвинуто вправо. Введение же в раствор GeF_4 -Acac-MeOH-HF алифатических аминов, способствующих накоплению в системе свободных ионов фтора, приводит к появлению и росту в спектрах ЯМР^{19F} сигнала от аниона GeF_6^{2-} ; при этом уменьшается концентрация пентафторокомплекса.

Таким образом, равновесие между фторокомплексами германия с различным содержанием фтора в координационной сфере в протолитических растворителях существенным образом зависит от кислотно-основных свойств среды.

Фторохлоридные и фторопсевдогалогенидные анионы германия

Сведения о смешанных фторогалогенидных соединениях германия (IV) ограничены тетракоординационными производными типа $\text{GeF}_{4-n}\text{Cl}_n$. Из октаэдрических галогенидных анионов германия в литературе описаны только GeF_6^{2-} и GeCl_6^{2-} .

При исследовании системы GeF_4 - GeCl_4 -MeOH можно было ожидать образования смешанных фторохлоридных комплексов германия. В спектрах ЯМР^{19F} таких растворов, кроме резонансных линий от фторометанольных комплексов, регистрируются сигналы, относящиеся к октаэдрическим фторохлоридным анионам цис-, транс- $[\text{GeF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$, цис-, транс- $[\text{GeF}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и димеру $[\text{Ge}_2\text{FCl}_{10}]^{3-}$ с мостиковым атомом фтора. Отношение изомеров цис-, транс- $[\text{GeF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ близко к статистическому (~ 0,6), и несколько возрастает с увеличением концентрации GeCl_4 , что по-видимому, вызвано зависимостью от кислотности раствора.

В изученной системе с конкурирующими лигандами высшими фторсодержащими хлорокомплексами являются анионы $[\text{GeF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$.

Тетра- и пентафторохлорокомплексы обнаружены не были. Отсутствие последних вероятно обусловлено значительным различием в константах нестойкости для пента-, тетра- и низших фторохлорогерманиевых анионов. Нами установлено, что пентафторокомплекс $[\text{GeF}_5\text{Cl}]^{2-}$ наряду с низшими по фтору смешанными анионами, образуется результате реакции перераспределения лигандов в системе $\text{GeF}_6^{2-} - \text{GeCl}_6^{2-} - \text{MeCN}$. Полученные данные свидетельствуют, что различия в донорных свойствах и сольватирующей способности метанола и ацетонитрила оказывают влияние на устойчивость фторохлоридных анионов германия таким образом, что в ацетонитриле отсутствуют как низшие, так и высший по фтору анион $[\text{GeF}_5\text{Cl}]^{2-}$ в то время как в метаноле стабильны только моно-, ди- и трифторохлорогерманиевые анионы.

Анионы NCS^- и NCO^- относятся к амбидентатным лигандам, способным, в зависимости от природы центрального атома - комплексообразователя и других лигандов в комплексе, реализовать два способа присоединения к центральному атому - либо через атом серы или кислорода, либо через атом азота. В комплексах германия (IV) ("жесткая кислота") с NCS^- лигандами должна осуществляться связь $\text{Ge}-\text{NCS}$, что подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований. Фтороизоцианатные и фтороизоцианатные комплексы германия в литературе не описаны. Для получения таких комплексов нами использованы реакции перераспределения лигандов в растворах $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCS})_4 - \text{MeCN}$ и $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCS})_4 - \text{MeOH}$ и $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCO})_6^{2-} - \text{CHCl}_3$. В спектрах ЯМР^{19F} систем $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCS})_4 - \text{MeCN}$ были обнаружены сигналы следующих смешанных анионных комплексов: $[\text{GeF}_5(\text{NCS})]^{2-}$, цис-, транс- $[\text{GeF}_4(\text{NCS})_2]^{2-}$, цис-, транс- $[\text{GeF}_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ и цис- $[\text{GeF}_2(\text{NCS})_4]^{2-}$. Эти же комплексы найдены и в растворах $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCS})_4 - \text{MeOH}$. Однако,

в отличие от системы $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCS})_4 - \text{MeCN}$, спектры ЯМР^{19F} метанольных растворов содержат новые резонансные линии, соответствующие транс-изомеру $[\text{GeF}_2(\text{NCS})_4]^{2-}$ и монофторокомплексу $[\text{GeF}(\text{NCS})_5]^{2-}$. Отметим, что химические сдвиги ЯМР^{19F} в анионах $[\text{GeF}_{6-n}(\text{NCS})_n]^{2-}$ подчиняются правилу аддитивности.

В растворах $\text{GeF}_6^{2-} - \text{Ge}(\text{NCO})_6^{2-} - \text{CHCl}_3$ идентифицированы комплексные анионы $[\text{GeF}_5(\text{NCO})]^{2-}$, цис-, транс- $[\text{GeF}_4(\text{NCO})_2]^{2-}$, транс- $[\text{GeF}_3(\text{NCO})_3]^{2-}$ и транс- $[\text{GeF}_2(\text{NCO})_4]^{2-}$, причем при отнесении резонансных сигналов учитывалась аддитивность влияния заместителей на химический сдвиг ЯМР^{19F}. По интегральным интенсивностям резонансных сигналов были определены отношения цис- : транс-изомер для комплексов $[\text{GeF}_4\text{X}_2]^{2-}$ (X = NCS^- , NCO^-) и $[\text{GeF}_3(\text{NCS})_3]^{2-}$. Полученные результаты и литературные данные для аналогичных соединений олова и титана приведены в таблице I.

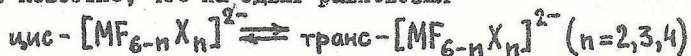
Таблица I.

Отношение цис- : транс-изомер для фтороизоцианатных и фторо-изотиоцианатных анионов непереходных и переходных элементов IV группы.

Элемент: M	Лиганд X	Растворитель	Отношение цис-; транс-изомер : $[\text{MF}_4\text{X}_2]^{2-}$: $[\text{MF}_3\text{X}_3]^{2-}$: $[\text{MF}_2\text{X}_4]^{2-}$ *		
Ge(IV)	NCO^-	CHCl_3	2,0		
	NCS^-	MeCN	2,3	0,5	
	NCS^-	MeOH	2,8		
	NCS^-	Пропилен- карбонат	2,2		
Sn(IV)	NCO^-	MeOH	3,2	0,7	20
	NCS^-	Me_2SO	2,0		
Ti(IV)	NCO^-	SO_2	10	0,9	10
	NCS^-	SO_2	100	10	

*/При статистическом отношении 4,0, 0,66 и 4,0 соответственно.

Сравнение величин отношений цис-: транс- изомер для комплексных анионов германия, олова и титана позволяет сделать следующий вывод. Как для смешанных анионных комплексов германия, так и для аналогичных комплексов олова относительные концентрации изомеров незначительно отличаются от статистических величин. Напротив, в случае фторокомплексов титана количество цис-изомера в равновесной смеси существенно превышает статистическое значение. Известно, что на сдвиг равновесия



в случае комплексов переходных элементов в основном влияет способность к π -связыванию. Для титана как переходного элемента IV группы с d^0 -электронной конфигурацией наличие $(p \rightarrow d)\pi$ компоненты в связи фтор-титан приводит к стабилизации цис-изомера. Отношение изомеров в случае германия и олова (непереходные элементы, d^{10} конфигурация) подчиняется, главным образом, вероятностному фактору. Вклад стерических эффектов незначителен из-за малых размеров лигандов NCO^- и NCS^- . Что же касается влияния природы растворителя на отношение геометрических изомеров аниона $[\text{GeF}_4(\text{NCS})_2]^{2-}$, то как видно из табл. I, константа изомеризации изменяется крайне незначительно при замене ацетонитрила такими растворителями как метанол или пропиленкарбонат. Очевидно, что сольватационные эффекты не оказывают существенного влияния на сдвиг равновесия между изомерными тетрафторогерманиевыми анионами.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции сольволиза тетрафторидов кремния и германия, приводящие к образованию гексакоординационных фторокомплексов. Предложена схема реакции дегидрофторирования спиртовых и аминных комплексов SiF_4 . В результате реакции замещения лигандов в спиртовых комплексах SiF_4 и GeF_4 с участием бидентатных лигандов получены смешанные фторокомплексы с хелатными группировками. Построен ряд бидентатных лигандов по их относительной способности к образованию циклокомплексов с тетрафторидом кремния. Реакции перераспределения лигандов дали возможность получить в растворе фторокомплексы германия со смешанной фторохлоридной и фторосоендогалогенидной координационной сферой. Найдены равновесные концентрации изомеров и факторы, их определяющие.

2. Показано, что взаимодействие SiF_4 с алифатическими спиртами приводит к получению в растворах комплексов $[\text{SiF}_4(\text{RON})_2]$, $[\text{SiF}_4(\text{RON})\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ с транс-расположением лигандов. Установлено, что в обычных условиях тетрафторид кремния в спиртах не подвергается алкоголизу в заметной степени. Продукты неполного алкоголиза SiF_4 состава $\text{SiF}_{4-n}(\text{OR})_n$ получены при взаимодействии спиртовых комплексов тетрафторида кремния с алифатическими аминами (реакция дегидрофторирования). Методом ЯМР^{19F} идентифицированы все возможные смешанные алкокофториды кремния состава $\text{SiF}(\text{OR})_3$, $\text{SiF}_2(\text{OR})_2$ и $\text{SiF}_3(\text{OR})$ ($R = \text{Me, Et, n-Pr}$).

3. Предложена схема реакции дегидрофторирования спиртовых и аминных комплексов SiF_4 , основанная на циклоослабляющем влиянии алкокси- и аминных остатков в гексакоординационных фторокомплексах кремния. Несовместимость OR^- , NHR^- групп

и атомов фтора в октаэдрическом кремниевом полиэдре приводит к перестройке координационной сферы в тетраэдрическую вследствие конфигурационной лабильности фторокомплексов кремния (IV).

4. Найдено, что в растворах $\text{SiF}_6^{2-} - \text{SiCl}_4 - \text{SnCl}_3$ происходит образование SiF_4 и смешанных фторхлоридов кремния SiF_3Cl , SiF_2Cl_2 и SiFCl_3 . При взаимодействии в системах $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 - \text{Me}_4\text{NCl} - \text{SiF}_4 - \text{MeOH}$ и $\text{MeSi}(\text{OEt})_3 - \text{HF} - \text{EtOH}$ получаются как смешанные алкилфторхлориды и алкилфторэтоксиды кремния, так и новый тип фторидных соединений кремния -- димеры $[(\text{Me}_2\text{SiF})_2\text{F}]^+$ и $[(\text{MeSi}(\text{OEt})_2\text{F})_2\text{F}]^+$ с мостиковым атомом фтора и тетраэдрическим окружением кремния. Установлено, что вхождение в координационную сферу кремния, наряду со фтором, алкильным заместителем, алкоксигрупп и, по-видимому, атомов хлора препятствует образованию в растворе комплексов кремния с октаэдрической конфигурацией.

5. Изучены реакции замещения лигандов в спиртовых комплексах SiF_4 с участием кислородсодержащих бидентатных лигандов (B). Установлено образование комплексов цис- $[\text{SiF}_4(\text{B})]^-$. На основании полученных данных бидентатные лиганды расположены в ряд по убывающей способности к образованию цис-комплексов с тетрафторидом кремния:

Оксалат-ион > теноилтрифторацетон > ацетилацетон > дибензоилметан.

6. Показано, что сольволиз тетрафторида германия в алифатических спиртах сопровождается перераспределением фтора в растворе с образованием цис-, транс-изомеров $[\text{GeF}_4(\text{RON})_2]$, анионных пентафторокомплексов $[\text{GeF}_5(\text{RON})]^-$ и катионных форм с содержанием фтора в координационной сфере < 4. Константы изомеризации для комплексов $[\text{GeF}_4(\text{RON})_2]$ близки к статистическим. Найдено, что введение в такие растворы спиртового

раствора HF приводит к сдвигу равновесия в сторону образования пентафторокомплекса $[\text{GeF}_5(\text{ROH})]^-$, причем, в отличие от водных растворов GeF_4 , среди продуктов реакции отсутствуют заметные количества высшего по фтору аниона GeF_6^{2-} .

Установлено, что введение в спиртовые растворы GeF_4 таких акцепторов ионов фтора, как GeCl_4 , GeBr_4 или $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ приводит к дальнейшему перераспределению фтора в системе и росту концентраций низших по фтору форм.

7. Показано, что взаимодействие GeF_4 с этилацетатом (ЭА) и трибутилфосфатом (ТБФ) приводит к образованию в растворе октаэдрических фторокомплексов со смешанной координационной сферой. В отличие от этилацетатного раствора GeF_4 , где присутствуют цис-, транс-изомеры $[\text{GeF}_4(\text{ЭА})_2]$, трибутилфосфат образует только транс- $[\text{GeF}_4(\text{ТБФ})_2]$, что определяется большим объемом молекулы ТБФ.

8. Изучены реакции замещения лигандов в системах $\text{GeF}_4\text{-B-MeOH}$, где B-кислородоодержащие бидентатные лиганды. В растворах обнаружены как цис-комплексы $[\text{GeF}_4(\text{B})]^-$, так и соединения транс - $[\text{GeF}_3(\text{B})\text{MeOH}]$, содержащие в координационной сфере лиганды трех различных типов.

9. Идентифицированы неизвестные ранее фторохлоридные, фтороизотиоцианатные и фтороизоцианатные анионы германия общей формулы $[\text{GeF}_{6-n}\text{X}_n]^{2-}$. Найдено, что отношение изомерных смешанных анионов германия подчиняется главным образом вероятностному фактору.

Содержание диссертации изложено в работах:

1. Ю.А.Буслаев, В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец, А.А.Эннан.
"Фторокомплексы германия в растворе метанола".
Координационная химия, 3, 465 (1977).
2. Ю.А.Буслаев, В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец
"Изомерные октаэдрические фтороизоцианатные анионы германия (IV)". Доклады АН СССР, 236, 880 (1977).
3. Ю.А.Буслаев, В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец
"Фтороизоцианатные анионы германия (IV)".
Доклады АН СССР, 236, 1127 (1977).
4. Ю.А.Буслаев, В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец, А.А.Эннан
"О реакции дегидрофторирования". Доклады АН СССР, 237,
592 (1977).
5. Ю.А.Буслаев, В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец, А.А.Эннан
"Совместимость лигандов и конфигурационная лабильность
фторокомплексов кремния". Координационная химия, 4, 555 (1978).
6. В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец "Фторохлоридные и фторосев-
доталогенидные анионы германия (IV)". Тезисы докладов У
Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов,
г.Днепропетровск, 1978г., стр.85.
7. В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец, А.А.Эннан
"Совместимость лигандов и конфигурационная лабильность
фторокомплексов кремния". Тезисы докладов У Всесоюзного
симпозиума по химии неорганических фторидов, г.Днепропет-
ровск, 1978г., стр.86.
8. В.О.Гельмбольдт, С.П.Петросянец, А.А.Эннан, Ю.А.Буслаев
"Фторокомплекс германия (IV) с кислородсодержащими донор-
ными лигандами". Доклады АН СССР, 242, 1343 (1978).

Подписано к печати 2.1.79 г. Т-03802
Зак. 87 I, 3 п.л. Тир. 100 экз.