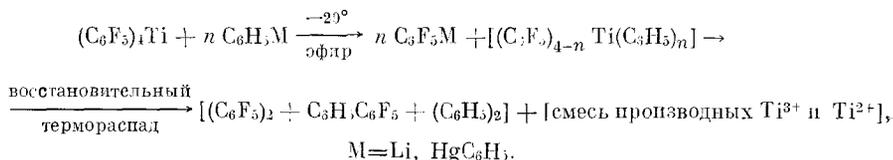


Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, Г. А. КИЛЯКОВА

### ПЕНТАФТОРФЕНИЛТИТАНТРИХЛОРИД

Ранее нами был получен эфират тетра-(пентафторфенил)-титана  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2(C_2H_5)_2O$  <sup>(1)</sup>. В отличие от тетрафенилтитана <sup>(2)</sup>, крайне нестабильного термически в присутствии галоидных солей, тетра-(пентафторфенил)-титан вполне устойчив до 100°, не изменяется в атмосфере сухого воздуха, но крайне чувствителен к влаге. Гидролиз его проходит с количественным выделением 4 мол. пентафторбензола <sup>(1)</sup>.

Цель настоящей работы заключалась в попытках получения несимметричных производных четырехвалентного титана типа  $(C_6F_5)_nTiX_{4-n}$ , где  $X = C_6H_5$ ; галоид. Известно, что несимметричные фенильные соединения титана  $(C_6H_5)_nTiX_{4-n}$  неустойчивы и легко диспропорционируют с образованием  $TiX_4$  и  $(C_6H_5)_4Ti$ , последний разлагается до дифенилтитана <sup>(2)</sup>. Можно было ожидать, что наличие пентафторфенильных групп наряду с фенильными придаст несимметричным соединениям  $(C_6F_5)_nTi(C_6H_5)_{4-n}$  достаточную устойчивость. Однако результаты экспериментов показали следующее. Во-первых, обмен пентафторфенильной группы, связанной с титаном, на фенильную проходит достаточно легко при взаимодействии  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2(C_2H_5)_2O$  с фениллитием или дифенилртутью. Об этом свидетельствует образование пентафторфениллития или несимметричной фенил-(пентафторфенил)-ртути:

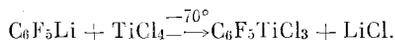


Во-вторых, несимметричные производные четырехвалентного титана  $(C_6F_5)_nTi(C_6H_5)_{4-n}$ , где  $n = 1, 2, 3$ , подвергаются восстановительному термораспаду с выделением смеси дифенилов и переходом  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{3+}$  (э.п.р.) и  $Ti^{2+}$ . Однако индивидуальные титанорганические соединения не были выделены.

Для получения смешанных пентафторфенильных галогенидов титана  $(C_6F_5)_nTiX_{4-n}$  проводились обменные реакции  $(C_6F_5)_4Ti$  с  $TiCl_4$ . При соотношении компонентов 1:1 и 1:2 наблюдалось выделение дифенила  $(C_6F_5)_2$ , сопровождавшееся восстановлением титана. Наиболее удачной оказалась реакция тетра-(пентафторфенил)-титана с 3 мол. четыреххлористого титана. В этом случае реакцией диспропорционирования  $(C_6F_5)_4Ti + 3TiCl_4 \rightarrow 4C_6F_5TiCl_3$  удалось получить новое пентафторфенильное производное титана  $C_6F_5TiCl_3$ .

При действии 7,00 г  $TiCl_4$  на бензольный раствор 10,65 г  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2(C_2H_5)_2O$  при 20° наблюдалось потемнение первоначально оранжевой реакционной смеси без заметного теплового эффекта. Через сутки бензольный раствор упарен досуха, из остатка многократным промыванием эфиром отмыт перфтордифенил  $(C_6F_5)_2$  (0,0080 моля) с т. пл. 65°. Мол. вес (криоскопия) 320, вычислено для  $C_{12}F_{10}$  334. После перекристаллизации остатка из смеси бензола и тетрагидрофурана выделено 6,76 г  $C_6F_5TiCl_3$ , что составляет 42% от теории.

Этот же продукт был получен взаимодействием пентафторфениллития (0,072 моля) с четыреххлористым титаном (0,072 моля) в эфирно-гексановом растворе:



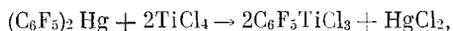
Выход пентафторфенилтитантрихлорида в этом случае составил 0,062 моля или 86% от теории. Это слегка окрашенные в желтый цвет кристаллы с т. пл. 114—118° (из смеси бензола и ТГФ), плохо растворимые в неполярных органических растворителях, хорошо растворимые в воде, диоксане, тетрагидрофуране. Вещество легко сублимируется в вакууме (100°/10<sup>-4</sup> мм) с незначительным разложением.

Найдено %: Ti 15,45; Cl 33,10  
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_3\text{Ti}$ . Вычислено %: Ti 14,93; Cl 33,12

Из-за плохой растворимости вещества в бензоле определение молекулярного веса криоскопическим методом проведено для небольших навесок (0,09; 0,15 г). Однако полученные результаты позволяют считать, что соединение мономерно в бензольном растворе. Мол. вес: найдено 290, вычислено для  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_3\text{Ti}$  321.

Пентафторфенильная группа в этом соединении прочно связана с атомом титана. В противоположность легкому расщеплению связи  $\text{C}_6\text{F}_5\text{—Ti}$  в тетра-(пентафторфенил)-титане (1), при растворении  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  в воде проходит гидролиз по связи  $\text{Ti—Cl}$ , группировка  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ti}$  остается нетронутой. При действии разбавленного водного раствора щелочи легко отрываются все три атома хлора. Так, при титровании водного раствора навески 0,51 г  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  в присутствии фенолфталеина израсходовано 48 мл 1 N NaOH или 0,0048 моля. Отношение  $\text{Ti} : \text{HCl}$ , полученное в результате гидролиза, равно 1 : 3. Аморфный осадок, выпавший при действии щелочи или аммиака, легко растворяется в избытке HCl. Пентафторбензол не обнаружен г.ж.х. ни в продуктах гидролиза, ни при действии HCl в водной или безводной среде, ни при разрушении навески щелочью или алкоголятом натрия. В последнем случае навеска вносилась в спиртовый раствор алкоголята после натрия, т. е. во время бурного выделения газообразного водорода.

Попытки провести обменную реакцию  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  с сулемой в различных растворителях ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , ТГФ) окончились неудачно; переход  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы на ртуть не наблюдался. Это навело на мысль провести обратную реакцию, т. е. взаимодействие  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  с  $\text{TiCl}_4$ :



в результате которой был получен пентафторфенилтитантрихлорид. Из бензольного раствора реакционной смеси (1,19 г  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  и 0,5 мл  $\text{TiCl}_4$ ) выделено 0,72 г  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  с т. пл. 118°; проба смешения с заведомо чистым веществом, полученным из предыдущих опытов, депрессии т. пл. не дала.

При действии пиридина на бензольный раствор  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  осаждаются белые кристаллы пиридинового комплекса состава  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , выход 70%. Методом г.ж.х. показано, что в продуктах реакции  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}$  отсутствует.

Найдено %: Ti 9,92; Cl 21,97  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{F}_5\text{Cl}_3\text{Ti}$ . Вычислено %: Ti 10,02; Cl 22,23

Вещество плохо растворимо в холодном пиридине, нерастворимо в воде, диоксане, растворимо в диметилформамиде, конц. HCl.

В продуктах гидролиза пиридинового комплекса обнаружен солянокислый пиридин; нерастворимый в воде осадок после гидролиза содержал 14,40% хлора.

Интересно сравнить свойства известных соединений  $\text{RTiCl}_3$ . При  $\text{R} = \text{CH}_3$  вещество обладает большой летучестью, перегоняется с парами эфира, легко гидролизуется с разрушением структуры. Фенильное производное ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) весьма неустойчиво, взрывообразно разлагается при  $-5^\circ$  (<sup>3</sup>). Полученное нами соединение  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TiCl}_3$  резко отличается от известных своей устойчивостью как к нагреванию, так и к действию кислорода и воды.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
10 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Разуваев, В. Н. Латыева и др., ДАН, **191**, 620 (1970). <sup>2</sup> G. A. Razuvayev, V. N. Latyeva et al., J. Organomet. Chem., **2**, 388 (1964). <sup>3</sup> K.-H. Thiele. Тез. V Международн. конгресса по металлоорганическим соед., **3**, М., 1971, стр. 16.