

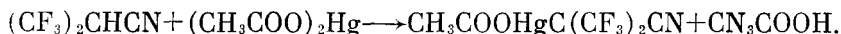
Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Н. П. АКТАЕВ,
Н. П. СЕМЕНОВ, Г. А. СОКОЛЬСКИЙ

**ОБЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ α -ГИДРОГЕКСАФТОРИЗОБУТИРО-
НИТРИЛА**

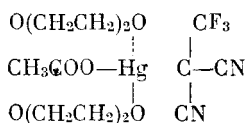
Ранее было показано, что α -гидрогексафторизобутиронитрил является сильной СН-кислотой и при суспендировании в водном растворе ацетата ртути образует солеподобное ртутьорганическое соединение; при 20° эта реакция завершается за 2–3 часа и выход бис-(α -циангексафторизопропил)-ртути составляет 96% (1). Предполагая, что взаимодействие указанного нитрила с ацетатами других металлов приведет к получению металлорганических соединений аналогичного типа, были осуществлены эксперименты, обсуждаемые в настоящем сообщении.

Оказалось, что реакция нитрила с ацетатами свинца и пикеля, растворенными в воде, осуществляется крайне медленно: заметная конверсия исходных солей имеет место лишь спустя десятки часов (Pb) и даже несколько суток (Ni). Считая, что скорость этих и подобных реакций двойного обмена в значительной мере определяется природой используемого растворителя, были оценены различные условия образования металлорганических соединений на основе указанного нитрила; методика отработывалась на примере получения производного ртути.

Как и предполагалось, взаимодействие нитрила с ацетатом ртути имеет место не только в воде, но и в полярных органических растворителях. Так, конверсия ацетата ртути при 20° достигает 100% в растворе вода — диоксан за 3–4 часа, в этилацетате за 1–2 часа, в диметилформамиде за 10–15 мин. Однако во всех этих случаях, даже когда использовался пятикратный избыток исходного нитрила, образуется не указанное ртутьорганическое соединение, а α -циангексафторизопропилмеркурацетат

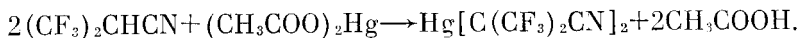


Этот результат может быть объяснен тем, что соли двухвалентной ртути сольватируются в указанных растворителях (координационное число ртути 4), а сольватная оболочка из молекул растворителя создает пространственные затруднения для взаимодействия со второй молекулой нитрила, например:



Сольватирующий эффект в подобных системах наглядно демонстрируется следующим. При растворении яркоокрашенного подида ртути в диоксане, этилацетате или диметилформамиде образуются бесцветные растворы, а при их разбавлении водой даже в 30–50 раз не наблюдается осаждения исходной окрашенной соли, хотя она совершенно нерастворима в воде. Очевидно, что при реакциях солей ртути целесообразно использовать лишь такие растворители, которые по отношению к этим солям не являются электронодонорами. К числу таких растворителей относится, например, уксусная кислота, что и обуславливает возможность ее использования в рассматриваемых реакциях двойного обмена.

Оказалось, что, если в качестве общего растворителя нитрила и ацетата ртути использовать 20% уксусную кислоту, то при 20° уже за 15–20 мин. количественно образуется нерастворимая в системе бис-(α -циангексафторизопропил)-ртуть

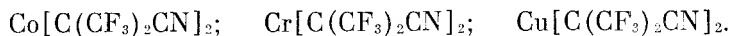


Наличие в системе большого избытка уксусной кислоты не мешает. По результатам полярографического восстановления ртутных производных RK_x соответственно равны 0 ± 2 для диссоциации нитрила и $23 \pm 0,5$ для кислоты (¹, ²). Это обстоятельство обуславливает получение в указанных условиях различных металлорганических соединений подобного типа.

Действительно, при реакции нитрила с ацетатами свинца и никеля в уксуснокислом растворе количественно образуются соответственно бис-(α -циангексафторизопропил)-свинец и бис-(α -циангексафторизопропил)-никель

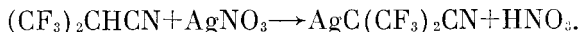


При 20° образование этих веществ завершается за 15–20 мин. Несколько медленнее осуществляется взаимодействие нитрила с ацетатами других тяжелых металлов: кобальта (при 40–50° за 3–4 час.), хрома (при 50–60° за 5–6 час.), меди (при 60–70° за 10–12 час.) Во всех случаях были получены соответствующие металлорганические соединения

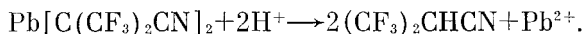


Поскольку ацетат серебра плохо растворим в воде и уксусной кислоте, он не может быть использован в рассматриваемой реакции.

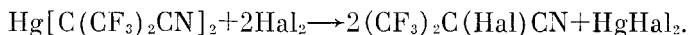
α -Циангексафторизопропилсеребро удалось получить обработкой нитрила раствором нитрата серебра в водном спирте при 0–10° и при большом разбавлении реагентов



Все полученные металлорганические соединения (табл. 1) представляют собой кристаллические вещества, стабильные при нагревании; их разложение имеет место лишь при 230–280°. Они не растворяются в воде, спиртах, эфире галоидуглеводородах и углеводородах; ограниченно растворимы в диметилсульфоксиде и сульфолане (5–10%), хорошо — в диметилформамиде (15–20%). При нагревании с соляной или серной кислотами все эти металлорганические соединения элиминируют α -гидрогексафторизобутиронитрил (табл. 2), например:



Взаимодействие бис-(α -циангексафторизопропил)-ртути с хлором, бромом и иодом в растворе диметилформамида осуществляется уже при комнатной температуре; при этом количественно образуются соответствующие α -галогенгексафторизобутиронитрилы (табл. 2)



Идентификация полученных α -галогеннитрилов осуществлялась сравнением их физических свойств, а также результатов г.ж.х. и я.м.р. ¹⁹F с соответствующими показателями образцов нитрилов, полученных независимыми способами (¹, ^{3–5}). Эти же самые галогенсодержащие нитрилы образуются также при галогенировании и других рассмотренных выше металлорганических соединений (табл. 2).

Интересно отметить, что таким способом не удалось получить гексафторизобутиронитрил. При пропускании элементарного фтора через медные или тефлоновые трубки, наполненные порошкообразными ртуть-, свинец-, никель-, и сереброорганическими соединениями рассматриваемого

типа или их смесями с фторидом калия, не наблюдалось никаких признаков реакции даже при 40–50°. Обнаруженная стабильность металлоорганических соединений в атмосфере фтора представляется неожиданным и труднообъяснимым явлением.

Получение α -хлор-, α -бром- и α -иодсодержащие нитрилы инертны к водным щелочам и кислотам, но весьма лабильны в присутствии различных восстановителей. Так, при их обработке раствором иодида калия в

Т а б л и ц а 1

Металлоорганическое соединение	Выход, %	Т. разл., °С	С, %	N, %	F, %
I. $\text{CH}_3\text{COOHgC}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$	94	180	16,80	3,00	25,80
			16,53	3,21	26,20
II. $\text{Hg}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	90	230	17,16	5,20	41,12
			17,34	5,07	41,30
III. $\text{Pb}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	82	280	17,45	4,81	40,25
			17,18	5,01	40,77
IV. $\text{Ni}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	85	260	22,94	6,62	55,26
			23,37	6,81	55,54
V. $\text{Co}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	80	250	23,00	6,58	55,10
			23,36	6,80	55,48
VI. $\text{Cr}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	78	280	23,46	6,58	56,70
			23,11	6,92	56,40
VII. $\text{Cu}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CN}]_2$	75	270	22,85	6,51	54,60
			23,11	6,74	54,87
VIII. $\text{AgC}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$	85	260	16,48	4,59	39,81
			16,94	4,91	40,16

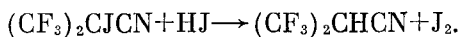
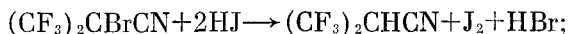
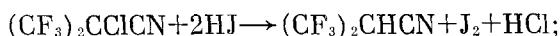
П р и м е ч а н и е. Числа над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

Т а б л и ц а 2

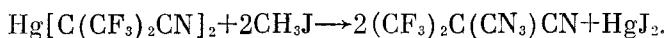
Металлоорганическое соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, %
I, II, III, VIII	HCl, H ₂ SO ₄	(CF ₃) ₂ CHCN	70–95
II, III, IV, VII	Cl ₂	(CF ₃) ₂ CClCN	65–85
II, III, V, VI	Br ₂	(CF ₃) ₂ CBrCN	79–95
II, III	J ₂	(CF ₃) ₂ CJCN	70–80
II	CH ₃ J	(CF ₃) ₂ C(CH ₃)CN	70

П р и м е ч а н и е. Номера соединений соответствуют номерам в табл. 1.

уксусной кислоте имеет место выделение элементарного иода; при этом образуется α -гидрогексафторизобутиронитрил. Эти реакции осуществляются количественно, что позволяет их использовать в аналитических целях (тиосульфатный метод), руководствуясь следующими уравнениями:



При нагревании бис-(α -циангексафторизопропил)-ртути с подистым метилом (1 : 1 по весу; 75°; 6 час.) образуется нитрил гексафторшвабиновой кислоты (табл. 2)



Полученное соединение представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 62°, d_4^{20} 1,3518, n_D^{20} 1,2960.

Найдено, %: С 31,09; Н 1,90; N 7,60; F 59,30
C₅H₅NF₆. Вычислено, %: С 31,40; Н 1,57; N 7,53; F 59,70

Строение этого соединения подтверждалось методами спектрометрии; п.м.р. синглет 1,63 м.д. относительно гексаметилсилоксана; я.м.р. ¹⁹F: синглет — 5,56 м.д. относительно трифторуксусной кислоты.

Нитрил гексафторшвалиновой кислоты инертен к реагентам основного характера, что принципиально отличает его от гомологичного α-гидрогексафторизобутиронитрила, который весьма лабилен к щелочам, щелочным солям, аминам и подобным веществам (¹, ⁵). Указанное отличие дополнительно иллюстрирует вклад подвижности α-атома водорода в реакционную способность нитрилов полифторсодержащих карбоновых кислот; последнее и обуславливает легкость образования рассмотренных выше металлорганических соединений в реакциях двойного обмена.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Актаев, К. П. Бутин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 636. ² К. П. Бутин, И. П. Белецкая и др., ДАН, т 175, 1055 (1967). ³ Ю. А. Чебурков, Н. Мухамдалиев, И. Л. Кнуляц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2119. ⁴ Б. Л. Дяткин, Л. Г. Ланцева, И. Л. Кнуляц, авт. свид. СССР № 292951 (10.11.1969—20.07.1971). ⁵ Н. П. Актаев, Г. А. Сокольский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 631.