

УДК 546.27.161+547.26.11+541.132

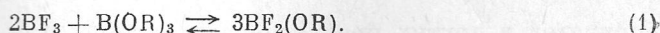
Журнал общей химии, 1987, т. 57, вып. 11

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С ЛЬЮИСОВСКИМИ КИСЛОТАМИ

Ю. А. Лысенко, И. В. Невечера

Эфиры борной кислоты в сочетании с льюисовскими кислотами обладают алкилирующими свойствами, однако данные об ионизации комплексов состава $MHlg_n \cdot kB(OR)_3$, образующихся в растворах галогенидов элементов в эфирах борной кислоты, отсутствуют [1]. В работах [2-3] по методике [4] исследованы процессы ионизации комплексов трехфтористого бора, в которых бор является акцептором. В молекулах комплексов льюисовских кислот с эфирами борной кислоты перераспределение электронов вызвано действием двух акцепторов, поэтому исследование ионизации таких соединений представляет особый интерес для понимания каталитических процессов с их участием.

Триалкилбораты под действием льюисовских кислот могут переходить в боринаты [5]:



Кроме того, они могут разлагаться с образованием галогеналкилов.

Нами исследованы растворы трихлорида сурьмы в триметилборате и растворы тетрахлорида олова, тетрахлорида титана в три-н.-бутилборате и в три-н.-пропилборате, где растворимость компонентов была практически полной в широком интервале концентраций. Согласно нашим данным [6], условные константы Тафта для ионов $[SbCl_2 \cdot 2L]^+$, $[SnBr_3 \cdot 3L]^+$, $[SnCl_3 \cdot 3L]^+$, $[TiCl_3 \cdot 3L]^+$ указанных галогенидов равны соответственно 0.15, 0.87, 1.07, 1.53, откуда следует, что сила кислот увеличивается от трихлорида сурьмы к тетрахлориду титана.

Исследование состава растворов показало, что содержание хлора и сурьмы в растворах трихлорида сурьмы в триметилборате не изменяется во времени. Однако при переходе к более сильным кислотам (тетрахлоридам олова и титана в три-н.-бутилборате) содержание хлора (в отличие от содержания металлов) изменяется во времени. Оценка констант скорости этих процессов (при 20 °C), подчиняющихся уравнениям реакций первого порядка, показывает, что для растворов тетрахлорида олова константа скорости составляет $k=1.4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а для растворов тетрахлорида титана она равна $k=5.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Однако в случае олова и растворов тетрахлорида титана в три-н.-пропилборате равновесие устанавливается через 3-5 ч; в растворах тетрахлорида титана в три-н.-бутилборате процесс протекает гораздо глубже.

Учитывая данные работы [6], а также тот факт, что содержание металлов в растворах остается постоянным, можно полагать, что изменение содержания хлора связано с разложением комплексов с образованием хлористого бутила [1]. Эти соображения согласуются с данными ПМР спектров для растворов тетрахлорида титана в три-н.-бутилборате и метилдифторборината в бензоле (табл. 1). В спектрах раствора метилдифтор-

орината в бензоле имеется только один сигнал при 3.46 м. д. Данные работы [7] показывают наличие дипольного момента у этилдифторборината в бензольных растворах. Димерная структура борината отвечает точечной группе D_{2h} [8], поэтому такая молекула в силу наличия центра симметрии неполярна. При диссоциации димера на мономер F_2B-OR , молекула которого относится к точечной группе C_{2v} , центр симметрии исчезает, вследствие чего молекула борината становится полярной. Таким образом, сигнал при 3.46 м. д. следует отнести к протонам метильной группы молекулы F_2B-OR . В спектре раствора тетрахлорида титана в три-н.-бутилборате с соотношением компонентов 1 : 2 зарегистрирован новый сигнал при 4.5 м. д. При дальнейшем разбавлении (при мольном соотношении 1 : 4) появляются синглетные сигналы при 6.0 м. д., что на основании данных работы [9] позволяет предположить образование

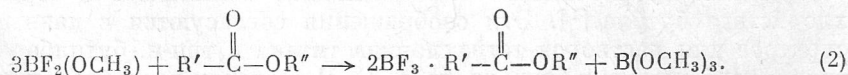
ТАБЛИЦА 1
Спектры ПМР растворов тетрахлорида титана в три-н.-бутилборате и метилдифторборината в бензоле и этилацетате (в м. д. относительно ТМС)

Льюисовская кислота	Растворитель	Мольное отношение компонентов	δ_{CH_3}	$\delta_{\alpha CH_2}$	Новые сигналы
$B(OCH_3)_3$	—	—	3.36	—	—
$B(OC_4H_9)_3$	—	—	0.90	3.64	—
$BF_2(OCH_3)$	Бензол	1 : 1	3.46	—	—
$TiCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	1 : 2	0.90	3.37	4.43 сл
$TiCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	1 : 4	0.90	3.97	6.01 о сл
$BF_2(OCH_3)$	Этилацетат	1 : 1	1.11	3.94	3.36
			1.96		

боринатов и других продуктов разложения. Для выяснения роли боринатов в электромиграционных процессах исследованы растворы метилдифторборината $BF_2(OCH_3)$ в этилацетате. Заметный тепловой эффект при смешивании компонентов отсутствует. При наличии следов влаги в этилацетате раствор интенсивно темнеет, приобретая фиолетовую окраску. В спектрах ПМР для таких растворов появляется сигнал при 3.36 м. д., характерный для триметилбората (табл. 1), а число сигналов в области протонов CH_2 групп увеличивается с 4 до 5. Окрашенные растворы обладают заметной электропроводностью, однако при перегонке такого раствора образуется совершенно прозрачный, бесцветный, практически не проводящий электрический ток раствор, свойства которого не меняются.

Это согласуется с результатами измерений ИК спектров растворов (эквимолекулярного состава) метилдифторборината в этилацетате, пропилацетате, бутилацетате, этилмоноклорацетате, метилдихлорацетате и в этилтрихлорацетате. В случае эфиров уксусной кислоты в области валентных колебаний карбонильной группы имеются сильные полосы при 1730 см^{-1} и более слабые при 1680 см^{-1} . Полосы при 1680 см^{-1} зарегистрированы в спектрах растворов трехфтористого бора в сложных эфирах и указывают на образование здесь комплексов $BF_3 \cdot R'COOR''$ [2, 3]. В ИК спектрах растворов метилдифторборината в эфирах хлоруксусных кислот полосы при 1680 см^{-1} отсутствуют; здесь имеются только полосы при 1760 и 1770 см^{-1} , характерные для некоординированных эфиров.

Эти данные хорошо согласуются с указаниями работы [1] о возможности взаимодействия боринатов с основаниями по реакции:



Переход от ацетатов к эфирам хлоруксусных кислот связан с ослаблением основных свойств этих растворителей, поскольку константы Тафта для радикалов CH_3 , CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 резко увеличиваются: 0.0, 1.05, 1.94, 2.65. Как следует из наших данных, увеличение σ -константы кислотного радикала от нуля до единицы элиминирует процесс (2). Значение σ -константы для трехфтористого бора составляет 1.1 [10, 11]. Трехфтористый бор образует с этилмоноклорацетатом устойчивый комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ [12]. Следовательно, боринат $\text{BF}_2(\text{OCH}_3)$ является более слабой льюисовской кислотой, чем трехфтористый бор, и его образование (в тех случаях, когда оно имеет место в незначительных количествах) не должно искажать данных электромиграционных исследований. Эти обстоятельства определили выбор для исследования состава ионов растворов трихлорида сурьмы в триметилборате, где описанные явления отсутствуют, и растворов тетрахлоридов олова и титана соответственно в три-*n*-бутилборате и в три-*n*-пропилборате, где такие явления минимальны.

Для исследования состава ионов нами использован разработанный ранее [2-4] метод изучения зависимости величины

$$y_a = \frac{n'}{n} - \frac{n'_0}{n_0}$$

от $x_0 = n'_0/n_0$, где n и n' — соответственно числа молей комплексообразователя и лиганда в объеме v после прохождения s фарадеев электричества, а n_0 и n'_0 — те же величины до электролиза. В работах [2-4] было показано, что на электромиграционной кривой в координатах $y' = y_a \cdot n_0/s$ и $x = x_0 + y_a$ для области доминирования одного устойчивого комплекса появляется линейный участок вида $y' = ax_0 + b$, причем между a и b существует отношение вида

$$a \pm \bar{k} + b \pm = \pm 1, \quad (3)$$

выражающее заряд одного эквивалента катиона или аниона соответственно. Из выражения (3) нетрудно найти значение \bar{k} , выражающее числа молей лиганда и комплексообразователя в сольватной оболочке. Легко видеть, что, если $\bar{k} > 0$, в сольватной оболочке доминируют молекулы лиганда; при $\bar{k} < 0$ — комплексообразователя; при $\bar{k} = 0$ в сольватную оболочку могут входить молекулы комплекса — генератора ионов. Мольная доля растворителя-лиганда в комплексе равна

$$N_L = \frac{\Delta k}{\bar{k} + 1};$$

комплексообразователя —

$$N_{\text{MHLig}_n} = \frac{\Delta k}{\Delta k - (\bar{k}_0 + 1)\bar{k}}.$$

Состав простейших ионов может быть найден из соотношений:

$$\tau \pm - \bar{k}t \pm = a \pm \bar{k} + b \pm = \pm 1. \quad (4)$$

Результаты исследования процессов электромиграции представлены в табл. 2.

Данные электромиграции могут быть описаны следующими уравнениями (после поправки на выделяющийся хлор) для растворов трихлорида сурьмы, тетрахлорида олова и тетрахлорида титана соответственно:

$$y' = -2.27x_0 + 0.06; \quad r = 0.93, \quad (5)$$

$$y' = -2.67x_0 + 5.99; \quad r = 0.98, \quad (6)$$

$$y' = -0.044x_0 + 0.317; \quad r = 0.20. \quad (7)$$

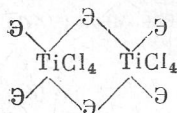
Отсюда на основании (3) следует, что значения \bar{k} для растворов трихлорида сурьмы, тетрахлорида олова и тетрахлорида титана равны соответственно 0.47, 2.62, 15.52.

ТАБЛИЦА 2

Электромиграция трихлорида сурьмы, тетрахлорида олова и тетрахлорида титана в апротонных растворителях $B(OR)_3$ при 25 °C (для анолита)

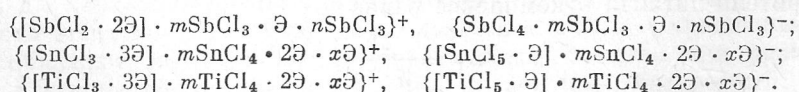
$SbCl_3-B(OCH_3)_3$		$SnCl_4-B(OC_2H_5)_3$		$TiCl_4-B(OC_2H_7)_3$	
$x_0 + y_a$	$y_a \frac{n_0}{s}$	$x_0 + y_a$	$y_a \frac{n_0}{s}$	$x_0 + y_a$	$y_a \frac{n_0}{s}$
1.478	-2.651	2.239	0.469	2.448	-0.675
1.613	-3.129	2.398	0.095	2.581	-0.721
1.712	-3.789	2.629	-0.803	2.932	-0.532
1.838	-4.054	2.862	-1.519	3.273	-0.558
1.886	-4.209	3.035	-2.275	3.505	-0.512
2.142	-4.377	3.080	-2.504	3.893	-0.868
2.204	-4.061	3.281	-2.242		
2.541	-5.525	3.537	-3.439		
		3.863	-3.725		
		3.958	-4.133		

Тетрахлориды олова и титана с эфирами образуют аддукты состава 1 : 2 ($k_0=2$); для ~~тетра~~ трихлорида сурьмы характерно образование эквимолекулярных соединений ($k_0=1$) [13]. В соответствии с изложенным это означает, что в состав сольватной оболочки ионов, образованных трихлоридом сурьмы, наряду с молекулами комплекса входят молекулы трихлорида сурьмы ($\Delta k = k - k_0 < 0$), мольная доля которых равна 0.36. В случае ионов тетрахлоридов олова и титана в сольватную оболочку дополнительно входят молекулы эфиров ($\Delta k > 0$), мольные доли которых соответственно равны 0.17 и 0.82. Резкое увеличение содержания эфиров в сольватных оболочках ионов тетрахлорида титана связано, по-видимому, с образованием мостиковых структур.



Это подтверждается характерным застеклованием растворов, наступающим в растворах, мольная доля эфиров в которых превышает 1.6 [11].

Используя уравнение (4) для простейших ионов, находим: $\tau^+=3$, $\tau^-=1$, $t^\pm=1$, а для трихлорида сурьмы: $\tau^+=2$, $\tau^-=1$. Таким образом, состав ионов, образующихся в исследуемых растворах, может быть представлен следующим образом [$\mathcal{E}=B(OR)_3$]



Это означает, что в растворах трихлорида сурьмы в заметных количествах находятся некоординированные молекулы галогенида. Напротив, в растворах тетрахлоридов олова и титана отсутствуют свободные молекулы галогенидов (в области $x_0 > 2$). Как следует из спектров ПМР (табл. 1), какие-либо указания на образование карбониевых ионов в исследуемых растворах отсутствуют. Таким образом, полученные данные объясняют высокие алкилирующие свойства эфиров борной кислоты в присутствии льюисовских кислот не образованием карбониевых ионов, а наличием в молекулах комплексов (и образуемых ими ионах) двух электроноакцепторов, вызывающих сильное изменение электронной ситуации в алкоксильных группах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы были использованы продажные, а также синтезированные и тщательно очищенные эфиры борной кислоты. Метилдифторборинат получали по реакции, описанной в работе [7]. Методика электромиграционных исследований описана ранее [2-4]. ПМР спектры записывали

на приборе Tesla BS-487. ИК спектры записаны на приборе Spеcord 75-IR методом раздавленной капли в кюветах из бромистого калия.

Содержание сурьмы определяли перманганатометрическим методом, олово и титан — меркуриметрическим и весовым методами, содержание борината находили по методу Буза, Мартини [12]. Содержание галогенов находили меркуриметрическим методом.

Выводы

1. Найден состав ионов, образующихся в растворах тетрахлоридов олова и титана, трихлорида сурьмы в эфирах борной кислоты по галогенотропному механизму. Состав сольватных оболочек ионов зависит от силы льюисовской кислоты: в случае слабых кислот (типа трихлорида сурьмы) в состав сольватных оболочек входят молекулы свободного галогенида; в случае более сильных кислот в сольватную оболочку входят молекулы свободного некоординированного эфира.

2. Образование карбониевых ионов в рассматриваемых растворах не происходит. При увеличении силы льюисовских кислот происходит частичный переход эфиров в боринаты параллельно с образованием галогеналкилов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Джерард В. Химия органических соединений бора. — М.: Химия, 1966, с. 317.
- [2] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю., Ведмедская А. Н., Куропатова А. А. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1985, т. 28, вып. 10, с. 17—20.
- [3] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. — ЖОХ, 1984, т. 54, вып. 12, с. 2651—2655.
- [4] Лысенко Ю. А., Пинчук В. В., Куропатова А. А. — ЖОХ, 1976, т. 46, вып. 10, с. 2269—2273.
- [5] Meerwein H. — Z. pr. Chem., 1939, Bd 154, S. 83—156.
- [6] Трошина Е. А. Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. — Киев, 1983. 23 с.
- [7] McCusker P. A., Kilzer S. M. — J. Am. Chem. Soc., 1960, vol. 82, N 2, p. 372—385.
- [8] Lappert M. F. — J. Chem. Soc., 1955, p. 784—787.
- [9] Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, 1969, т. 2, с. 468.
- [10] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. — ЖОХ, 1985, т. 55, вып. 8, с. 1816—1821.
- [11] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. — ЖОХ, 1985, т. 55, вып. 3, с. 668—672.
- [12] Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. — М.: ИЛ, 1955. 288 с.
- [13] Медведева В. И. Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. — Донецк, 1970. 28 с.

Донецкий политехнический
институт

Поступило в Редакцию
12 августа 1986 г.