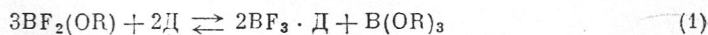


ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ МЕТИЛДИФТОРБОРИНАТА В ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ю. А. Лысенко, И. В. Невеёра

Ионизация комплексов эфиров борной кислоты с галогенидами элементов IV—V групп протекает аналогично ионизации комплексов трифторида бора с эфирами алифатических кислот [1–3]. Трифторид бора представляет собой кислоту средней силы [4, 5], эфиры борной кислоты проявляют основную функцию, в силу чего боринаты должны быть более слабыми льюисовскими кислотами, чем трифторид бора. Данные о составе соединений, образуемых боринатами с льюисовскими кислотами и основаниями, практически отсутствуют. Выбор электронодонорных растворителей боринатов ограничен из-за возможности их разложения по реакции (1) [6].



Нами исследованы процессы генерации ионов боринатами в зависимости от протогенной или непротогенной природы растворителей-лигандов. С этой целью были рассмотрены взаимодействия метилдифторборината с трихлоридом сурьмы, метанолом, *o*- и *m*-нитротолуолами. Исследования состава комплексов проведены (в среде бензола) методом измерений тангенсов углов диэлектрических потерь. Данный метод обладает высокой чувствительностью к образованию электропроводящих соединений [7]. Выбор бензола не случаен, поскольку было замечено, что в среде бензола и других π -донорных растворителей разрушающее действие льюисовских оснований на боринат минимально.

Результаты исследования представлены в табл. 1. Из них следует, что метилдифторборинат проявляет амфотерную функцию, взаимодействуя с льюисовскими кислотами и основаниями. Действительно, взаимодействие метилдифторборината с трихлоридом сурьмы приводит к образованию непрочных соединений эквимолекулярного состава, о чем свидетельствует появление небольшого перегиба на кривой тангенсов углов диэлектрических потерь (выраженной как функция состава) в области, где мольная доля борината составляет 0.45—0.50. Характерно, что в растворах тетрагалогенидов титана и олова в метилдифторборинате происходит интенсивное расслоение.

ТАБЛИЦА 1

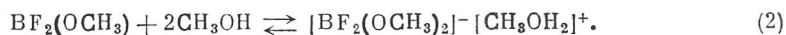
Результаты исследования тангенсов углов диэлектрических потерь тройных систем метилдифторборинат—бензол—льюисовское основание (льюисовская кислота) при 60 кГц

Система		Бензол, мольная доля	Положение максимума, мольная доля основания	Состав токопроводящих соединений
кислота	основание			
SbCl ₃ BF ₂ (OCH ₃)	BF ₂ (OCH ₃)	0.95	0.45—0.50	SbCl ₃ ·BF ₂ (OCH ₃) BF ₂ (OCH ₃)·CH ₃ OH. BF ₂ (OCH ₃)·2CH ₃ OH
	CH ₃ OH	0.98	0.50—0.60, 0.68—0.70	
BF ₂ (OCH ₃)	<i>o</i> -Нитротолуол	0.95	0.40—0.45	BF ₂ (OCH ₃)· <i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃)NO ₂
BF ₂ (OCH ₃)	<i>m</i> -Нитротолуол	0.95	0.40—0.42	BF ₂ (OCH ₃)· <i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃)NO ₂

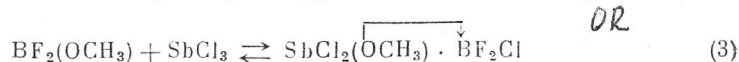
При взаимодействии метилдифторборината с метанолом образуются два соединения состава 1 : 1 и 1 : 2, на что указывает появление двух максимумов на кривых тангенсов углов диэлектрических потерь в соответствующих областях (табл. 1). При этом электропроводность соединения состава 1 : 2 заметно выше. При взаимодействии метилдифторборината с *m*- и *o*-нитротолуолами (их растворы более устойчивы, чем растворы в нитробензоле) наблюдается слабое взаимодействие компонентов в области с соотношением компонентов 1 : 1. На это указывает появление небольших максимумов на кривых тангенсов углов диэлектрических потерь (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о слабой амфотерной функции боринатов, причем во всех случаях в растворах образуются электропроводящие соединения.

Для детального выяснения характера взаимодействия нами исследованы спектры ПМР растворов метилдифторборината в электронодонорных растворителях различной донорной силы (в бензоле, нитробензоле, *o*-нитротолуоле, *m*-нитротолуоле, метаноле) и раствора трихлорида сурьмы в метилдифторборинате, где боринат функционирует как основание. Растворы метилдифторборината в нитробензоле при стоянии темнеют, напротив, растворы метилдифторборината в *o*- и *m*-нитротолуоле, где эффект нитрогруппы блокируется метильной группой, окраску практически не изменяют.

Как следует из табл. 2, метилдифторборинат проявляет слабые акцепторные свойства при взаимодействии с бензолом (образование π-комплексов), поскольку сигналы протонов бензола несколько смещены (на 0.20 м. д.) в сторону сильного поля. В спектрах ПМР растворов метилдифторборината в метаноле имеются два сильных сигнала при 3.33 и 10.66 м. д. Если первый из них связан с протоном метильных групп борината и метанола, сигнал при 10.66 м. д. явно указывает на образование высокоподвижных протонов. Таким образом, взаимодействие метилдифторборината с метанолом можно представить следующим образом:



Сигналы протонов метильной группы метилдифторборината в спектрах растворов трихлорида сурьмы в метилдифторборинате зарегистрированы при 3.59 м. д. Такой слабополюный сдвиг логично объяснить дополнительным действием акцептора $SbCl_3$ на распределение электронов в молекуле борината. Появление сигналов при 8.48 м. д. в спектрах растворов трихлорида сурьмы в метилдифторборинате связано, по-видимому, с протеканием процесса обмена, когда в роли комплексообразователя выступает более сильный, чем трихлорид сурьмы, акцептор BF_2Cl .



В спектрах ПМР растворов метилдифторборината в нитробензоле и нитротолуолах имеются две группы сигналов, характерных для протонов

ТАБЛИЦА 2

Спектры ПМР растворов метилдифторборината в метаноле, нитробензоле, *o*- и *m*-нитротолуоле и растворов трихлорида сурьмы в $BF_2(OCH_3)$ (2, м. д., относительно ТМС)

Система		Мольное соотношение основания к кислоте	Химические сдвиги протонов, м. д.	
кислота	основание		кислота	основание
$SbCl_3$	$BF_2(OCH_3)$	5 : 1	—	3.59, 8.48
$BF_2(OCH_3)$	CH_3OH	1 : 1	3.33	3.33, 10.66
$BF_2(OCH_3)$	$C_6H_5NO_2$	1 : 1	3.43, 3.68	7.23, 7.69
$BF_2(OCH_3)$	$C_6H_5NO_2$	—	—	6.98, 7.12
$BF_2(OCH_3)$	<i>o</i> - $C_6H_4(CH_3)NO_2$	1 : 1	3.39, 3.63	2.16, 6.94, 7.36
$BF_2(OCH_3)$	<i>m</i> - $C_6H_5(CH_3)NO_2$	1 : 1	3.39, 3.66	2.04, 7.03, 7.43

метильных групп борината. Сигналы в области 3.39 и 3.43 м. д. можно отнести к мономерной форме борината $BF_2(OCH_3)$, сигналы при 3.63—3.66 м. д. — к равновесной димерной форме $[BF_2(OCH_3)]_2$ [8]. Поскольку нитросоединения представляют собой слабые основания, они не вызывают разложения метилдифторборината по реакции (1). Здесь происходит частичная диссоциация (8—9 %, судя по интенсивности пиков) димерной формы борината на мономерную. Этот процесс связан со слабым взаимодействием метилдифторборината с молекулами нитробензола. Следствием этого является небольшое смещение сигналов протонов нитробензола (и его производных) на 0.25 м. д. в сторону слабого поля против 6.98 м. д. у чистого нитробензола. Такое смещение сигналов указывает на появление форм, содержащих более подвижный протон по сравнению с исходными веществами, что согласуется с результатами исследования тангенсов углов диэлектрических потерь, указывающими на образование электропроводящих соединений.

Появление протонов в случае взаимодействия с метанолом связано с проникновением в координационную сферу бора ионов CH_3O^- , образующихся в результате аутоионизации метанола. Связывание анионов CH_3O^- боринатом приводит к повышению концентрации протонов в неводном растворе. Очевидно, что связывание анионов $C_6H_4NO_2^-$, образующихся при аутоионизации нитробензола и его производных [9], метилдифторборинатом также будет повышать концентрацию ионов водорода в растворе. Таким образом, наиболее вероятным механизмом электропроводности в таких растворах должен быть эстафетный механизм, вызванный появлением свободных протонов. Образование каких-либо катионных форм в силу изложенного представляется маловероятным.

Для подтверждения этого вывода нами исследованы процессы электромиграции в системах, образованных метилдифторборинатом в метаноле,

нитробензоле, *o*-нитротолуоле и *m*-нитротолуоле по методике, разработанной в прежних работах [1-3, 5]. Как показано ранее, исследование зависимости величины $y = n'/n - n_0'/n_0$ от $x_0 = n_0'/n_0$ (n' и n — число молей лиганда и комплексообразователя соответственно в объеме v после прохождения S Фарадеев электричества, n_0' и n_0 — те же величины до электролиза) позволяет находить состав образующихся здесь ионов. С другой стороны, если электропроводность вызвана эстафетным механизмом, величина y должна быть равна нулю во всей исследованной области концентраций, поскольку электромиграционный перенос при этом отсутствует [3].

ТАБЛИЦА 3
Электромиграция метилдифторборината в метаноле, нитробензоле, *o*- и *m*-нитротолуоле (для анолита)

Метанол		Нитробензол		m-Нитротолуол		o-Нитротолуол	
x_0	y	x_0	y	x_0	y	x_0	y
1.027	0.084	1.275	-0.026	1.056	0.001	1.714	-0.038
1.042	0.001	1.419	0.003	1.460	-0.008	1.879	-0.016
1.458	0.033	1.830	0.022	1.988	-0.003	1.991	0.040
2.028	-0.069	2.036	-0.020	2.534	-0.006	2.619	-0.027
2.745	0.092	2.188	-0.010	3.017	-0.017	2.808	-0.001
3.040	-0.073	2.549	-0.027			3.189	0.028
		2.872	0.026				

Результаты исследования электромиграции представлены в табл. 3, откуда следует, что зависимость $y = ax_0 + b$ может быть представлена уравнениями (4—7) для растворов метилдифторборината в метаноле, нитробензоле, *o*-нитротолуоле и *m*-нитротолуоле соответственно:

$$y = -0.016x_0 + 0.029, \quad (4)$$

$$y = -0.027x_0 + 0.055, \quad (5)$$

$$y = -0.007x_0 + 0.007, \quad (6)$$

$$y = 0.019x_0 - 0.048. \quad (7)$$

Если отвлечься от некоторых отклонений, величины a и b практически во всех случаях равны нулю. Последнее означает, что в рассматриваемых растворах электропроводность вызвана эстафетным механизмом, что хорошо согласуется со всем изложенным. Таким образом, единственной катионной формой в рассматриваемых растворах метилдифторборината являются ионы водорода. Метилдифторборинат образует анионные формы вида $[\text{BF}_2\text{OCH}_2\text{R}]^-$, где R^- представляет собой анион, образующийся при аутоионизации растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали товарные, тщательно осушенные растворители. Метилдифторборинат синтезировали по методике [10]. Измерения тангенсов углов диэлектрических потерь проводили на измерителе добротности Е4-4 в ячейке с коаксиальными цилиндрами из платины по методике [11]. Спектры ПМР записывали на приборе Tesla BS-487C (внутренний стандарт — ГМДС). Методика электромиграционных исследований приведена в работах [1-3].

Очистку трифторида сурьмы проводили путем фракционной перегонки. Содержание метилдифторборината находили по методу [12].

Выводы

1. Боринаты функционируют как слабые льюисовские кислоты и основания и обладают амфотерными свойствами.

2. С кислородсодержащими растворителями протогенного и непротогенного типов боринаты взаимодействуют с образованием исключительно анионных комплексов, что приводит к повышению концентрации ионов водорода, образующихся при аутоионизации растворителя.

Список литературы

- [1] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2651—2655.
- [2] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю., Ведмедская А. И., Куропатова А. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1985. Т. 28. Вып. 10. С. 17—20.
- [3] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 2. С. 442—449.
- [4] Fridel—Crafts and Related Reactions / Ed. Olah. New York: London: Intersci. Publ., 1963. Vol. 1. 1017 p.
- [5] Лысенко Ю. А., Невежера И. В. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2415—2419.
- [6] Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия. 1966. 317 с.
- [7] Марченко В. И. // Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1974. 20 с.
- [8] Lappert M. F. // J. Chem. Soc. 1955. P. 784—787.
- [9] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 221 с.
- [10] McCusker P. Q., Kilzer S. M. // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. N 2. P. 372—375.
- [11] Лысенко Ю. А., Марченко В. И., Хозлова Л. И., Плетнев А. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. Вып. 2. С. 117—180.
- [12] Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. М.: ИЛ. 1955. 288 с.

Донецкий
политехнический институт

Поступило в Редакцию
16 февраля 1988 г.