

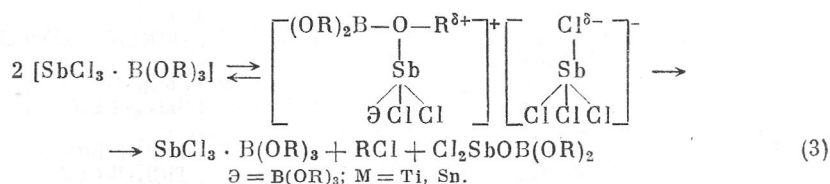
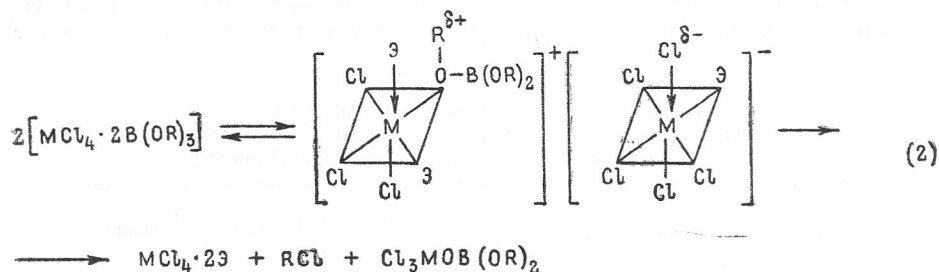
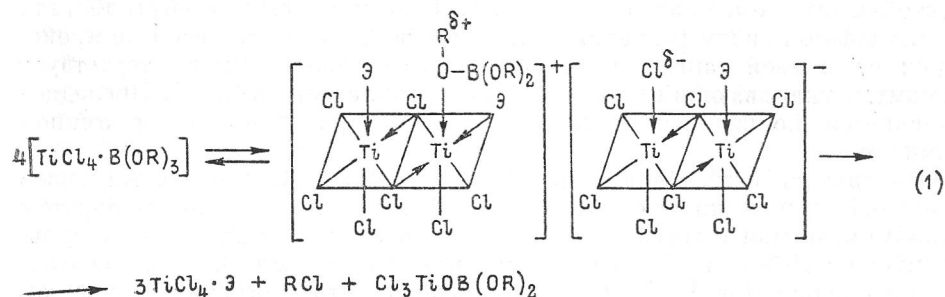
РОЛЬ ИОННЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСОВ ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С ЛЬЮИСОВСКИМИ КИСЛОТАМИ В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРАТОВ

Ю. А. Лысенко, И. В. Невечера, С. П. Придатыко, Е. А. Трошина

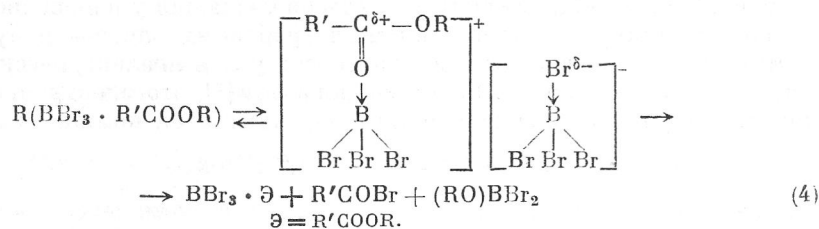
Сложные эфиры борной кислоты часто применяются в органическом синтезе как алкилирующие агенты [1]. Как показано ранее [2], в сочетании с катализаторами процессов типа Фриделя—Крафтса (галогенидами элементов III—V групп) они образуют донорно-акцепторные комплексы состава $Mnlg_x \cdot k_0 \text{Э}$, генерирующие ионы $[Mnlg_{x-z} (k_0+z) \text{Э}]^{z+}$, $[Mnlg_{x+z} \times (k_0-z) \text{Э}]^{z-}$. Предстояло выяснить роль таких ионных форм в разложении эфиров борной кислоты.

Бораты могут проявлять как донорную, так и акцепторную функцию, поскольку наряду с атомами кислорода, играющими роль донора, содержат атом бора, имеющий свободную $2p_z$ -орбиталь. Акцепторная активность атома бора определяется, с одной стороны, индукционным эффектом атомов, связанных с ним, и, с другой стороны, противоположным по действию электронодонорным эффектом π -связывания. В первом приближении индукционный эффект растет в ряду $B(OR)_3$, BI_3 , BBr_3 , BCl_3 , BF_3 симбатно росту констант Тафта (в скобках указаны их значения): OSn_3 (1.45), I (2.36), Br (2.8), Cl (2.9), F (3.4). Донорный эффект, уменьшающий акцепторные свойства бора, увеличивается в ряду $B(OR)_3$, BCl_3 , BF_3 симбатно росту интегралов π -перекрытия (0.189, 0.206, 0.34) [3]. Из сравнения BF_3 и $B(OR)_3$ следует, что переход от фтора к метоксилу связан с уменьшением σ^* -константы приблизительно в 2 раза. С другой стороны, при наблюдаемом уменьшении интеграла перекрытия π -донорный эффект также уменьшается. Однако при взаимодействии боратов с льюисовскими кислотами через донорные атомы кислорода электронная ситуация существенно изменится. Это приведет к повышению индукционного эффекта у группы $Mnlg_x \leftarrow OSn_3$ и нарушению со стороны кислорода π -донорного эффекта в сторону бора вследствие акцептирования кислорода атомом металла галогенида. При этом устойчивость комплексов $Mnlg_x \cdot B(OR)_3$ к разложению будет соответствовать прочности эфиратов, образуемых эфирами алифатических кислот и трибромидом бора, где донорный эффект также элиминируется. Согласно литературным данным [4], уменьшение индукционного эффекта при переходе от галогена к радикалам OR, напротив, снижает акцепторные свойства. Таким образом, в эфирах борной кислоты возможно понижение акцепторных свойств атома бора.

Очевидно, что переход эфиратов в ионные формы дополнительно усиливает лабильность связи в молекулах лигандов. Это дает основание считать, что в ионных парах, образующихся при диссоциации эфиратов [2], могут протекать процессы (1—3).



Здесь электрофильный радикал R атакует атомы галогена, нуклеофильность которых в ионах повышается. При усилении акцепторных свойств (например, при переходе к хлоридам и бромидам бора) становится возможной атака электрофильного карбонильного атома углерода нуклеофильными атомами галогена с образованием галогенацилов [1].



Очевидно, что в общем случае реакции (1—4) могут протекать параллельно.

Для подтверждения изложенного мы провели исследования кислотно-основной функции боратов и термолит соединений, образованных галогенидами олова, титана и сурьмы с трипропилборатом и трибутилборатом. Нами исследовано взаимодействие боратов с льюисовскими кислотами и основаниями методом измерений тангенсов углов диэлектрических потерь (в бензольных растворах), высокая чувствительность которого хорошо известна [5].

Как следует из полученных данных (табл. 1), бораты проявляют очень слабые акцепторные свойства по отношению к аминам (диэтиламин) и амидам (диметилформамид). В случае системы диэтиламин—трибутилборат (молярная доля бензола 0.95) на кривых тангенсов углов диэлектрических потерь имеется лишь слабовыраженный плоский максимум в области 0.45—0.55 молярных долей диэтиламина, указывающий на образование

неустойчивого комплекса состава 1 : 1. Взаимодействия трибутилбората с диметилформамидом (молярная доля бензола 0.95) практически не происходит: на кривой тангенсов углов диэлектрических потерь отсутствует максимум, указывающий на образование комплексов (табл. 1). Последнее объясняется понижением основных свойств при переходе от аминов к амидам.

Основные свойства боратов выражены сильнее. На кривых тангенсов углов диэлектрических потерь систем, образованных трипропилборатом и трибутилборатом с тетрахлоридами титана и олова, трихлоридом сурьмы, имеются небольшие, четко выраженные максимумы в области с соотношением компонентов 1 : 1 и 1 : 2. Характерно, что в системах с тетрахлоридом титана в области, где его содержание превышает 0.50 молярных долей, происходит полимеризация с образованием желтого гелеобразного

ТАБЛИЦА 1

Результаты исследования тангенсов углов диэлектрических потерь при 60 кГц тройных систем борат—бензол—основание Льюиса (кислота Льюиса)

Система		Бензол (молярная доля)	Положение максимума (молярная доля основа- ния)	Состав токопроводящих соединений
кислота	основание			
$B(OC_4H_9)_3$	$HN(C_2H_5)_2$	0.95	0.45—0.55	$B(OC_4H_9)_3 \cdot HN(C_2H_5)_2$
$B(OC_4H_9)_3$	$HCON(CH_3)_2$	0.95	а	—
$SbCl_3$	$B(OCH_3)_3$	0.95	0.47—0.49	$SbCl_3 \cdot B(OCH_3)_3$
$SnCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0.95	0.65—0.67	$SnCl_4 \cdot 2 B(OC_4H_9)_3$
$SnBr_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0.95	б	—
$TiCl_4$	$B(OC_3H_7)_3$	0.95	0.65—0.67	$TiCl_4 \cdot 2 B(OC_3H_7)_3$
$TiCl_4$	$B(OC_3H_7)_3$	0.95	0.45—0.50	$TiCl_4 \cdot B(OC_3H_7)_3$
$TiCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0.95	0.60—0.62	$TiCl_4 \cdot 2 B(OC_4H_9)_3$
$TiCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0.95	0.47—0.50	$TiCl_4 \cdot B(OC_4H_9)_3$

Примечание. а) Максимума нет. б) Максимума нет, кривая совпадает с осью абсцисс.

полимера. При ослаблении силы кислоты наблюдается уменьшение электропроводности, которая в случае системы тетрабромид олова—трибутилборат практически отсутствует (кривые тангенсов углов диэлектрических потерь совпадают с осью абсцисс). Ранее мы показали^[2], что электропроводность таких растворов вызвана ионизацией образующихся комплексов (5).



Очевидно, что реакция образования ионов из комплексов борной кислоты должна быть чувствительной к стерическим эффектам, поскольку строение боратов, имеющих структуру с точечной группой C_{3v} , определяет сильные стерические затруднения из-за конформерных форм, возникающих в координационной сфере ионов в результате вращения молекул эфира вокруг связи М—О. Увеличение размеров галогена при переходе от хлорида к бромиду должно существенно элиминировать процесс ионизации. Это означает, что в случае комплексов, образованных тетрабромидом олова, генерация ионов маловероятна. Действительно, электропроводность растворов тщательно обезвоженного многократной перегонкой тетрабромидом олова в трибутилборате практически равна нулю, что и объясняет характер и положение кривых тангенсов углов диэлектрических потерь для этой системы (табл. 1). На отсутствие существенных нарушений электронной ситуации указывает характер спектров ПМР растворов тетрабромидом олова (табл. 2): положение сигналов α -протонов эфиров борной кислоты практически совпадает с их положением в спектрах чистых эфиров.

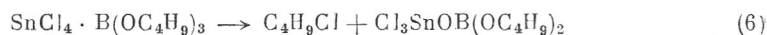
Как было показано ранее [2], процессы разложения в растворах льюисовских кислот в боратах при комнатной температуре протекают незначительно. Данные спектроскопии ПМР (табл. 2) хорошо согласуются с этими выводами. Характерной особенностью спектров ПМР является отсутствие каких-либо сигналов, указывающих на образование карбониевых ионов. Кислотную функцию эфиры борной кислоты практически не проявляют, поскольку положение всех сигналов протонов эфиров в спектрах растворов в диэтилаmine и диметилформамиде почти такое же, как у исходных компонентов.

Взаимодействие с льюисовскими кислотами существенно зависит от силы льюисовской кислоты, переход от тетрабромидо олова к тетрахло-риду существенно изменяет спектр. Здесь наряду с сигналами метильных

ТАБЛИЦА 2
Спектры ПМР растворов $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$,
 SbCl_3 , SnBr_4 , SnCl_4 , TiCl_4 в трибутилборате (δ , м. д.,
относительно ТМС)

Система		Мольное отношение оснований к кислоте	Химические сдвиги протонов эфира, δ , м. д.			Новые сигналы, δ , м. д.
кислота	основание		$\alpha\text{-CH}_2$	βCH_2	CH_2	
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 : 1	3.68	4.38	0.86	—
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1 : 1	3.68	4.39	0.86	—
SbCl_3	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	5 : 1	3.91	4.49	0.93	—
TiCl_4	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	2 : 1	3.43	4.46	0.89	4.09
SnBr_4	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	2 : 1	3.68	4.39	0.88	—
SnCl_4	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	2 : 1	3.27	4.31	0.73	3.73
—	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	∞	3.68	4.39	0.86	—

групп эфира появляется группа новых сигналов при 3.73 м. д. Исходя из положения этих сигналов (на основании данных работы [6]) можно считать, что в растворе появляются сигналы хлористого бутила и продукта $\text{Cl}_3\text{SnOB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, образующегося по реакции (6).



Переход к еще более сильной кислоте должен способствовать протеканию реакции (2). Действительно, в спектрах ПМР растворов тетрахло-рида титана в трибутилборате появляется широкая полоса интенсивных сигналов с максимумом при 4.09 м. д. Отнесение этих полос с учетом данных [6] указывает на протекание реакции (2). Показательно, что разложение эфиров, усиливающееся с ростом активности льюисовских кислот, протекает только в растворах с заметной электропроводностью. Даже в случае наиболее слабой льюисовской кислоты — трихло-рида сурьмы [7], растворы которой проводят ток [2], смещение сигналов в спектрах ПМР (табл. 2) указывает на значительное перераспределение электронов в комплексах. Эти данные позволяют считать, что процесс разложения связан с образованием ионных форм комплексов [реакция (5)], катионные формы которых играют роль интермедиатов в реакциях (1—3).

Участие указанных ионных форм в процессах разложения следует из того, что при использовании недостаточно обезвоженного тетрабромидо олова растворы показывают высокую электропроводность порядка 10^{-5} — 10^{-4} $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ и здесь происходят электромиграционные процессы. В спектрах ПМР таких растворов наблюдаются сигналы в области 6.74 м. д., величина химического сдвига которых позволяет предполагать образование соединений типа $\text{H}[\text{SnBr}_4\text{OH}]$ в результате гидролиза.

Наличие двух параллельных процессов — генерации ионов и разложения комплексов — нарушит процессы сольватации ионов, поскольку в этом случае ионы не будут сохранять строение исходного ассоциирован-

ного комплекса-генератора. Это приведет к нарушению равномерности сольватации ионов. Как показано в работе [2], разложение комплексов, образованных тетрахлоридами титана в трипропилборате, протекает настолько медленно, что это не мешает генерации ионов. Однако переход к трибутилборату связан с усилением этого процесса, вследствие чего равномерность сольватации ионов будет нарушена. Для проверки этого вывода нами исследована электромиграция растворов тетрахлорида титана в трибутилборате. Эти данные могут быть представлены следующим уравнением:

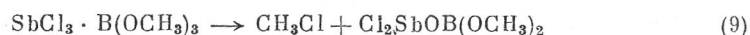
$$y' = 1.12x_0 - 1.00; \quad r = 0.86. \quad (7)$$

Здесь $y' = n'/n - n'_0/n_0$, $x_0 = n'_0/n_0$, где n' и n — числа молей лиганда и комплексообразователя в объеме v после прохождения через раствор sF единиц электричества; n'_0 и n_0 — те же величины до электролиза. Величина коэффициента корреляции ($r = 0.86$) исключает существование линейной связи между y' и x_0 в выражении (7). Как показано ранее [8, 9], это означает отсутствие равномерной сольватации, что имеет место, когда параллельно генерации ионов протекает какой-либо побочный процесс [9].

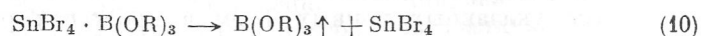
Результаты термогравиметрических исследований процессов разложения эфиров, образованных боратами и льюисовскими кислотами, подтверждают изложенное. Низкая устойчивость комплексов (особенно с трибромидом бора) не позволяла проводить их выделение из растворов, поэтому термогравиметрическому исследованию подвергали смеси состава 1 : 1 и 1 : 2, соответствующие образующимся в системах соединениям. Во всех случаях интенсивное разложение эфиров, образованных боратами и галогенидами металлов состава 1 : 1 и 1 : 2, начинается при температурах, значительно превышающих комнатную (при 70 °C и выше). В этих условиях они находятся в жидком состоянии. Таким образом, разложение начинается после перехода в жидкое состояние или в момент такого перехода при повышении температуры. В случае тетрахлоридов титана и олова первая стадия термолитического разложения комплексов 1 : 1 может быть представлена следующей схемой (табл. 3):



Первая стадия разложения соединений состава 1 : 2 выражается аналогично. При уменьшении силы льюисовской кислоты (переход к трихлориду сурьмы, табл. 3) разложению предшествует конгруэнтное плавление, причем процесс, как и в предыдущих случаях, связан с отщеплением галогеналкилов.



Расшифровка дериватограмм показывает, что дальнейший термолитический процесс во всех случаях сводится к разложению соединений $Cl_3MOB(OR)_2$ ($M = Ti, Sn$) и $Cl_2SbOB(OCH_3)_2$ с образованием соответственно $3 TiO_2 \cdot 2 B_2O_3$, SnB_4O_8 , $Sb_2O_3 \cdot B_2O_3$. Однако при переходе к непроводящим комплексам тетрабромид олова с трибутилборатом картина термолитического разложения резко изменяется: никакого расщепления молекул эфиров не происходит и реакция идет с разложением комплексов на исходные компоненты.



Таким образом, разложение комплексов связано с образованием ионных форм в растворах, что подтверждает сделанный выше вывод о доминирующей роли их ионных форм в реакции термолитического разложения.

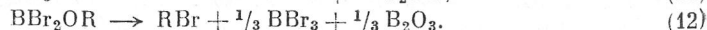
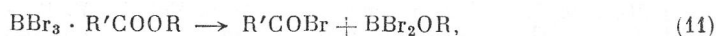
В полном согласии с развитыми выше соображениями находятся данные исследования термолитического разложения эфиров, образованных трибромидом бора. В отличие от эфиров трифторида бора, большинство которых устойчиво и перегоняется без разложения [10], комплексы трибромид бора с эфирами карбоновых кислот и их галогенопроизводными, а также с нитробензолом

ТАБЛИЦА 3

Первая стадия разложения комплексов кислот Льюиса с эфирами борной кислоты и комплексов трибромидов бора со сложными эфирами карбоновых кислот и нитробензолом

Комплекс	Температура эндотермических эффектов, °С	Убыль массы, мас%		Основной компонент продуктов разложения
		найлено	вычислено	
✓ $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{B}(\text{OCH}_3)_3$	65	11.58	9.88	$\text{Cl}_2\text{SbOB}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{B}(\text{OCH}_3)_3$
✓ $\text{SnBr}_4 \cdot \text{B}(\text{OCH}_3)_3$	110	15.24	19.16	SnBr_4
$\text{SnBr}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{OCH}_3)_3$	90	30.44	32.16	SnBr_4
$\text{SnBr}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	210	31.88	34.43	SnBr_4
$\text{SnBr}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	210	25.42	25.61	$\text{SnBr}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$
✓ $\text{SnCl}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	120	16.53	18.87	$\text{Cl}_3\text{SnOB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	100	13.24	12.84	$\text{Cl}_3\text{SnOB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$
✓ $\text{TiCl}_4 \cdot \text{B}(\text{OCH}_3)_3$	140	31.58	34.38	$\text{Cl}_2\text{Ti} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{BOCH}_3$
✓ $\text{TiCl}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	60	21.50	23.25	$\text{Cl}_3\text{TiOB}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	80	10.33	13.88	$\text{Cl}_3\text{TiOB}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	85	17.15	22.05	$\text{Cl}_3\text{TiOB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	120	14.42	14.24	$\text{Cl}_3\text{TiOB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$
$\text{BBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$	150	29.23	27.61	33.3% ($\text{BBr}_3, \text{B}_2\text{O}_3$), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COBr}$
$\text{BBr}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	120	24.90	29.21	33.3% ($\text{BBr}_3, \text{B}_2\text{O}_3$), ClCH_2COBr
$\text{BBr}_3 \cdot 2 \text{Cl}_2\text{CHCOOCH}_3$	140	41.70	44.38	33.3% ($\text{BBr}_3, \text{B}_2\text{O}_3$), Cl_2CHCOBr
$\text{BBr}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	175	45.19	42.51	25% BBr_3 , $\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$
$\text{BBr}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	145	17.54	20.21	50% BBr_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{BBr}_3 \cdot 2 \text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	190	39.77	36.93	50% BBr_3 , 75% $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

и нитротолуолом плавятся incongruently. Разложение начинается уже при смешивании компонентов и протекает по следующим основным направлениям:



Эти данные совпадают в целом с выводами [1] исследования подобных процессов комплексов с трихлоридом бора. Согласно имеющимся данным [11], эфиры трибромидов бора могут генерировать комплексные ионы, перераспределение электронов внутри которых весьма значительно. Это дает основание предполагать протекание параллельно реакций (11, 12), приводящих к продуктам, наблюдаемым в наших опытах. С другой стороны, показанное нами в работе [12] проникновение молекул бензола (субстрата) в координационную сферу катионов позволяет считать, что реакции алкилирования эфирами борной кислоты происходят, минуя стадию образования карбониевых ионов, с образованием интермедиата в координационной сфере катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР исследуемых растворов записывали на приборе Tesla BS-487C (внутренний стандарт — ГМДС). Электромиграционные исследования проводили по методике, приведенной в работах [7-9].

Для работы использовали тщательно осушенные растворители. Трибромид бора и эфиры борной кислоты синтезировали по методике [13]. Синтезированные продукты очищали многократной фракционной перегонкой.

Измерения тангенсов углов диэлектрических потерь проводили на приборе Измеритель добротности Е4-4 в ячейке с коаксиальными платиновыми цилиндрами по методике [5]. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе типа Паулик, Паулик—Эрдей в атмосфере гелия по стандартной методике [14], скорость изменения температуры составляла 10 град/мин.

Выводы

1. Эфиры борной кислоты проявляют в основном донорную функцию из-за сильного электронодонорного эффекта, оказываемого атомами кислорода по отношению к атому бора; акцепторная функция выражена крайне слабо.

2. Процесс разложения комплексов борной кислоты с катализаторами типа Фриделя—Крафтса происходит только через промежуточную стадию образования ионных пар комплексов без генерации карбониевых ионов, вследствие чего реакции алкилирования эфирами борной кислоты могут проходить, минуя стадию образования карбониевых ионов, с образованием интермедиата реагент—катализатор—субстрат внутри координационной сферы катионов ионных пар.

Список литературы

- [1] Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966. 317 с.
- [2] Лысенко Ю. А., Невечера И. В. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2415—2419.
- [3] Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D., Orloff H. // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. N 12. P. 1248—1267.
- [4] Brown D. G., Drago R. S., Bolles T. F. // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. N 21. P. 5706—5712.
- [5] Марченко В. Н. Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1974. 20 с.
- [6] Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969. Т. 2. 468 с.
- [7] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 2. С. 442—449.
- [8] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2651—2655.
- [9] Лысенко Ю. А., Шевченко А. Ю. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 8. С. 1816—1821.
- [10] Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. М.: ИЛ, 1955. 288 с.
- [11] Malcolm C. H. // Anal. chim. acta. 1956. Vol. 15. P. 187—192.
- [12] Лысенко Ю. А., Трошина Е. А., Хозлова Л. И., Куропатова А. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1980. Т. 23. Вып. 12. С. 1502—1506.
- [13] Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 3. С. 868.
- [14] Калинин А. А. Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. Киев, 1973. 27 с.

Донецкий
политехнический институт

Поступило в Редакцию
30 июня 1988 г.