

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ПРИДАТЬКО СВІТЛАНА ПАВЛІВНА

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ І МОЖЛИВОСТІ ТОНКОГО РЕГУЛЮВАННЯ  
КИСЛОТНО-КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АДДУКТІВ  
ТРИБРОМІДУ БОРУ В НЕВОДНИХ КИСНЕВІСНИХ РОЗЧИННИКАХ

02.00.01 - Неорганічна хімія

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 1993 р.



00753695 (Z)

Дисертація в рукописом

Робота виконана в Дніпропетровському державному технічному університеті.

Научний керівник

доктор хімічних наук,  
професор Лисенко В.О.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,  
професор Плахотнік В.М.

кандидат хімічних наук,  
ст.н.с. Мороз Я.А.

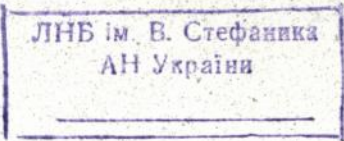
Провідна установа

Дніпропетровський  
державний університет

Захист дисертації відбудеться "3" лютого 1994 р. в  
13 годин на засіданні Спеціалізованої Ради К 03.05.01  
Дніпропетровського державного хіміко-технологічного університету,  
320005, Дніпропетровськ, 5, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Дніпропетровського державного хіміко-технологічного університету.

Автореферат розісланий "3" листопада 1994 р.



Вчений секретар  
спеціалізованої Ради

К 03.05.01

канд.тех.наук, доцент

М.П.Сухий

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Галогеніди елементів III-V груп періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва є сполуками, які використовуються в багатьох областях хімії і широко застосовуються в промисловості. Деякі з них, наприклад, галогеніди бору та їх комплекси є найважливішими каталізаторами органічного синтезу. Серед них необхідно виділити комплекси трифториду бору, які добре відомі як каталізатори процесів алкілювання і полімеризації. Іонні форми, утворені трифторидом бору, і механізми їх дії відомі досить добре, а комплексні сполуки триброміду бору, які також можна використовувати як каталізатори, вивчені недостатньо. Найбільш характерно це для кисневісних комплексів триброміду бору, інформація про властивості яких у літературі практично відсутня. В літературі також немає свідчень про кількісну оцінку сили триброміду бору як Льюїсівської кислоти, не встановлено її місцезнаходження в рядах активності апротонних кислот, пропонуєаних різними авторами.

Таким чином, актуальність цього дослідження визначається тим, що дані про стійкість і властивості координаційних сполук триброміду бору з кисневісними розчинниками-лігандами, а також кількісна оцінка сили триброміду бору як Льюїсівської кислоти і можливості використання його кисневісних комплексів в ролі каталізаторів відсутні.

Мета роботи. Метою дисертаційної роботи є дослідження процесів іонізації комплексних сполук триброміду бору, які протікають в кисневісних розчинниках-лігандах, виявленні можливості тонкого регулювання кислотно-каталітичної активності галогенідів в процесах окислення-відновлення і алкілювання.

Для виконання поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- синтезувати і встановити стійкість кисневісних ЕДА-комплексів триброміду бору;
- дати кількісну оцінку триброміду бору як кислоти Льюїса і визначити його положення в ряду активності апротонних кислот;
- розробити метод одержання комплексів триброміду бору з кисневісними розчинниками-лігандами;
- дослідити каталітичну активність кисневісних комплексів триброміду бору і змішаних галогенідів елементів III-V груп.

Наукова новизна. Вперше на основі фізико-хімічних досліджень (ЯМР, ЕПР, ДТА) встановлено, що кисневмісні комплекси триброміду бору є стійкими сполуками лише при низьких температурах і розкладаються по іонному механізму з утворенням бромистих ацилів. За даними кінетичних досліджень розраховано значення констант Тафта для катіонної і аніонної форми триброміду бору. В середовищі диетилевого ефіру синтезовано змішані галогеніди бору і показано, що аніонний склад галогеніду впливає на його окисно-відновні властивості, і дає змогу регулювати активність каталізатора.

Практичне значення досліджень. Одержані в роботі дані дають можливість рекомендувати для використання в ролі каталізаторів процесів окислення-відновлення, алкілювання та полімеризації кисневмісні сполуки триброміду бору та змішаних галогенідів, які мають у своєму складі фтор і бром. Встановлена закономірність виникнення синергічного ефекту, який проявляється в результаті заміщення атомів галогенів на менш активні, можуть бути використані для тонкого регулювання каталітичної активності вказаних сполук.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Електронна ситуація, яка виникає у внутрішній координаційній сфері комплексних іонів галогенідів бору. Вплив  $\pi$ -дативного ефекту на акцепторні властивості бору в молекулах галогенідів.

2. Механізм сольволізу комплексних сполук, утворених трибромідом бору з кисневмісними розчинниками-лігандами.

3. Оцінка сили триброміду бору як львівської кислоти на основі  $\sigma^*$ -констант Тафта.

4. Синергічний ефект, який виникає в результаті зміни аніонної складової галогенідів бору.

5. Можливість регулювання окисно-відновних і каталітичних властивостей галогенідів бору і титану.

Апробація роботи і публікації.

Основні результати роботи викладені і обговорені на ХП Українській конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1989), П Всесоюзній конференції "Хімія і використання неводних розчинів" (Харків, 1989), IV Всесоюзній нараді "Проблеми сольватації і комплексоутворення у розчинах" (Івано-Франківськ, 1989), I Всесоюзній конференції "Рідиннофазні матеріали" (Івано-Франківськ, 1990), науково-технічній конференції за закінченими науково-дослідними

працями (Донецьк, 1991). XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992). Надруковано чотири статті і тези шести доповідей, представлених на Всесоюзних і республіканських конференціях.

#### Об'єм і структура дисертації.

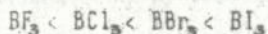
Робота складається з вступу, огляду літератури, експериментальних частин, обговорення результатів дослідження, висновків, списку літератури, який вміщує 131 найменування.

Робота викладена на 110 сторінках машинописного тексту, вміщує 16 малюнків, 11 таблиць.

### ЗМІСТ РОБОТИ

В першому розділі вміщено огляд літератури про властивості і можливості використання галогенідів бору в різних каталітичних процесах. За матеріалами публікацій різних авторів приведено аналіз результатів визначення кислотної і каталітичної активності апротонних кислот. На основі співставлення властивостей галогенідів бору показана доцільність вивчення властивостей триброміду бору як кислоти Льюїса. Так, трифторид бору - галогенід, утворений найактивнішим з галогенів в льюїсівській кислоті середньої сили. З класичних поглядів трифторид бору повинен бути більш активною кислотою в порівнянні з трибромідом бору, так як утворений активнішим галогеном. Цю уважну аномалію автори деяких робіт намагаються пояснити відмінністю у величинах енергій перебудови молекул, наприклад, в процесах комплексоутворення. Але такий підхід до цього питання не вирішує проблеми, оскільки теоретичні обґрунтування одержаних результатів стикаються з низкою труднощів. Левно, рішення цієї проблеми криється в будові молекул, зокрема в перебиванні  $p_z$ -орбіталей бору і галогену. Причиною зниження акцепторних властивостей бору є утворення зв'язків дативного типу між  $2p_z$ -орбітальною бору і  $2p_z$ -орбітальною фтору. У випадку трихлориду бору з вільною  $2p_z$ -орбітальною бору взаємодіє  $3p_z$ -орбіталь хлору, а у випадку утворення триброміду бору між собою контактують  $2p_z$ -орбіталь бору і  $4p_z$ -орбіталь бромю. Зменшення інтегралів перекривання викликає значне підвищення акцепторних властивостей триброміду бору. Отже, при пояс-

ненні зміни кислотної активності галогенідів бору в ряду



необхідно враховувати не лише значення величин енергій перебудови молекул при комплексоутворенні, але й елімінування  $\pi$ -давативного ефекту  $p_\pi$ -електронів атомів бору і галогену. В цьому розділі також показано, що в літературі практично відсутня інформація про стан і властивості кисневмісних комплексів триброміду бору, обговорюється особливе положення  $\text{BBr}_3$  в ряду активності львівських кислот, можливість регулювання кислотно-каталітичних властивостей шляхом синтезу змішаних галогенідів, які містять у собі фтор і бром.

Другий розділ вміщує викладення методик експериментальних досліджень: опис синтезів триброміду бору, його комплексів з кисневмісними розчинниками, кисневмісних комплексів змішаних галогенідів бору, методики очищення галогенідів, які були використані в роботі, техніка проведення експерименту. Інфрачервоні спектри розглянутих в роботі розчинів в інтервалі 400 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  записані на приладі "Specord - 75IR" методом роздавленої краплі. Спектри протонного магнітного резонансу записані на приладі "Tesla BS487 C". Дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу виконані на приладі "PE 1306". Спектри ядерного магнітного резонансу ( $^1\text{H}$  в) записано на приладі "Varian XL - 100". Аналіз та ідентифікацій ароматичних вуглеводнів і продуктів алкілування виконували методом газорідинної хроматографії на хроматографі "Цвет - 100" з детектором теплопровідності. Термографічні дослідження проводили на дериватсграфі системи "Паулік, Паулік Ердей" в атмосфері сухого азоту. Ідентифікація кристалічних речовин, які одержані в результаті відновлення вищих оксидів, виконана на рентгенівському дифрактометрі "ДРОН - УМД-1".

Обробка даних кінетичних експериментів виконана на ЕОМ "Електроніка - 0585".

Третій розділ присвячується вивченню комплексоутворення і стійкості кисневмісних комплексів триброміду бору. З цієї мети синтезовано комплексні сполуки триброміду бору з диетиловим ефіром, ацетоном, метанолом, етилкапроном, ізопропіловим ефіром нітробензолом, диоксаном, тетрагідрофураном. Комплексні сполуки складу  $\text{BBr}_3 \cdot \text{L}$  одержували при безпосередньому злитті компонентів в склянках Ландольта, які заздалегідь були заповнені аргоном.

Процес комплексоутворення протікав там інтенсивно, що при відсутності охолодження утворені комплекси відразу розкладались, тому синтез кисневмісних комплексів триброміду бору проводили при температурі  $-80^{\circ}\text{C}$  (охолодження сумішшю метанолу і вуглекислоти). Всі одержані кисневмісні комплекси стабільні лише в твердому стані при низьких температурах, розклад починається при переході сполук до рідкого стану.

Результати досліджень кисневмісних комплексів триброміду бору методом ПМР показали, що в спектрах практично всіх кисневмісних розчинників присутні сигнали, що відповідають продуктам розкладу, поряд з сигналами нерозкладених розчинників-лігандів (табл. 1). Таким чином, кисневмісні розчинники підлягають лише частковому руйнуванню під дією триброміду бору. Необхідно підкреслити, що в спектрах ПМР відсутні сигнали, які відповідають карбонієвим або аналогічним іонним формам, а також сигнали очікуваних продуктів взаємодії з розчинником, так як в характерній для них області 10-15 м.д. слабкого поля сигнали відсутні.

Результати дослідження спектрів ЕПР кисневмісних розчинів триброміду показали відсутність парамагнітних часток в даних системах. Це виключає наявність радикалів чи іон-радикалів в розчинах, і вказує на іонний механізм дисоціації утворених сполук.

Специфічний характер зниження електропровідності кисневмісних розчинів триброміду бору заперечує її наявність за рахунок утворення продуктів розкладу, адже в цьому випадку спостерігалось б зростання електропровідності в часі. Відсутність в розчинах радикал-іонів або інших часток, взаємодія яких з розчинником може стати причиною появи електропровідних домішок, підтверджує іонний механізм сольволізу аддуктів триброміду бору. Зниження електропровідності тільки на приготовлених розчинів триброміду бору пов'язане також з окисно-відновними процесами, які протікають на електродах.

Термогравиметричні дослідження показали, що майже всі кисневмісні комплекси триброміду бору розкладаються з утворенням галоїдних ацилів, на відміну від комплексів трихлориду бору, які розкладаються з утворенням галоїдних алкілів (табл. 2).

Таблиця 1

Хімічні зсуви (в м.д.) протонних сигналів при 20°С розчинів триброміду бору в кисневмісних розчинниках.

Розчинник	: Мольне від- :ношення роз- :чинника до :до $\text{BBr}_3$	Хімічний зсув, м.д.									
		Сигнали розчинників					Нові сигнали				
		$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_6$	$\delta_7$	$\delta_8$	$\delta_9$	$\delta_{10}$
Ацетон	15	1.76	1.98	2.18	2.42		6.08	7.05			
	50	1.73	1.98	2.18	2.65			7.05			
Диетиловий ефір	5	0.92	1.02	1.20	3.25	3.35	1.38	1.62	3.70	3.80	3.91
	10	0.90	1.00	1.10	3.35	3.35	1.38	1.52	1.63		
Метанол	10	0.82	0.92	1.09	3.53	3.63	9.20				
	15	0.92	1.09	3.53	3.63	3.74	9.20				
Диізопропіловий ефір	5	0.90	1.02	1.18	1.50	1.61	1.99	3.43	3.50	3.63	4.18
	10	0.90	1.16	1.36	1.52	1.63	3.43	3.50	3.63	4.08	4.18
Етилкапронат	5	0.96	1.08	1.20	1.52	2.03	0.82	3.16	3.26	4.0	4.13
	10	0.92	1.06	1.18	1.50	1.00	0.76	3.78	3.88		
Нітробензол	10	6.79	6.90	6.95	7.01	7.13	7.25	7.48	7.61		
	15	6.79	6.88	7.01	7.12	7.31	7.46	7.60			
Диоксан	3	3.20	3.30	3.40			3.81				
	2	3.17	3.42	3.51			3.86	3.94			
Тетрагідрофуран	4	1.55	1.65	3.32	3.42	3.53					
	7	1.50	1.65	3.35	3.40	3.55					

Розклад комплексів триброміду бору зі складними ефірами карбонових кислот і нітробензолом

Комплекс	: Темпер. :		: Убуток маси :		Основний компонент продуктів розкладу
	: ендотер. :		: мас. % :		
	: ефектів :		: експер. : теор. :		
	: t° C :				
$BBr_3 \cdot C_5H_{11}COOC_2H_5$	50	29,23	27,61	33,3%	$(BBr_3, B_2O_3, C_5H_{11}COBr)$
$BBr_3 \cdot ClCH_2COOC_2H_5$	120	24,90	29,21	33,3%	$(BBr_3, B_2O_3, ClCH_2COBr)$
$BBr_3 \cdot 2Cl_2CHCOOC_2H_5$	140	41,70	44,38	33,3%	$(BBr_3, B_2O_3, Cl_2CHCOBr)$
$BBr_3 \cdot Cl_3CCOOC_2H_5$	175	45,19	42,51	25,0%	$(BBr_3, Cl_3CCOOC_2H_5)$
$BBr_3 \cdot 3C_6H_5NO_2$	145	17,54	20,21	50,0%	$(BBr_3, C_6H_5NO_2)$
$BBr_3 \cdot 2CH_3C_6H_4NO_2$	190	39,77	36,93	75%	$(BBr_3, o-CH_3C_6H_4NO_2)$

В четвертому розділі розглядається можливість синтезу змішаних галогенідів бору, які вміщують фтор і бром. Висока "агресивність" триброміду бору по відношенню до кисневмісних розчинників-лігандів потребує пошуку механізмів регулювання його властивостями. Проблема регулювання кислотними властивостями апротонної кислоти вирішується в роботі шляхом синтезу змішаних галогенідів, в яких радіуси атомів галогенів коливаються від радіусу атома фтору до радіусу атома бром (контакт  $2p_z$ -орбітали бору з  $3p_z$  і  $4p_z$  орбіталами хлору і бром відповідно).

Змішані галогеніди бору, які вміщують фтор і бром, вперше були синтезовані при взаємодії диетилефірату трифториду бору з трибромідом алюмінію по реакції рідиннофазного іонного обміну. Зміна

акцепторних властивостей, синтезованих продуктів оцінена на основі величини зміщення сигналу гідроксильного протону 1 - бутанолу в спектрах ПМР відповідних сполук (табл.3).

Таблиця 3

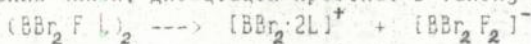
Хімічні зсуви сигналів  $\alpha$  - протонів і протонів гідроксильної групи молекули 1 - бутанолу для розчинів галогенідів елементів III групи

Галогенід	Хімічні зсуви, м. д.			
	$\delta_{OH}$	$\Delta\delta_{OH} = \delta_{OH} - 4,34$	$\delta_{\alpha-CH_2}$	$\frac{\Delta\delta_{\alpha-CH_2}}{\delta_{\alpha-CH_2} - 2,61}$
AlBr <sub>3</sub>	6,14	1,80	2,88	0,27
BF <sub>3</sub>	5,64	1,30	2,77	0,17
BBr <sub>3</sub>	9,20	4,86	3,63	1,02
BFBF <sub>2</sub>	8,66	4,32	3,54	0,93
BF <sub>2</sub> Br	7,56	3,22	3,43	0,82

Дослідження інфрачервоних спектрів продуктів, добутих в результаті взаємодії діетиленфурату трифториду бору з трибромідом алюмінію показують, що у всіх спектрах присутні смуги поглинання в області  $1050 \text{ см}^{-1}$ , що відповідають катіону  $[\text{BBr}_2 \cdot 2\text{L}]^+$ , і відсутні або значно послаблені смуги поглинання при  $760 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають катіону  $[\text{BF}_2 \cdot 2\text{L}]^+$  (табл. 4).

В розчині діетиленового ефіру і змішаного галогеніду складу  $\text{BBr}_2\text{F}$  присутня смуга поглинання при  $1050 \text{ см}^{-1}$  ( $[\text{BBr}_2 \cdot 2\text{L}]^+$ ), а смуга в області валентних коливань аніону  $[\text{BF}_4]^-$  при  $1160 \text{ см}^{-1}$  розширена і зміщена в довгохвильову область, це дає змогу стверджувати, що в розчині присутні змішані аніони складу  $[\text{BBr}_2\text{F}_2]^-$ .

Таким чином, дисоціація протікає в такому напрямку :

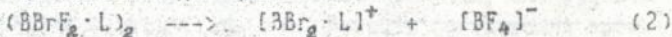


Таблиця 4

Смуги валентних коливань комплексних іонів змішаних галогенідів бору в ІЧ спектрах розчинів диетилофіратів

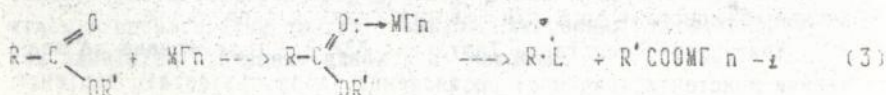
Галогенід	: Іони, що утворюються в розчині		: [BF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ; [BBr <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; [BBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ; [BBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>				
	: катіон	: аніон	: ν <sub>см<sup>-1</sup></sub>	: ν <sub>см<sup>-1</sup></sub>	: ν <sub>см<sup>-1</sup></sub>	: ν <sub>см<sup>-1</sup></sub>	: ν <sub>см<sup>-1</sup></sub>
BF <sub>3</sub>	[BF <sub>2</sub> ·2Э] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	760	1170	-	-	-
BF <sub>2</sub> Br	[BBr <sub>2</sub> ·2Э] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-	1170	1050	-	-
BFBBr <sub>2</sub>	[BBr <sub>2</sub> ·2Э] <sup>+</sup>	[BF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-	-	1050	-	1150
BBr <sub>3</sub>	[BBr <sub>2</sub> ·2Э] <sup>+</sup>	[BBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-	-	1050	580	-

В випадку розчинів галогенідів складу BBrF<sub>2</sub> поряд із значним зниженням інтенсивності поглинання в області валентних коливань іонів при 760 см<sup>-1</sup> чітко фіксується смуга, яка відповідає аніону [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> при 1160 см<sup>-1</sup> і смуга при 1050 см<sup>-1</sup>, характерна для катіону [BBr<sub>2</sub>·2L]<sup>+</sup>. В цьому випадку встановлений склад іонів дозволяє стверджувати, що комплекс дисоціює так:



Перевалне утворення катіону [BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup> в середовищі диетилового ефіру підтверджується теорією ЖМКО Пірсона: більш жорстка кислота буде активніше взаємодіяти з жорстким лугом – диетиловим ефіром.

В п'ятому розділі дана кількісна оцінка сили триброміду бору і змішаних галогенідів як львівських кислот на основі запропонованої (Лисенко В.А.) системи констант Тафта для галогенідів елементів II – V груп елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва, одержаних на основі вивчення швидкості реакції розщеплення ізопропілацетату під дією галогеніду при 20°С:



Молекула галогеніду, яка зв'язана донорно-акцепторним зв'язком з карбонільним киснем, розглядається як третій радикал, індуктующий заряд на донорний центр. Ентропія і ентальпія активації для даних процесів лінійно зв'язані, це дозволяє розглядати реакції сольволізу в присутності різних галогенідів як ізокінетичну реакційну серію. В одержаному на основі експериментальних даних рівнянні :

$$lg \frac{K_{Mn}}{K_0} = \rho^* \sigma^* \quad (4)$$

$K_{Mn}$  і  $K_0$  є відповідно константи швидкості сольволізу комплексу і некоординованого ефіру, які можна вичислити на основі експериментальних даних. Таким чином,  $lg \frac{K_{Mn}}{K_0}$  є константою Тафта галогеніду (табл. 5).

Таблиця 5

Константи швидкості розщеплення ізопропілацетату в присутності галогенідів бору при 20°C

Результати розрахунків, виходячи з кінетичного рівняння першого порядку			
Галогенід - каталізатор:	Константа швидкості реакції, $K \cdot 10^5, c^{-1}$	Коефіцієнт парної кореляції, $r$	Дисперсія адекватності, $S$
$BF_3$	$0.126 \pm 0.002$	0,9897	0,00002
$BF_2Br$	$0.210 \pm 0.002$	0,9883	0,00014
$BFBBr_2$	$1.051 \pm 0.010$	0,8999	0,00025
$BBr_3$	$2.610 \pm 0.003$	0,8887	0,00035

Припускаючи, що константи Тафта для іонів характеризують величину заряду, яку катіони і аніони індукують в молекулі субстрату, що знаходиться в іонній парі, можна віднести знайдені величини  $\sigma^*$ -констант до іонів, що утворюються в розчинах.

Молекулярна константа Тафта для  $BBr_2F$ , розрахована за значенням константи швидкості розщеплення ізопропілацетату дорівнює

Значення  $\sigma^*$ -констант Тафта галогенідів бору

Молекули :		Катиони		Аніони	
Галогенід :	$\sigma_{\text{моля.}}^*$	Склад катіону :	$\sigma_{\text{кат.}}^*$	Склад аніону :	$\sigma_{\text{ан.}}^*$
$\text{BBr}_3$	1,27	$[\text{BBr}_2 \cdot 2\text{L}]^+$	2,468	$[\text{BBr}_4]^-$	- 1,198
$\text{BBr}_2\text{F}$	2,0	$[\text{BBr}_2 \cdot 2\text{L}]^+$	2,468	$[\text{BBr}_2\text{F}_2]^-$	- 0,468
$\text{BBrF}_2$	2,468	$[\text{BBr}_2 \cdot 2\text{L}]^+$	2,468	$[\text{BF}_4]^-$	0
$\text{BF}_3$	1,06	$[\text{BF}_2 \cdot 2\text{L}]^+$	1,06	$[\text{BF}_4]^-$	0

Таким чином, на основі вивчення реакції розщеплення ізопропілацетату показано каталізувучу дію катіону  $[\text{BBr}_2]^{+}$  і інгібірувучу дію аніонів  $[\text{BBr}_2\text{F}_2]^{-}$ ,  $[\text{BBr}_4]^{-}$ , які можна кількісно охарактеризувати константами Тафта.

Висновок про можливість кількісної оцінки активності L-кислот - галогенідів бору, і каталітичну протидію катіонів і аніонів був підтверджений кінетичними даними процесів алкілювання бензолу ізопропілацетатом (табл.7). Реакцію алкілювання проводили в надлишку бензолу при температурі  $75 \pm 0,2^\circ \text{C}$ . Співвідношення компонентів каталізатор - реагент - субстрат в усіх випадках залишалось постійним і складало 1:1:10. Слід відмітити, що величини констант швидкостей реакцій алкілювання в присутності галогенідів фтор-бромного складу не значно відрізняються і мають однаковий порядок. Введення в систему трихлориду сурьми, як співкаталізатора, значно підвищує швидкість реакції. Трихлорид сурьми - слабка L-кислота, отже значне підвищення швидкості реакції можна пояснити лише синергічним ефектом який тут виникає. Отже, в даній роботі показана можливість значного підвищення активності каталізатора  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ , який широко використовується в промисловому синтезі, шляхом "легування" його трибромідом алюмінію з доданням слабкої L-кислоти.

Таблиця 7

Константи швидкості реакції алкілювання  
бензолу ізопропілацетатом в присутності  
галогенідів бору і трихлориду сурьми

Галогенід- каталізатор :	Константа швидкості, $K \cdot 10^5$ с <sup>-1</sup> :	Коефіцієнт парної кореляції :	Дисперсія адекватності :
$\text{BF}_3$	0,108 ± 0,003	0,9501	0,00022
$\text{BBr}_3$	0,769 ± 0,002	0,9861	0,00014
$\text{BBr}_2\text{F}$	0,459 ± 0,003	0,9617	0,00019
$\text{BBrF}_2$	0,965 ± 0,001	0,9885	0,00011
$\text{SbCl}_3$	0,606 ± 0,005	0,9878	0,00012
$\text{SbCl}_3 - \text{BBr}_3$	2,499 ± 0,003	0,9581	0,00020

В цьому розділі розглянуто аспекти використання одержаних результатів роботи, демонструється можливість виявленого синергічного ефекту, який виникає в результаті сумісної присутності двох різних галогенід-іонів. Для підтвердження знайденої закономірності зміни каталітичної активності галогенідів, у випадку утворення їх змішаних комплексів, були вивчені деякі каталітичні реакції, які протікають в присутності тетрахлориду титану. Цей галогенід ми використали не випадково, як і трибромід бору він є сильною льюїсівською кислотою, яка характеризується високим значенням константи Тафта катіону  $[\text{TiCl}_4 \cdot 3\text{L}]^+$  ( $\sigma^* = 1,53$ ). Як і у триброміду бору аніонна складова тетрахлориду титану має негативний заряд ( $[\text{TiCl}_4]^-$   $\sigma^* = -0,83$ ), який свідчить про високу інгібірующу дію аніону  $[\text{TiCl}_4]^-$  в каталітичних процесах.

На відміну від багаточисельних методик відновлення різних нітропродуктів, в яких реакції, як правило, протікають в водних розчинах, в роботі досліджена можливість проведення відновлення нітробензолу в середовищі безводного метанолу.

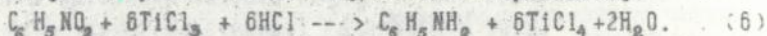
В роботі приведені результати досліджень можливості ство-

рення високоефективної неводної системи з використанням металічного алюмінію, швидкість окислення якого каталізуються комплексами тетраклориду титану. Звичайно відомі труднощі, пов'язані з присутністю оксидної плівки, долається шляхом використання амальгамованого алюмінію. Однак, висока токсичність ртуті і неминуче забруднення нем відходів виробництва, роблять цей метод малопридатним.

Функціям каталізатора в процесі відновлення нітробензолу виконують комплексні іони  $[TiCl_3 \cdot 3L]^+$ , які утворюються в середовищі безводного метанолу. Їх роль зводиться, перш за все, до переносу електронів від металу-відновника (алюмінію) до відновлюваного агента - нітросполуки. Алюміній інтенсивно окислюється іонами  $[TiCl_3 \cdot 3L]^+$ , при цьому утворюється трихлорид титану:



який виступає в ролі сильного відновника нітробензолу:



Каталітичний ефект, визваний добавкою тетраклориду титану в реакційну суміш, пов'язаний з комплексоутворенням і іонізацією комплексів. Характерною особливістю цих процесів є їх протікання в середині координаційної сфери комплексних іонів, що з одного боку, визначає високу швидкість процесу, а з другого - дозволяє використовувати різні методи сповільнення або прискорення процесів, виходячи із знайдених закономірностей.

Результати дослідження синергічного ефекту показали можливість підвищення активності тетраклоридного каталізатора в процесі активації алюмінію (табл.8). На основі одержаних значень констант швидкості реакцій окислення алюмінію ми можемо стверджувати, що значне збільшення швидкості реакції залежить від присутності в системі іншого галогеніду, причому збільшення активності каталізатора визначається аніонним складом галогеніда-активатора.

Синергічний ефект, обумовлений взаємодією L-кислот, які генерують катіонні форми (ефект значного підвищення каталітичної активності каталізатора, що виникає в результаті сумісної присутності в розчині катіонів різного складу) добре відомий. В даній роботі вперше зафіксовано синергічний ефект, що виникає в результаті зміни складу аніону.

Константи швидкості реакції окислення алюмінію  
в безводному метанолі при 20°С

Каталізатор	Константа швидкості : реакції, $K \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	Коефіцієнт : парної кореляції	Дисперсія : адекватності
$\text{TiCl}_4$	7,246	0,9765	0,00041
$\text{TiCl}_4 - \text{SnBr}_2$	29,680	0,9918	0,00021
$\text{TiCl}_4 - \text{SnI}_4$	135,320	0,9860	0,00030

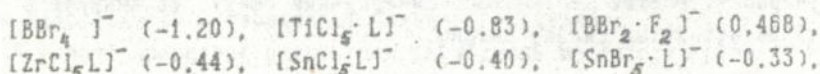
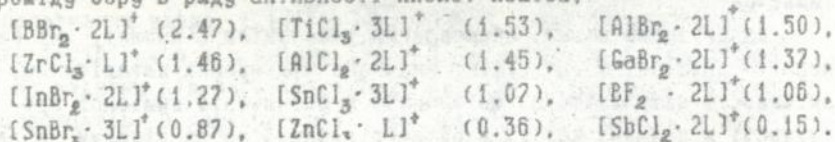
### В И С Н О В К И

1. Синтезовано комплексні сполуки триброміду бору з кисневмісними розчинниками-лігандами і методами ДТА, ЕПР, ЯМР вивчено їх стан в розчинах.

2. На основі результатів ДТА встановлено, що практично всі ЕДА комплекси триброміду бору розкладаються в результаті розщеплюючої дії названого галогеніду на розчинник-ліганд.

3. Дані спектрів ПМР, ЕПР і дослідження електропровідності показали, що всі процеси з участю триброміду бору протікають по іонному механізму з внутрішньомолекулярним перерозподілом електронних густин в молекулах лігандів - кисневмісних розчинників.

4. Кінетичні дослідження реакції розщеплення ізопропілацетату дали можливість вчислити значення констант Тафта, які характеризують кислотно-каталітичні властивості триброміду бору. Визначено місцезнаходження катіонної і аніонної форм триброміду бору в ряду активності кислот Льюїса:



$[\text{InBr}_4\text{L}]^- (-0,20)$ ,  $[\text{GaBr}_4\text{L}]^- (-0,11)$ ,  $[\text{AlBr}_4\text{L}]^- (0)$ ,  
 $[\text{AlCl}_4\text{L}]^- (0)$ ,  $(\text{BF}_4\text{L})^- (0)$ ,  $[\text{ZnCl}_3\text{L}]^- (0)$ ,  $[\text{SbCl}_4\text{L}]^- (0)$ .

5. Показано, що причиною аномальної поведінки триброміду бору в середовищі кисневмісних органічних розчинників (розщеплення дія на ліганд) є елімінування  $\pi$ -дативного ефекту.  $\pi$ -взаємодія досягає максимуму тоді, коли відбувається перекривання  $p_z$ -орбіталей комплексоутворювача і ліганда з однаковим значенням головного квантового числа. При зменшенні інтегралів перекривання дативний ефект елімінується і акцепторні властивості атома бору збільшуються.

6. За розробленою методикою синтезовано комплекси сполуки галогенідів бору складу  $\text{BF}_n\text{Br}_{3-n}$  ( $n = 0 - 2$ ) з кисневмісними лігандами, склад яких встановлено методами ЯМР ( $^{11}\text{B}$ ) і інфрачервоної спектроскопії. Іонізація сполук цього складу протікає з утворенням змішаних аніонів  $[\text{BF}_2\text{Br}_2\text{L}]^-$ , які справляють нівелюючу дію на каталітичні властивості галогенідів бору.

7. На основі вивчення систем складу  $\text{BF}_n\text{Br}_{3-n}\text{L}$  підтверджена можливість регулювання окисно-відновних і каталітичних властивостей галогенідів елементів III - V груп періодичної системи шляхом заміни аніонної складової комплексного галогеніду. Одержана закономірність знайшла застосування в процесах відновлення складних гетероциклічних сполук і вищих оксидів ванадію і молібдену.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. Лисенко Ю.А., Придятько С.П., Невечера И.В. О возможности прогнозирования состава комплексных ионов и их сольватных оболочек в неводных растворах галогенидов элементов III-V групп в кислородсодержащих растворителях // В кн. "IV Всесоюзное совещание " Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах ". Тез. докл. Иваново, 1989, с.316.
2. Лисенко Ю.А., Придятько С.П., Трощина Е.А., Катионные комплексы галогенидов бора и его производных с кислородсодержащими лигандами в неводных средах // В кн.: XII Украинская республиканская конференция по неорганической химии. Тез. докл. Симферополь, 1989, с.252.
3. Лисенко Ю.А., Придятько С.П., Невечера И.В. Дериватографическое исследование разложения комплексов галогенидов элементов

III-Y групп с эфирами борной и алифатических кислот. Донецкий политех. институт. - Донецк, 1989. - Дел. в УкрНИИТИ, 13.02.89, №187.

4. Лысенко Ю.А., Придятько С.П., Невачера И.В., Трошина Е.А., Шевченко А.Ш., Белозерова И.В. Оценка кислотно-основных, окислительных и каталитических свойств галогенидов III-Y групп в кислородсодержащих растворителях константами Тафта // В кн.: II Всесоюзная конференция "Химия и применение неводных растворов". Тез. докл. Харьков, 1989. с.42.
5. Лысенко Ю.А., Придятько С.П., Трошина Е.А. Состояние комплексов триборида бора в кислородсодержащих растворителях при низких температурах. Донецкий политех. институт, 1990. -7с. Дел. в УкрНИИТИ 26.11.90, №1889.
6. Лысенко Ю.А., Невачера И.В., Придятько С.П., Трошина Е.А. Роль ионных форм комплексных эфиров борной кислоты с львиновскими кислотами в реакциях разложения боратов // Журн. общ. химии. -1990. т.60, вып.3.-с.578-584.
7. Лысенко Ю.А., Придятько С.П., Трошина Е.А., Старовойтова И.В. Изучение процессов жидкофазного обмена галогенид-ионами в растворах кислот Льюиса // В кн.: I Всесоюзная конференция "Жидкофазные материалы". Тез. докл. Иваново, 1990, с.11.
8. Лысенко Ю.А., Старовойтова И.В., Придятько С.П., Зеленев О.Г. Исследование возможности извлечения ценных составляющих сложного и трудноперерабатываемого сырья с помощью нетрадиционных приемов и химических реагентов // В кн.: Сборник тезисов докладов научно-технической конференции по заверенным научно-исследовательским работам. Донецк, 1991, с.10.
9. Лысенко Ю.А., Придятько С.П., Трошина Е.А., Шевченко А.Ш. О каталитических свойствах ионных форм некоторых галогенидов элементов III - Y групп в апротонных растворителях. Донецкий политех. институт, 1992, -10с. Дел. в УкрНИИТИ 26.02.92, №229.
10. Придятько С.П., Трошина Е.А., Лысенко Ю.А. Координационные соединения триборида бора и их количественные характеристики на основании констант Тафта // В кн.: XIII Украинская конференция по неорганической химии. Тез. докл. Ужгород, 1992. с.162.

*Сяридай*

Формат 60x84 1/16

Папір офсетний. Друк офсетний. Уж. друк. арк 1

Ум. фєрб. 0т 1. Уч. вид арк. 1

Тираж 100 пр. КГТ. Зам. № 4997. Безкоштовно.

Дніпропетровський державний хіміко-технологічний університет.

459305

AB 29.050

**AB 29.050**