

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

МИСНИК Ірина Василівна

ІОНІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ ДЕЯКИХ ГАЛОГЕНІДІВ ЕЛЕМЕНТІВ ІV-V ГРУП З
ДВОМА АКЦЕПТОРАМИ В МОЛЕКУЛІ В СКЛАДНИХ ЕФІРАХ БОРНОЇ
КИСЛОТИ

02.00.01 - "Неорганічна хімія"

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

ДОНЕЦЬК - 1997



Робота виконана в Донецькому державному
технічному університеті

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,
професор Лисенко Ю.О.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,
професор Паладе Д.М.

кандидат хімічних наук,
доцент Аптекарь М.Д.

Провідна установа: Дніпропетровський державний технічний університет залізничного
транспорту, кафедра хімії.

Захист дисертації відбудеться "25" серпня 1997 року
о 15⁰⁰ годині на засіданні Спеціалізованої Ради К 06.06.02 при Донецькому
державному університеті за адресою: 340055, м. Донецьк, вул. Щорса 17а.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донецького державного університету.

Автореферат розісланий "19" травня 1997 року.

Вчений секретар Спеціалізованої Ради К 06 .06.02

канд.хім.наук, доцент

Т.Т.Гольманова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Складні ефіри борної кислоти $B(OR)_3$, боринати BF_2OR і боронати $BF(OR)_2$ - надзвичайно важливі і маловивчені реагенти, які використовуються для синтезу борорганічних та металоорганічних сполук. Комплексні сполуки $B(OR)_3$ з галогенідами p- і d-елементів (кислотами Льюїса) є важливі каталізatori органічної хімії. Наявність атома бору приводить до появи електроноакцепторних властивостей у таких сполуках поряд з електронодонорними властивостями присутнього в них атома кисню, тому в комплексах, утворених галогенідами p- і d-елементів та боратами, електронну структуру визначають два акцептори: бор та метал акцептуючого галогеніду. Дослідження складу утворених сполук в розчинах галогенідів елементів IV-V груп в боратах, а також в розчинах боринатів в електронодонорних розчинниках, іонних рівноваг, які тут виникають та відповідають за каталітичні властивості таких сполук, визначаються актуальним в зв'язку з тим, що інформація в науковій літературі що до особливостей цих систем відсутня.

Метою роботи є дослідження процесів іонізації комплексних сполук ефірів борної кислоти, виявлення їх каталітичних та інших функцій. Таким чином, були визначені наступні основні завдання дослідження:

-визначення складу сполук в розчинах галогенідів елементів IV, V груп в ефірах борної кислоти;

-знаходження складу іонів та іонних пар в іоногенних розчинах галогенідів елементів IV-V груп в ефірах борної кислоти;

-знаходження положення боратів та боринатів між кислотами Льюїса, які володіють каталітичною активністю;

-дослідження можливості електрофільного заміщення в системах реагент-каталізатор-субстрат, де реагент - ефіри борної кислоти та їх похідні, каталізатор - галогеніди p- і d-елементів, субстрат - ароматичний вуглеводень.

Наукова новизна. На підставі широкого використання фізико-хімічних засобів знайдено склад сполук, які виникають в розчинах галогенідів елементів IV, V груп в ефірах борної кислоти. Використовуючи електроміграційний метод, вперше

знайдено склад комплексних іонів та їх сольватних оболонок, які утворюються в таких розчинах. Вперше проведена кількісна оцінка акцепторної сили метилдіфторборинату. Встановлено побічні процеси розкладу ефірів борної кислоти під дією галогенідів елементів IV, V груп при кімнатних температурах і при нагріву, показана залежність цього розкладу від сили кислоти Льюїса. Знайдено умови протікання реакцій алкилювання ароматичних вуглеводнів ефірами борної кислоти.

Практичне значення роботи. Одержані дані дозволяють вирішити наступне: проводити спрямований вибір каталізаторів типу Фріделя-Крафтса при використанні боратів як алкилюючих агентів; передбачати розумне використання одного з реагентів BF_2OR , $\text{BF}(\text{OR})_2$, $\text{B}(\text{OR})_3$ для різної мети каталізу.

Апробація роботи і публікації. Основні результати роботи викладені і обговорені на VI Всесоюзній нараді по хімії неводних розчинів неорганічних та комплексних сполук (Ростов-на-Дону, 1987), IV Всесоюзній нараді "Проблеми сольватації і комплексоутворення в розчинах" (Іваново, 1989), II Всесоюзній конференції "Хімія і використання неводних розчинів" (Харків, 1989), Українській республіканській конференції по неорганічній хімії (Симферополь, 1989). Надруковано 7 статей (три з них в журналах АН СРСР) і тези 4-х доповідей, представлених на Всесоюзних та Українських конференціях і нарадах.

Всі основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Інтерпретація результатів та їх обговорення проведені автором під керівництвом проф. Лисенко Ю.А.

Об'єм і структура дисертації. Робота складається з вступу, огляду літератури, 4-х експериментальних частин, обговорення результатів експерименту, висновків, списку літератури 137 джерел, додатка.

Об'єм дисертації - 139 с., основний текст - 136 с., малюнків 11, таблиць - 17.

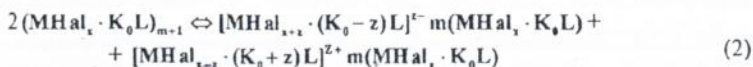
ЗМІСТ РОБОТИ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

Перший розділ присвячен огляду літератури про донорно-акцепторні властивості похідних трифториду бора: ефірів борної кислоти $\text{B}(\text{OR})_3$, боринатів BF_2OR .

боронатів $\text{BF}(\text{OR})_2$. Найбільшу інформацію маємо про першого представника ряду BF_3 , BF_2OR , $\text{BF}(\text{OR})_2$, $\text{B}(\text{OR})_3$, де можна очікувати перехід акцепторних властивостей в донорні. Про ефіри борної кислоти, як лігандів комплексів, інформація в науковій літературі дуже обмежена, які-небудь вказівки про комплексоутворення боринатів і боронатів відсутні. Цим пояснюється практично повна відсутність даних і про іонні форми, які утворені останніми членами згаданого ряду з галогенідами р- і d-елементів і електродонорними розчинниками. Іонізаційні процеси в таких системах відносяться до іоногенного типу і представляють великий інтерес, тому що вони обумовлюють каталітичну активність останніх.

Для визначення складу іонів в розчинах галогенідів елементів IV, V груп в ефірах борної кислоти застосовано електроміграційний метод дослідження змінювання мольного співвідношення компонентів $y = \frac{n'}{n} - \frac{n'_0}{n_0}$ при електролізі розчинів як функції початкового складу $x_0 = \frac{n'_0}{n_0}$ (де n' і n - відповідно числа молей ліганда и комплексоутворювача в об'ємі V після проходження через розчин S Фарадеев електрики, а n'_0 и n_0 - теж саме до електролізу). Для анолізу і католізу змінювання наявності ліганда і комплексоутворювача складає $n' = n'_0 + \Delta n'$ і $n = n_0 + \Delta n$. Тоді залежність $y = f(x_0)$ має вигляд $y = \frac{\Delta n' - nx_0}{n_0 + \Delta n}$ (1). Коли в системі створюється послідовно кілька стійких комплексів (інертна система), які дисоціюють за механізмом координаційного диспропорціонування, наприклад, за схемою:



залежність (1) із заліком електроміграційних струмів має вигляд:

$$y = \frac{x_0 \sum_{i=1}^m \alpha_i (u_i^+ t_i^- - u_i^- t_i^+) + \sum_{i=1}^m \alpha_i (u_i^- t_i^- - u_i^+ t_i^+)}{\frac{n_0}{S} - \sum_{i=1}^m \alpha_i (u_i^+ t_i^- - u_i^- t_i^+)} \quad (3)$$

де u_i , u_i^+ - числа переносу аніонів та катіонів і-го комплексу; t_i^- , t_i^+ - числа молей комплексоутворювача в одному еквіваленті відповідно аніона і катіона і-го

комплекса; τ_i^+ , τ_i^- - числа молей ліганда в одному еквіваленті відповідно аніона і катіона i -го комплексу; α_i - ступінь створювання по Бьеруму i -го комплексу. В області домінування іонізації одного комплексу залежність (3) набуває лінійного характеру: $y' = a^+ x_0 + b^+$, де $a^+ = -\Delta n$, $b^+ = \Delta n'$; $y' = y(\frac{n_0}{S} - a)$; $a^- = \tau^+ u^- - \tau^- u^+$; $b^- = \tau^- u^- - \tau^+ u^+$ (4)

З іншого боку, при генераторі іонів $AB_{\bar{K}}$, ефективний склад комплексу дорівнює $\frac{\tau^+ + \tau^-}{\tau^+ + \tau^-} = \bar{K}$ (5). Коли вилучити із рівнянь (4) числа переносу ($u^+ + u^- = 1$) із заліком (5) маємо невизначене рівняння: $\tau^+ - \bar{K}\tau^- = a^+ \bar{K} + b^+ = \pm 1$ (6), де ± 1 - заряд одного еквівалента аніона і катіона.

За експериментальними даними Δn , $\Delta n'$, K_0 можна визначити ефективний склад сольватованого комплексу в межах лінійної ділянки. Порівнюючи \bar{K} і K_0 згідно критерію рівномірної сольватації іонів $\bar{K} = (\pm 1 - b^+) / a^+$, можна визначити тип сольватації, склад іонів. У випадку $\bar{K} = K_0$, коли іони сольватовані тільки молекулами комплексу-генератора іонів, знаходження складу простіших іонів зводиться до рішення рівняння (6) у цілих числах $\tau^- = \pm 1 + n^-$; $\tau^+ = \pm (\bar{K} - 1) + \bar{K}n^-$ (7). Очевидно, що для простіших іонів із множини позитивних рішень вибирається мінімальне, невизначенність рішення знімається.

В другому розділі наведені методики експериментальних досліджень: методика очищення і характеристика реактивів, які були використані в роботі, техніка проведення експерименту, методика електроміграційних вимірювань. Інфрачервоні спектри розглянутих в роботі розчинів в інтервалі $2500-400 \text{ cm}^{-1}$ записані на приладі "Specord 75UR" методом роздавленої краплі в кюветі із бромістого калію. Спектри ПМР записані на приладі "Tesla BS 487 C" з робочою частотою 200 Мгц. Термографічні дослідження проводили на дериватографі системи "Паулік, Паулік-Ердей" в атмосфері сухого аргону. Аналіз та ідентифікація ароматичних вуглеводнів та продуктів алкилювання виконані методом газожидкісної хроматографії на хроматографі "Цвет-100" з детектором по теплопроводності. Ідентифікацію кристалених речей виконано на рентгенівському дифрактометрі "Дрон-УМ-1".

Підрахунки параметрів кореляційних рівнянь електроміграції виконано на IBM PC XT за розробленою програмою.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ІОНОГЕННИХ КОМПЛЕКСІВ БОРАТІВ $B(OR)_3$, БОРИНАТІВ BF_2OR

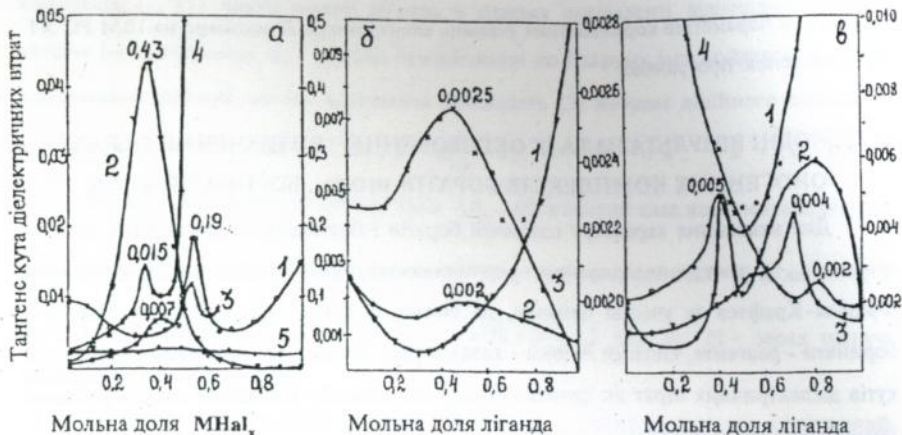
Для в'ясування характеру взаємодії боратів і боринатів з галогенідами р- і d-елементів та електронодонорними розчинниками була прийнята модель реакції Фріделя-Крафтса за участю бензолу, де бензол відіграє роль субстрата, борати і боринати - реагента, кислоти Льюїса - каталізатора. На підставі дослідження тангенсів кутів діелектричних втрат як функції складу для перерізу потрійних систем методом ізомольарних серій показано наступне.

Таблиця 1

Склад сполук ефірів борної кислоти з льюїсовськими кислотами і основами в бензолі

Система		Положення макс. $tg\delta$ (мольна доля донора)	Мольна доля бензолу	Склад струмопровідних сполук
акцептор	донор			
$B(OC_2H_5)_3$	$HN(C_2H_5)_2$	0,45-0,55	0,95	$B(OC_2H_5)_3 \cdot HN(C_2H_5)_2$
$B(OC_2H_5)_3$	$HCON(CH_3)_2$	-	0,95	-
$SbCl_3$	$B(OCH_3)_3$	0,47-0,49	0,95	$SbCl_3 \cdot B(OCH_3)_3$
$SnCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0,65-0,67	0,95	$SnCl_4 \cdot 2B(OC_4H_9)_3$
$SnBr_4$	$B(OC_4H_9)_3$	-	0,95	-
$TiCl_4$	$B(OC_2H_5)_3$	0,65-0,67	0,95	$TiCl_4 \cdot 2B(OC_2H_5)_3$
		0,45-0,50	0,95	$TiCl_4 \cdot B(OC_2H_5)_3$
$TiCl_4$	$B(OC_4H_9)_3$	0,60-0,62	0,95	$TiCl_4 \cdot 2B(OC_4H_9)_3$
		0,47-0,50	0,95	$TiCl_4 \cdot B(OC_4H_9)_3$

Електронодонорні властивості ефірів борної кислоти підтвержуються утворенням ефіратів складу 1:1 і 1:2 (табл. 1). В усіх випадках в системах спостерігається поява визначних крапок на кривих $tg\delta$, відповідних створенню електропровідних комплексних іонів за механізмом координаційного диспропорціонування. При цьому для систем з тетрахлоридом титану характерне створення гелеобразного продукту жовтого кольору, який вміщує більш 60мольн.%, що пов'язано з лінійною полімеризацією комплексів ($-TiCl_4 \cdot \Theta-$).



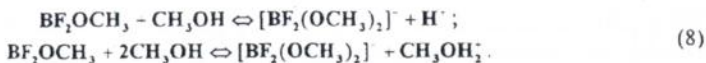
Мал. 1. Зміна $\text{tg} \delta$ (60 кГц) для потрійних систем в бензолі:

- а) 1 - $\text{SbCl}_3 - \text{B}(\text{OCH}_3)_3$; 2 - $\text{SnCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; 3 - $\text{TiCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 4 - $\text{TiCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 5 - $\text{SnBr}_4 - \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. б) 1 - $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{ДМФА}$; 2 - $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{ДЕА}$; 3 - $\text{BF}_2\text{OCH}_3 - \text{B}(\text{OCH}_3)_3$. в) 1 - $\text{BF}_2\text{OCH}_3 - o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; 2 - $\text{BF}_2\text{OCH}_3 - m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; 3 - $\text{BF}_2\text{OCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$; 4 - $\text{SbCl}_3 - \text{BF}_2\text{OCH}_3$.

Електроноакцепторні властивості ефірів борної кислоти виявляються тільки з типовими амінами (слабовиражений максимум на кривих $\text{tg} \delta$), з ДМФА три-н-бутилборат не створює електропровідних сполук (табл. 1, мал. 1), що свідчить про слабкі електроноакцепторні властивості три-н-бутилборату.

При переході від ефірів борної кислоти до боринату BF_2OCH_3 електронодонорні властивості значно знижуються. Нам вдалося дослідити систему з трихлоридом сурми (мал. 1 - створення адукту 1:1), що відповідає принципу ЖМКО: слабка кислота взаємодіє зі слабкими основами. У випадку міцних льюїсовських кислот йде диспропорціонування боринатів за схемою: $3\text{BF}_2\text{OR} + \text{L} \rightarrow 2\text{BF}_3 + \text{L} \cdot \text{B}(\text{OR})_3$. Проте стійкість боринатів зменшується в ряду BF_2OCH_3 , $\text{BF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{BF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$. Електроноакцепторні властивості BF_2OCH_3 виявляються з лігандами типу OR . З більш міцними електронодонорами йде той же процес розкладу боринату.

Результатом взаємодії BF_2OCH_3 з *o*- і *m*-нітротолуолами є зріст констант автоіонізації останніх як CH -кислот. Особливо це виявляється у випадку з метанолом. На кривих $\text{tg} \delta$, як функції складу, дві визначні крапки відповідають процесам:



Таблиця 2

Склад сполук метилдіфторборината з протогенними розчинниками в бензолі

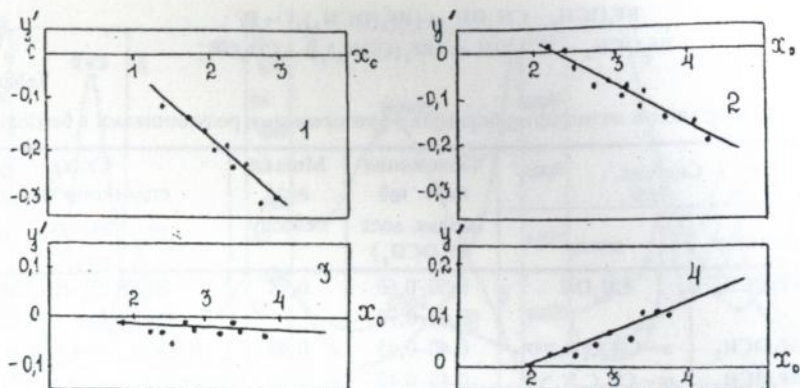
Система		Положення макс. tgδ (мольн. доля BF_2OCH_3)	Мольна доля бензолу	Склад струмопровідних сполук
акцептор	донор			
BF_2OCH_3	CH_3OH	0,50-0,60 0,68-0,70	0,98	$\text{BF}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{BF}_2\text{OCH}_3 \cdot 2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
BF_2OCH_3	o - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	0,40-0,45	0,95	$\text{BF}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{o} - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
BF_2OCH_3	m - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	0,40-0,42	0,95	$\text{BF}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{m} - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки. Ефіри борної кислоти створюють з галогенідами **Ti**, **Sn**, **Sb** ефірати складу 1:1 і 1:2, проявляючи електродонорну функцію. При переході до метилдіфторборинату BF_2OCH_3 електродонорна функція залишається, однак з'являється сильно зниженою. Акцепторна функція у випадку ефірів борної кислоти виражена дуже слабо. Також слабо вона проявляється у метилдіфторборината. Помітна взаємодія тут найбільш виразно проявляється з лігандами типу OR^- .

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ІОНІВ В РОЗЧИНАХ, УТВОРЕНИХ ГАЛОГЕНІДАМИ ЕЛЕМЕНТІВ IV-V ГРУП В ЕФІРАХ БОРНОЇ КИСЛОТИ

Вибір розчинників і галогенідів для дослідження складу іонів визначався рядом факторів: взаємна розчинність компонентів, відсутність або несуттєвість процесу розкладу комплексів за реакцією: $\text{MHal}_1 \cdot \text{B}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{RHal} + \text{Hal}_{1-1}\text{MOB}(\text{OR})_2$. Створення боринатів за реакцією: $\text{B}(\text{OR})_3 + \text{MHal}_1 \rightleftharpoons \text{BHal}_2\text{OR} + \text{MHal}_{1-1}(\text{OR})_2$ (9) не повинно впливати на результати електроміграції, тому що боринати являються дуже слабкими електродонорами.

Результати дослідження процесів електроміграції іонів (мал. 2) можуть бути описані рівняннями, які представлені в табл. 3. Одержані дані підкоряються основному рівнянню (8), що дає можливість використання до їх розшифровки закономірностей, які приведені у методі електроміграційних досліджень.



Мал. 2. Електроміграційні криві для розчинів галогенідів елементів IV-V груп з ефірами борної кислоти

1) $\text{SbCl}_3 - \text{B}(\text{OCH}_3)_3$; 2) $\text{SnCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 3) $\text{TiCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 4) $\text{TiCl}_4 - \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Тетрахлорид титану та олова з ефірами борної кислоти в області $x_0 > 2$ створює адукти складу 1:2, для тетрахлориду сурми характерно створювання сполук еквімолекулярного складу (1:1). З цими висновками згодні області розташування лінійних ділянок електроміграційних кривих (мал. 2). На підставі знайдених значень \bar{K} , а також співвідношень (6), (7) витікає, що комплексні іони сольватуються поряд з молекулами комплексу молекулами SbCl_3 , мольна доля яких дорівнює 0,36.

При переході до більш міцних, ніж SbCl_3 , кислотам Льюїса, таким, як TiCl_4 і SnCl_4 , дисоціація їх комплексів на компоненти практично виключена. В цьому випадку в розчинах при $x_0 > 2$ комплексні іони сольватуються зокрема полярних комплексів, молекулами розчинника-ліганду, мольна доля яких дорівнює 0,17 і 0,82 для TiCl_4 і SnCl_4 відповідно. Покладаючи $t^- = t^+ = 1$, можна знайти склад простіших несольватованих іонів з заліком величини K_0 :

- для систем з тетрахлоридами олова і титана $\tau^+ = 3$, $\tau^- = 1$



- для системи з трихлоридом сурми $\tau^+ = 2$, $\tau^- = 1$



При електролізі в залежності від характеру системи на катоді виділяється або металева сурма, або металеве олово, або трихлорид титана. У всіх випадках на аноді

виділяється хлор, кількість якого враховується при підрахунках. Ніяких слідів виділення водню на катоді у наших дослідах не спостерігається, усі розчини визначаються стійкістю та абсолютно прозорі, що підтвержує відсутність в них води.

Дані досліджень ПМР та ЕПР спектрів практично вилучають виникнення карбонієвих іонів в досліджених розчинах. В спектрах ПМР розчинів SnCl_4 ($\sigma^* = 0,67$) знайдені дуже слабкі сигнали при 4-6 м.ч., які згодні з нахилами даних ефірів до розкладу з утворенням галоїдних алкілів. У зв'язку з цим цікаві результати електроміграції TiCl_4 в три-н-бутилбораті, які представлені рівнянням електроміграції $y' = 1,12x_0 - 1,00$. Тут $\bar{K} = 0$, це пов'язано з відсутністю рівномірної сольватації іонів в даній системі і наявністю кількох паралельних механізмів електропровідності. В ПМР спектрах розчинів TiCl_4 в три-н-бутилбораті смуги при 3-6 м.ч. вказують на значні процеси розкладу за реакцією (9), які на відміну до попередніх систем порушують електроміграційний механізм електропровідності.

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ІОНІВ, УТВОРЕНИХ МЕТИЛДІФТОРБОРИНАТОМ В КИСНЕВМИСНИХ ПРОТОГЕННИХ І НЕПРОТОГЕННИХ РОЗЧИННИКАХ

У зв'язку з тим, що метилдіфторборинати проявляють слабкі донорно-акцепторні властивості, а також у зв'язку з нестійкістю боринатів у присутності міцних електронодонорів і електроноакцепторів, нам вдалося дослідити електроміграційні процеси іонів, створених BF_2OCH_3 , в розчинниках протогенного типу: метанолі, о- і м-нітротолуолах, нітробензолі. Питома електропровідність вказаних розчинів складає величину порядку $(2-3) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

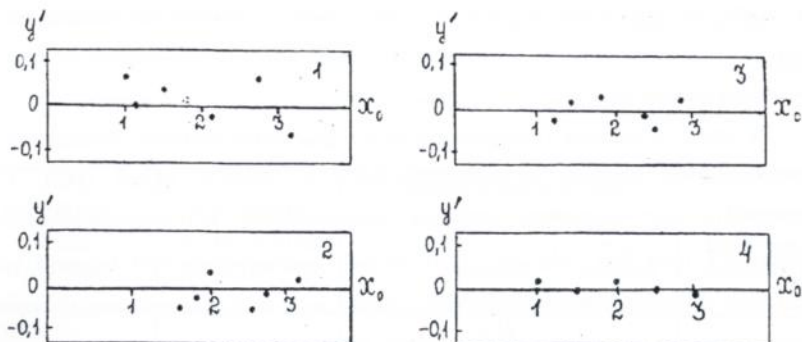
На побудованих електроміграційних кривих (мал. 3) в координатах $y' = f(x_0)$ у всіх системах маємо статистично значну ділянку $y' = ax_0 + b$, де $a = 0$, $b = 0$, що свідчить про естафетну електропровідність в системах. Причому, в метанольних розчинах (ретельна сушка алюмогідридом літію), де константа автопротолізу метанола значна ($pK_c = 17,3$), створюються іони CH_2OH^+ з міцними водневими зв'язками, на що вказують дані досліджень ПМР-спектрів цих систем. В спектрах ПМР

Таблиця 3

Результати дослідження електроміграції іонів в розчинах галогенідів елементів IV-V груп в сферах борної кислоти

Система	Рівняння для аноліту $y' = ax_0 + b$	Склад іонних пар	Склад сольватних оболонок		Коефіцієнт кореляції r	Середньо квадрат. помилка s
			n	l		
$SbCl_3 - B(OCH_3)_3$	$y' = -2,27x_0 + 0,06;$	$\{[SbCl_2 \cdot 2B(OCH_3)_3]^- \cdot mSbCl_3 \cdot B(OCH_3)_3 \cdot nSbCl_3\}$ $\{[SbCl_4]^- \cdot mSbCl_3 \cdot B(OCH_3)_3 \cdot nSbCl_3\}$	0,36	-	0,93	0,35
$SnCl_4 - B(OC_2H_5)_3$	$y' = -2,64x_0 + 6,14;$	$\{[SnCl_3 \cdot 3B(OC_2H_5)_3]^- \cdot mSnCl_4 \cdot B(OC_2H_5)_3 \cdot lB(OC_2H_5)_3\}$ $\{[SnCl_2 \cdot B(OC_2H_5)_3]^- \cdot mSnCl_4 \cdot B(OC_2H_5)_3 \cdot lB(OC_2H_5)_3\}$	-	0,17	0,98	0,33
$TiCl_4 - B(OC_2H_5)_3$	$y' = -0,04x_0 - 0,51;$	$\{[TiCl_3 \cdot 3B(OC_2H_5)_3]^- \cdot mTiCl_4 \cdot B(OC_2H_5)_3 \cdot lB(OC_2H_5)_3\}$ $\{[TiCl_2 \cdot B(OC_2H_5)_3]^- \cdot mTiCl_4 \cdot B(OC_2H_5)_3 \cdot lB(OC_2H_5)_3\}$	-	0,82	-	0,15
$TiCl_4 - B(OC_4H_9)_3$	$y' = 1,12x_0 - 1,00;$	-	-	-	0,86	0,46

реєструється сильний зсув в слабке поле сигналів протонів гідроксилу в область 10,66 м.ч., що можна зв'язати з процесами (8).



Мал. 3. Електроміграційні криві для розчинів метилдіфторборинату в протогенних розчинниках: 1 - метанол; 2 - о-нітротолуол; 3 - м-нітротолуол; 4 - нітробензол.

Подібна картина спостерігається і в розчинах BF_2OCH_3 в ароматичних нітробензолах. Спектри ПМР цих розчинів вказують як на відсутність продуктів розкладу метилдіфторборината, так і на збільшення дисоціації вуглеводнів як СН-кислот (зсув в слабке поле ароматичних протонів в область 6,94-7,03 м.ч.). Підвищення електропровідності може бути зв'язане з наявністю процесів:



При електролізі в усіх розглянутих розчинах на катоді виділяється водень, а струмкопровідність здійснюється по тунельному механізму.

ОЦІНКА ЕЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНОЇ ФУНКЦІЇ МЕТИЛДІФТОРБОРИНАТУ

Для кількісної оцінки сили боринатів як акцепторів і визначення їх положення серед інших сполук такого роду була досліджена взаємодія метилдіфторборината із складними сферами карбонових кислот (по зсуву смуг валентних коливань $\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{N=O}}$), кислотні радикали яких володіють різною електронегативністю. При цьому враховувалась значна нестабільність боринатів в присутності міцних електродонорів та електроноакцепторів, а також помітна спорідненість боринатів до води, що проявляється в тому, що у випадку більш низьких складних сферів,

наприклад, етилацетату, при недостатній відсутності води в останньому ефірі, досліджувані розчини набувають інтенсивного синього забарвлення і електропровідність, невласиву для іоногенних систем. Показано, що при перегоні такого розчину незабарвлений дистилят електричний струм не проводить і не міняє забарвлення довгий час.

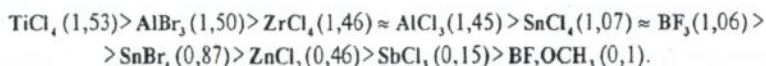
Як слід із результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень ретельно обезводнених еквімолекулярних розчинів метилдіфторборината в складних ефірах (табл. 4), інтенсивність смуг валентних коливань координованих метилдіфторборинатом карбонільних груп при 1625 см^{-1} і 1740 см^{-1} зменшується при переході від етилацетату до етилмонохлорацетату. При використанні метилдіхлорацетату ці смуги повністю зникають, що свідчить про відсутність взаємодії.

Таблиця 4

ІЧ спектри розчинів метилдіфторборинату в складних ефірах карбонових кислот

Розчинник-ліганд (співвідношення компонентів 1:1)	Смуги валентних коливань ($1300\text{-}2000\text{ см}^{-1}$)	
	$\nu_{\text{в-о}}$	$\nu_{\text{с-о}}$
Етилацетат	1350, 1370, 1490, 1500	1625, 1740
Пропилацетат	1360, 1480	1625, 1680, 1740
Бутилацетат	1350, 1370, 1460, 1480	1620, 1690, 1740
Етилмонохлорацетат	1360, 1485	1620, 1750, 1760
Метилдіхлорацетат	1360, 1490	- 1760, 1770
Етилтрихлорацетат	1360, 1490	- 1770

Відомо, що трифторид бору створює стійке сполучення $\text{BF}_3 \cdot \text{CICH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, яке розкладається тільки при нагріві. З іншого боку, за даними дослідження $\text{tg}\delta$, метилдіфторборинат взаємодіє з SbCl_3 і утворює сполуку еквімолекулярного складу. Якщо прийняти зменшення донорних властивостей складного ефіру пропорційним константі Тафта карбоксильного радикала, можна вважати, що константа Тафта BF_2OCH_3 менша, ніж у BF_3 , і менша, ніж у SbCl_3 , яка виступає по відношенню до BF_2OCH_3 як акцептор. Таким чином, BF_2OCH_3 розміщується останнім в ряду:



В ПМР спектрах BF_2OCH_3 , (табл. 5) в електронодонорних розчинниках спостерігається три групи сигналів, відповідних димерній, мономерній та сольватованій формі борината. У випадку використання недостатньо обезводненого

Таблиця 5

Протонні сигнали метилдіфторборината в кисневмісних розчинниках
(в м.ч. відносно ГМДС)

Розчинник-ліганд; галогенід	Відношення молей ліганда до $\text{BF}_2(\text{OCH}_3)$	Хімічні зсуви протонів метилдіфторборината, м.ч.			Сигнали гідроксильних протонів, м.ч.
		димер	сольва- тований мономер	несольва- тований мономер	
Бензол	1:1	-	3,46	-	-
Метанол	1:1	-	-	3,33	10,66
Триметилборат	1:1	3,78	-	3,39	-
Нитробензол	1:1	3,66	3,43	-	-
Етилацетат*	1:1	3,75	3,48	3,36	11,21
Пропилацетат*	1:1	-	-	3,36	6,89
Етилацетат	1:1	3,73	3,54	3,36	-

*Вологий ефір розчинника з'являються додатково нові сигнали, для етилацетату і пропилацетату при 11,21 м.ч. та 6,89 м.ч. відповідно. Ці сигнали аналогічні сигналам в ПМР спектрах BF_3 в відповідних вологих ефірах, тому можна їх віднести до утворення іонної пари $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ в результаті гідролізу.

Уявляються цікавими дані по дослідженню розчинів родинних сполук: BF_2OCH_3 у $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Тут спостерігається сильна електропровідність розчинів. Згладжений максимум в області 40-60 мльн.% BF_2OCH_3 на кривих $\text{tg}\delta$ разом з даними ПМР спектрів (два синглетних сигнали при 3,39 м.ч. і 3,78 м.ч.) дозволяють уявити слідувачу схему утворення іонів в таких розчинах:



З-за інтенсивно протікаючого обміну протонами у даній системі ми спостерігаємо два типа сигналів. Сигнал при 3,78 м.ч. відноситься до протонів метильних груп в середині катіону $[\text{BF}_2 \cdot 2\text{B}(\text{OCH}_3)_3]_1^+$ і до протонів вільного боринату, залишок якого створює реакція (10), сигнал при 3,39 м.ч. - до триметилборату та аніону $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]_1^-$.

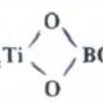
ПОВЕДІНКА ЕФІРІВ БОРНОЇ КИСЛОТИ З ГАЛОГЕНІДАМИ

Sb, Sn, Ti ПРИ НАГРІВАННІ

Ефіри борної кислоти можуть бути використані як алкиліруючі агенти, тому дослідження умов їх розкладу при високих температурах має науковий та практичний інтерес. В зв'язку з цим проведено дослідження розкладу комплексів борної кислоти різної довжини вуглеводного радикалу $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $B(OC_4H_9)_3$ з льюїсовськими кислотами різної акцепторної сили. Використовувались суміші як еквімолекулярного складу, так і складу 1:2.

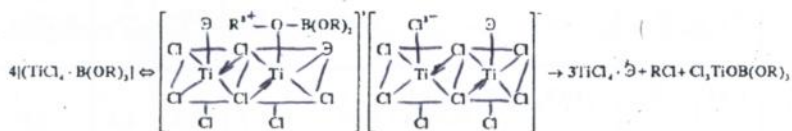
Таблиця 6

Перша стадія розкладу комплексів $MHal_4 \cdot K_nB(OR)_3$

Система	Температ. ендотерм. ефекту, °C	Убуток маси, %		Основні компоненти продуктів розкладу
		експер.	теор.	
$SbCl_3 - 2B(OCH_3)_3$	65	11,58	9,88	$CH_3Cl \uparrow$, $B(OCH_3)_3 \uparrow$, $Cl_2SbOB(OCH_3)_2 \cdot B(OCH_3)_3$
$SnBr_4 - B(OR)_3$	110	15,24	19,16	$B(OR)_3 \uparrow$, $SnBr_4$
$SnCl_4 - B(OC_4H_9)_3$	120	16,53	18,87	$C_4H_9Cl \uparrow$, $Cl_2SnOB(OC_4H_9)_2$
$TiCl_4 - B(OCH_3)_3$	140	31,58	34,38	$2CH_3Cl \uparrow$, Cl_2Ti  $BOCH_3$
$TiCl_4 - B(OC_2H_5)_3$	60	21,50	23,25	$C_2H_5Cl \uparrow$, $Cl_2TiOB(OC_2H_5)_2$
$TiCl_4 - B(OC_4H_9)_3$	85	17,15	22,05	$C_4H_9Cl \uparrow$, $Cl_2TiOB(OC_4H_9)_2$

Процес розкладу ефірів борної кислоти при кімнатній температурі встановлено тільки в розчинах з льюїсовськими кислотами, константа Тафта яких $\sigma_K^* \geq 0,67$. Аналіз даних дериватографіметричного дослідження вказав, що в усіх системах з тетрабромідом олова повністю відсутня його взаємодія з ефірами борної кислоти як при кімнатній температурі, так і при нагріванні. На кривих ДТА спостерігається ефект, відповідний розкладу системи на складові компоненти. Причина цьому є відсутність іонних форм тетраброміду олова з-за стеричних труднощів створення комплексів $SnBr_4 \cdot K_nB(OR)_3$.

В системах, в яких присутні іонні форми комплексів, термоліз розчинів супроводжується розкладом ефірів борної кислоти з відщепленням галоїдного алкілу, причому інтенсивність процесу і температура ендотермічних реакцій в цілому симпатна акцепторній силі галогеніда метала і залежить від довжини вуглеводного радикала ефіра. При переході ефіратів в іонні форми посилюється лабільність зв'язку в молекулах лігандів, що приводить до їх послідовного розкладу в результаті електронного перерозподілу в громіздкій нестійкій системі, наприклад:



де $M = Ti, Sn$.

Тут частка R атакує атоми галогеніда, нуклеофільність яких в іонах зростає.

Слід відмітити, що в результаті термолізу комплексів з тетрахлоридом олова і титана створюється суміш оксихлоридів олова і титана з оксидами метала і бора, а кінцевим продуктом термолізу являється метиборат олова та рутил.

АЛКИЛІРУВАННЯ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ БОРАТАМИ

Якщо в систему $MNa_4 \cdot K_4B(OR)_3$ внести ароматичний вуглеводень (субстрат), виникає альтернатива атаки електрофільною часткою R молекули субстрата, яка втручається в координаційну сферу катіона.

Наші дані по алкилюванню ароматичних вуглеводнів повністю узгоджуються з даними дослідження іонного складу комплексів боратів і боринатів. Необхідною умовою даного каталітичного процесу являється створення електропровідних комплексних іонів. Так в неелектропровідних системах типу $SnBr_4 - B(OR)_3$, $MNa_4 - BF_2OR$ з бензолом не спостерігається створення заміщених похідних бензолу, реакційна суміш не придбає характерного забарвлення, каталізатор є без зміни.

При використанні іоногенних комплексів $ZnCl_2$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ з ефірами борної кислоти ми спостерігали вихід висококиплячих продуктів реакції від кількох процентів до 70% від теоретичного виходу. Причому при

алкилюванні бензолу помітні сліди (від 1% і більш) виходу замішених похідних бензолу спостерігались в системах, де умовні константи Тафта для катіонних форм

Таблиця 7

Синергійний ефект дії двох каталізаторів в реакції алкилювання бензолу
три-*n*-бутилборатом

Каталізатори	Константа Тафта		Склад іонних пар	Сума $\sigma_k^+ + \sigma_a^+$ для пари	Вихід бутилбензола, тах%			Константа швидкості $k \cdot 10^6 (c^{-1})$
	σ_k^+	σ_a^+			н-	изо-	Σ	
TiCl ₄	1,53	0	[TiCl ₃ · 3Э] ⁺ [ZnCl ₃] ⁻	1,53	1,1	0,3	1,4	3,0
ZnCl ₂	0,36	-0,83	[ZnCl ₂ · Э] ⁺ [TiCl ₃ Э] ⁻	-0,47				
TiCl ₄	1,53	0	[TiCl ₃ · 3Э] ⁺ [BF ₄] ⁻	1,53	0,8	0,7	1,5	3,6
BF ₃	1,06	-0,83	[BF ₂ · 2Э] ⁺ [TiCl ₃ · Э] ⁻	0,23				
TiCl ₄	1,53	-0,83	[TiCl ₃ · 3Э] ⁺ [TiCl ₃ Э] ⁻	0,70	1,1	0,8	1,9	5,2
TiCl ₄	1,53	-0,40	[TiCl ₃ · 3Э] ⁺ [SnCl ₃ Э]	1,13	2,5	0,3	2,8	6,6
SnCl ₄	1,07	-0,83	[SnCl ₃ · 3Э] ⁺ [TiCl ₃ Э] ⁻	0,24				
TiCl ₄	1,53	0	[TiCl ₃ · 3Э] ⁺ [SbCl ₄] ⁻	1,53	6,7	1,8	8,5	19,1
SbCl ₃	0,15	-0,83	[SbCl ₂ · 2Э] ⁺ [TiCl ₃ Э] ⁻	-0,68				

комплексів відповідають $\sigma_k^+ \geq 1,45$ (TiCl₄, AlCl₃, AlBr₃). При алкилюванні псевдокумола (донорне число псевдокумола вище, ніж бензола) значення константи Тафта катіонної форми каталізатора знижується до $\sigma_k^+ \geq 1,07$ (SnCl₄). Ймовірно, активації процесу у цьому випадку сприяє також підвищення температури кипіння розчинника-субстрата, що дозволяє вести процес при більш вищій температурі.

Для вивчення кількісної залежності константи швидкості реакції та виходу продукта від сили каталізатора були проведені кінетичні дослідження алкилювання бензола три-*n*-бутилборатом у присутності TiCl₄ та пари каталізаторів TiCl₄ - BF₃, TiCl₄ - ZnCl₂, TiCl₄ - SbCl₃, TiCl₄ - SnCl₄ у стехіометричному співвідношенні 1:1. Був визначен синергійний ефект дії пари каталізаторів. Ми виходимо з того, що в парі каталізаторів катіонну форму створює більш сильніший акцептор, а аніонну - більш

слабкий, проте не виключена ймовірність присутності невеликій кількості комплексу іншого складу. Коли в парі каталізаторів з $TiCl_4$ домінує комплекс, катіонну форму якого утворює більш сильніший акцептор, а аніонну - більш слабкий, спостерігається підвищення каталітичної активності такого парного каталізатора, і, навпаки, якщо катіонну форму утворює більш слабкий акцептор, а аніонну - більш сильніший, вихід продукту реакції зменшується. Константи швидкості реакції симбатно зростають в ряду $TiCl_4 \cdot BF_3$, $TiCl_4 \cdot ZnCl_2$, $TiCl_4$, $TiCl_4 \cdot SnCl_4$, $TiCl_4 \cdot SbCl_3$, з ростом σ^* (дивись табл. 7). Необхідно відмітити виключний ефект трихлориду сурми: швидкість реакції алкилювання зростає в чотири рази, якщо в систему з $TiCl_4$ внести $SbCl_3$.

ВИСНОВКИ

1. Досліджена зміна донорно-акцепторної функції в ряду похідних BF_3 , BF_3OR , $B(OR)_3$. Показано, що заміщення атомів фтору в молекулі BF_3 електронодонорними групами OR приводить до переходу від акцепторних властивостей, характерних для BF_3 , до донорних, характерних для $B(OR)_3$. Боринати BF_3OR , функціонуючи як слабкі льюїсовські кислоти і основи, проявляють "амфотерні" донорно-акцепторні властивості.

2. На підставі проведеної оцінки констант Тафта показано, що константа Тафта для метилдифторборината має величину менш 0,15. На підставі цього знайдено розміщення боринатів між інших кислот Льюїса:



3.3 кисневмісними розчинниками протогенного типу боринати взаємодіють із створенням виключно аніонних комплексів, що приводить до збільшення концентрації іонів водню, які створюються при аутоіонізації розчинника.

4. Встановлено склад іонів, які створюються в розчинах $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ в ефірах борної кислоти за механізмом координаційного диспропорціонування. Склад сольватних оболонок іонів залежить від електроноакцепторної сили галогеніда метала: у випадку слабких кислот Льюїса (σ^* -константа менш 0,15) в склад сольватних оболонок входять молекули вільного галогеніда, у випадку сильних кислот Льюїса

(σ^* -константа більш 0,15) в склад сольватних оболонок входять молекули некоординованого ефіра.

5. Створення карбонієвих іонів в розчинах галогенідів елементів IV-V груп в ефірах борної кислоти B(OR)_3 і в боринатах BF_2OR не відбувається. При збільшенні акцепторної сили галогеніда метала ($\sigma^* \geq 0,67$) при кімнатних температурах відбувається частковий перехід ефірів борної кислоти в боринати поряд з утворенням галоїдних алкилів.

6. Показано, що диспропорціонування метилдіфторборината на триметилборат і трифторид бора відбувається при дії електронодонорів, донорні числа яких перевищують 20 (за Гутманом). У випадку більш слабких донорних розчинників реакція диспропорціонування метилдіфторборината не відбувається.

7. Показано, що термоліз ефірів борної кислоти із створенням галоїдних алкилів відбувається в середині координаційної сфери іонних пар, які створюються в розчинах. Стеричні труднощі створення іонних форм комплексів SnBr_4 з боратами є причиною відсутності процесів термічного розкладу комплексів.

8. Каталітичний ефект при використанні ефірів борної кислоти в реакціях алкилювання ароматичних вуглеводнів пов'язан з комплексоутворенням та іонізацією комплексів $\text{MNa}_n \cdot \text{K}_n\text{B(OR)}_3$. Реакція протікає в середині координаційної сфери інтермедіату каталізатор-реагент-субстрат.

9. При алкилюванні бензола три-н-бутилборатом каталітичну активність мають галогеніди, для яких катіонна константа Тафта $\sigma_K^* \geq 1,45$.

Основні положення дисертації опубліковано у роботах:

1. Лысенко Ю.А., Невечера И.В. Исследование процессов ионизации комплексов эфиров борной кислоты с льюисовскими кислотами // Ж. общей химии. - 1987. - Т. 57, вып. 11. - С. 2415-2419.

2. Лысенко Ю.А., Невечера И.В. Исследование процессов ионизации в растворах метилдифторборината в электронодонорных растворителях // Ж. общей химии. - 1989. - Т. 59, вып. 9. - С. 2021-2025.

3.Лысенко Ю.А., Невечера И.В., Придатыко С.П., Трошина Е.А. Роль ионных форм комплексов эфиров борной кислоты с льонсовскими кислотами в реакциях разложения боратов// Ж. общей химии.- 1990.-Т.60, вып.3.- С. 578-584.

4.Лысенко Ю.А., Невечера И.В. О роли обезвоживания галогенидов при проведении реакций Фриделя-Крафтса.-Донецк,1989.-Деп.В УкрНИИНТИ 13.02.89,№581-Ук89.

5.Лысенко Ю.А., Невечера И.В., Придатыко С.П. Дериватографиметрическое исследование разложения комплексов галогенидов III-V групп с эфирами борной и алифатических кислот.- Донецк, 1989.- Деп. В УкрНИИНТИ 13.02.89, №582-Ук 89.

6.Лысенко Ю.А., Невечера И.В. Равновесные формы боратов и боринатов в кислородсодержащих растворителях.- Донецк, 1989.- Деп. В УкрНИИНТИ 18.05.89, №1278-Ук 89.

7.Лысенко Ю.А., Мысник И.В., Трошина Е.А. Алкилирование ароматических углеводов эфирами борной кислоты.- Донецк, 1995.- Деп. В ГНТБ Украины 25.12.95, №143-Ук 96.

Mysnic I.V. Ionisation of Complexes some Halogenides of IV-V Groupes Elements with two Acceptors in Molecules in Boronic Esters (Manuscript).

Dissertation presented to gain degree of Chemical Sciences, Speciality 02.00.01 - Inorganic chemistry. Donetsk State University, Donetsk, 1997.

On the ground of a complex of physico-chemical methods it is studied a change of donor-acceptor function in a row BF_3 , BF_2OR , $\text{B}(\text{OR})_3$. Metyldifluoroboronite has dual slight donor-acceptor property. Metyldifluoroboronite with protogenerated oxygen-contained solvent forms exclusanly anions complexes.

Determine content of ions, which oneself formes in solutions of complexes $\text{MHal}_x \cdot \text{K}_y\text{B}(\text{OR})_3$, with esters boronic acid. This ions formations by mehanism of co-ordination disprortion.

Pointed, that prosseses of decompositions of esters boronic acid with formation alkyl halide, and also alkylation aromatic hydrocarbons by esters boronic acid connect with co-ordination and ionisation coplexes $\text{MHal}_x \cdot \text{K}_y\text{B}(\text{OR})_3$. By alkylation benzol complexes $\text{MHal}_x \cdot \text{K}_y\text{B}(\text{OR})_3$, for which cationic Taft constant $\sigma_x^+ \geq 1,45$, have catalysis activity.

Мысник И.В. Ионизация комплексов некоторых галогенидов элементов IV-V групп с двумя акцепторами в молекуле в сложных эфирах борной кислоты (на правах рукописи). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – "Неорганическая химия", Донецкий государственный университет, Донецк, 1997.

На основании комплекса физико-химических методов изучено изменение донорно-акцепторной функции в ряду BF_3 , BF_2OR , $\text{B}(\text{OR})_2$. Метилдифторборинат проявляет двойственную слабую донорно-акцепторную функцию. С протогенными кислородсодержащими растворителями метилдифторборинат образует исключительно анионные комплексы.

Установлен состав ионов, образующихся в растворах комплексов $\text{MHal}_x \cdot \text{K}_y\text{B}(\text{OR})_z$ в эфирах борной кислоты. Ионы образуются по механизму координационного диспропорционирования.

Показано, что процессы разложения эфиров борной кислоты с образованием галоидных алкилов, а также алкилирование ароматических углеводородов эфирами борной кислоты, связаны с комплексобразованием и ионизацией комплексов $\text{MHal}_x \cdot \text{K}_y\text{B}(\text{OR})_z$. При алкилировании бензола три-н-бутилборатом каталитической активностью обладают галогениды, для которых катионная константа Тафта $\sigma_K^+ \geq 1,45$.

Ключові слова: складні ефіри борної кислоти, метилдифторборинат, галогеніди р- і d-елементів, іонізація комплексів, склад іонів.



Подписано к печати 14.05.97 г. Формат 60x84 1/16.

Печать высокая. Усл. печ. л. 1,16. Уч. изд. л. 2,2.

Тираж 100 экз. Заказ № 390.

АО «Издательство «Донеччина».

340118, Киевский пр-т, 48.

436408

AB 37.823