

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Б. В. ТРОНОВ и Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА

Бор имеет валентность 3 и координационное число 4. Атомы и атомные группы, окружающие атом бора, располагаются по трем углам тетраэдра, четвертый угол которого остается свободным, причем в этом углу создается положительное электрическое поле значительной интенсивности. Радиус „иона“ B^{+3} вычисляют равным $0,2\text{Å}$; отсюда для напряженности ионного поля находят $(2) \frac{3}{r^2} = 75$, т. е. много больше, чем, например, для алюминия $Al^{+3}(9,2)$.

Этим обстоятельством объясняется ярко выраженная способность соединений бора давать прочные комплексы $H[B F_4]$, $F_2 B \cdot NH_3$ и т. п.

В органической химии давно известны комплексные соединения эфиров борной кислоты со спиртами типа $H[B(OR)_4]$. Эти соединения обладают ясно выраженным кислотным характером, т. е. кислотные свойства спиртов очень усиливаются при присоединении борных эфиров.

В настоящей работе мы изучили ряд систем, в состав которых входили, с одной стороны, эфиры борной кислоты, с другой, — спирты и некоторые другие органические соединения, которые, по нашим предположениям, могли бы давать с эфирами борной кислоты комплексы с заметными кислотными свойствами. Для изучаемых соединений и их смесей производилось определение активности по отношению к металлам, причем использовался разработанный в нашей лаборатории электрохимический метод [2].

По этому методу непосредственно определяется сила тока в замкнутой цепи, в которую входит гальванический элемент, составленный из пары металлов и исследуемого вещества, и гальванометр с большим внутренним сопротивлением. Сила тока в такой цепи зависит от электродвижущей силы и от сопротивления, но результаты измерений мы даем в вольтах или в милливольтгах так, как градуированы были наши гальванометры.

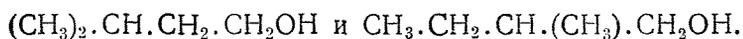
В данной работе брались металлы натрия и платина и гальванометры с внутренним сопротивлением в 2336 ом и 2880 ом .

Из производных борной кислоты были взяты борнометиловый и борноизоамиловый эфиры.

Триметилборат очищался многократной перегонкой с большим дефлегматором. Чистота его проверялась нашим же электрохимическим методом. Как показали прежние работы [2], этот метод отличается чрезвычайной чувствительностью. Неочищенный препарат показал э.д.с., равную $68,2$ милливольтам, очищенный э.д.с. в $0,91 \text{ м. в.}$, причем эта величина не изменялась после новой перегонки.

Триизоамиловый эфир борной кислоты синтезировался из борного ангидрида и изоамилового спирта. Стеклообразный ангидрид борной кислоты, полученный нагреванием борной кислоты, измельчался и смеси-

вался с дважды перегнанным изоамиловым спиртом брожения. Порция смеси, состоявшей из 70 г ангидрида и 528 г спирта, кипятилась 4—6 часов с обратным холодильником. После отстаивания жидкая часть смеси отфильтровывалась от непрореагировавшего борного ангидрида и частично образовавшейся борной кислоты и подвергалась разгонке. Повторные разгонки дали фракцию, кипевшую в пределах 250—260°. Сюда входили, очевидно, разнообразные эфиры борной кислоты с двумя изоамиловыми спиртами сивушного масла



Дальнейшее разделение практически невозможно, а для нас оно и не представляло интереса. Выход триизоамилбората в среднем был равен 62% теоретического. Электродвижущей силы в нашем приборе борноизоамиловый спирт не обнаруживал.

Из других органических соединений мы брали:

- 1) изопропиловый спирт $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$,
- 2) нормальный бутиловый спирт $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,
- 3) изоамиловый спирт брожения,
- 4) фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$,
- 5) ацетон $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,
- 6) ацетилацетон $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,
- 7) изовалеронитрил $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$.

Опыты велись при температуре 20—22° в толуольном растворе.

Результаты измерений приведены в виде восьми диаграмм без помещения в данной работе расчетных таблиц к диаграммам.

В системе триизоамилборат—изоамиловый спирт (не помещенной в таблицы) совершенно не наблюдалось возникновения э.д.с., хотя надо было ожидать образования комплексного соединения с некоторыми кислотными свойствами. Предполагая, что образующийся здесь комплекс, например, $\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4]$, благодаря наличию большой углеродной части, имеет недостаточную для измерения кислотность, мы решили попытаться повысить активность комплекса к металлам, вводя его в новый процесс комплексобразования.

Повышение активности кислот по отношению к металлам достигается при комплексобразовании двумя путями:

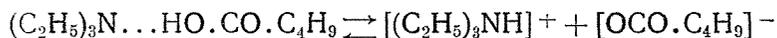
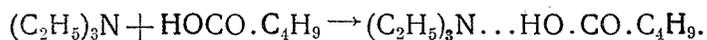
1) Комплексное присоединение аниона кислоты к положительному иону или положительной части молекулы другого компонента комплекса. В химии неорганических комплексных соединений известно очень много примеров такого усиления кислотности. Кислотные свойства фтористого водорода усиливаются при комплексобразовании с BF_3 или SiF_4 , т. е. в комплексах $\text{H}[\text{BF}_4]$ и $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Очень слабая кислота HCN дает сильные кислоты $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. д.

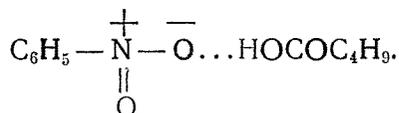
В органической химии аналогичный пример имеем в усилении кислотности спиртов в комплексах с борными эфирами и даже алкоголями.

2) Наши работы по электрохимическому исследованию комплексобразующих систем органической химии указывают на большое иногда усиление активности по отношению к металлам (а это также, как и повышение электропроводности, тоже обозначает усиление кислотных свойств) еще при другом типе комплексобразования, когда водород слабо кислого соединения присоединяется к отрицательно заряженному атому другого комплексобразователя. Так, величина электродвижущей силы, возникающей при реакции карбоновых кислот с металлами, резко возрастет в присутствии аминов или нитросоединений. Особенно большое повышение

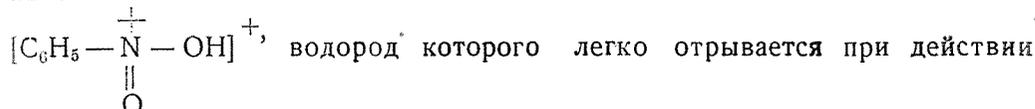
электродвижущей силы в сотни раз замечено при изовалерьяновой кислоте. С амином кислота, вероятнее всего, дает аммониевую соль:



с нитросоединениями надо ожидать в первую очередь возникновения комплекса с водородной связью



Возможно, что этот комплекс также диссоциирует электролитически на анион кислоты и аммониевого типа катион



металла.

Большое повышение активности по отношению к металлам наблюдалось у фенолов [1] в смесях с нитросоединениями, аминами, карбонильными соединениями. Сопоставляя ряд фактов, М. М. Бортовой пришел к выводу, что фенол с амином тоже соединяются водородной связью:



Иногда комплексы более сложны по своему свойству и строению [3], но во всяком случае при образовании их возникает водородная связь, а электролитическая диссоциация должна дать катион с активным протоном.

Аналогичного комплексообразования с повышением реакционной способности водорода можно ожидать при взаимодействии с аминами, нитросоединениями и другими электронодонорными реагентами комплексных кислот, например, кислот, составленных из борных эфиров со спиртами. Получающиеся тройные комплексы должны быть более активными по отношению к металлам, чем самые комплексные кислоты.

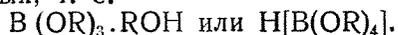
Ниже приводятся результаты опытов с системами, в состав которых входили:

1) Борноизоамиловая кислота $H[B(OC_5H_{11})_4]$ и пиридин (фиг. 8).

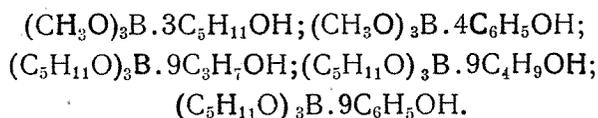
2) Борноизоамиловая кислота $H[B(OC_5H_{11})_4]$ и нитросоединения нитрометан (кривая 1), нитробензол (кривая 2), нитротолуол орто (кривая 3 фиг. 7).

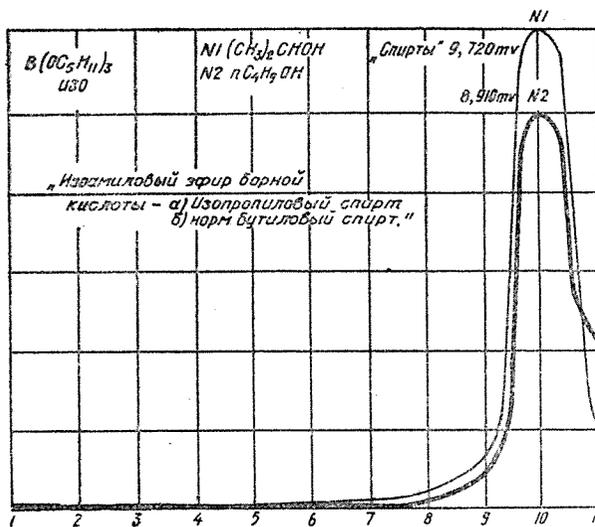
Обсуждение результатов

Для спиртов данные настоящей работы не позволяют обнаружить тех определенных соединений с эфирами борной кислоты, которые известны из литературных данных, т. е.

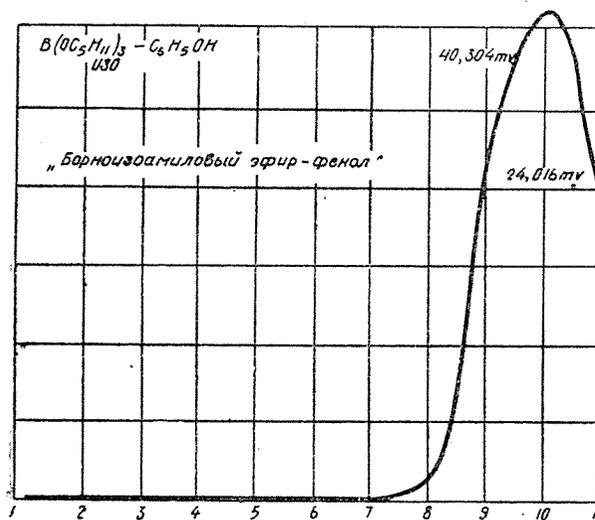


Наибольшее повышение электродвижущей силы наблюдалось при смесях, содержащих большее число молекул спирта:

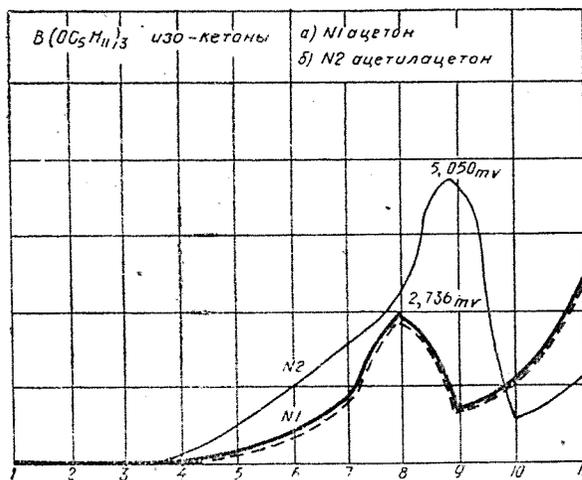




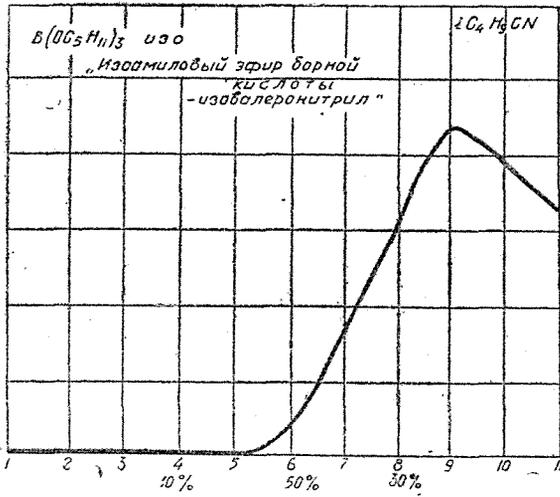
Фиг. 1



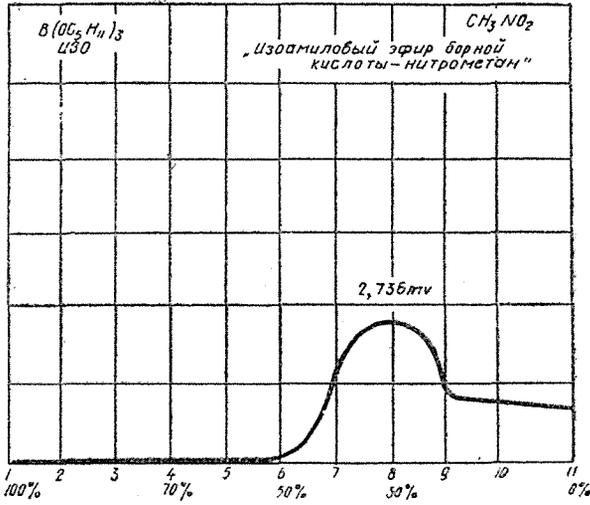
Фиг. 2



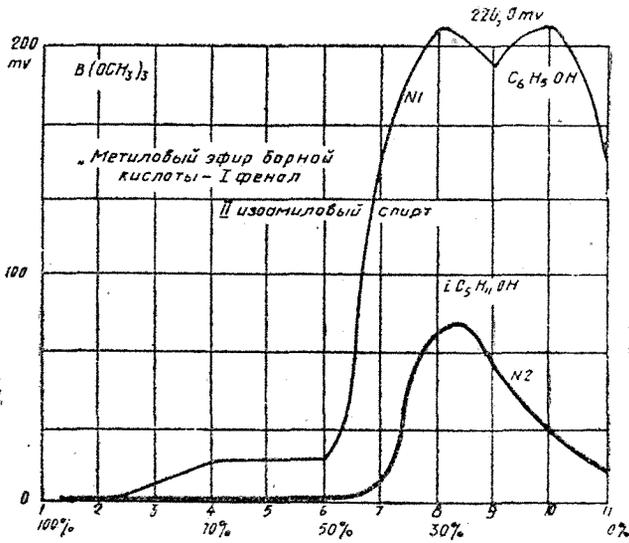
Фиг. 3



Фиг. 4

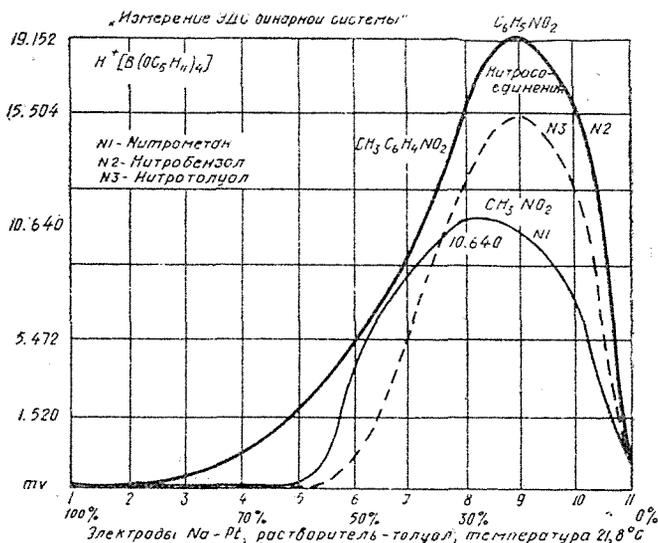


Фиг. 5



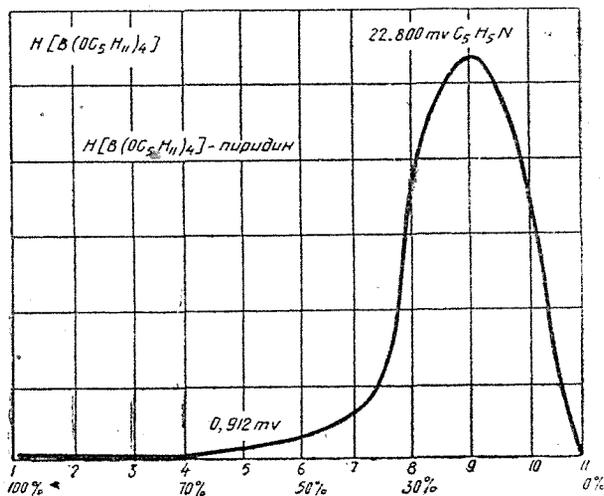
Фиг. 6

Отношение 1: 9 (притом приблизительное) не похоже на обычные стехиометрические отношения. Возможно, что в этих системах образуются не определенные химические соединения, а сложные агрегаты, в которых одна молекула борного эфира окружена большим числом молекул спирта, находящихся, может быть, на различных расстояниях от атома бора. Ана-



Фиг. 7

логичное явление мы заметили [3] при колориметрическом исследовании взаимодействия нитросоединений с аминами. Например, в системе метадинитробензол-пиридин максимум окраски соответствовал составу $C_5H_5N \cdot 9C_6H_4(NO_2)_2$ (тоже приблизительно, так как было взято для исследования мало точек).



Фиг. 8

Наибольшую величину электродвижущей силы дали системы, в состав которых входили фенол: с триметилборатом в 220 м. в (кривая 1, фиг. 6) и с триизоамилборатом в 40,3 м. в (кривая 2, фиг. 2).

Наибольшее повышение электродвижущей силы наблюдалось при смесях борных эфиров ацетоном (фиг. 3, кривая 1), ацетил—ацетоном (фиг. 3, кривая 2), нитрометаном (фиг. 5) изовалеронитрилом (фиг. 4).

Состав наиболее активных смесей: $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$; $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3 \cdot 4\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2$; $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$.

Тройные системы, при исследовании которых триизоамилборат и изоамиловый спирт брались в эквимолекулярном отношении, показали значительное повышение электродвижущей силы. Наибольшие значения последней соответствовали составу:

$\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - 22,80 \text{ м. в.}$

$\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2 - 10,64 \text{ м. в.}$

$\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - 19,15 \text{ м. в.}$

$\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 - 15,50 \text{ м. в.}$

Выводы

1. Изучены 14 систем, в состав которых входили триметиловый и триизоамиловый эфиры борной кислоты с различными представителями других классов органических соединений: спиртами, фенолами, нитросоединениями, нитрилами, аминами. Исследование велось электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.

2. Показано, что эфиры борной кислоты вступают во взаимодействие комплексообразования со всеми взятыми веществами, но максимальные значения электродвижущей силы, возникающей при реакции с натрием, не всегда отвечают определенному стехиометрическому отношению компонентов системы.

3. Показано, что активность по отношению к металлам кислот, составленных из триалкилбората и соответствующего спирта, может быть повышена добавлением третьего комплексообразователя, имеющего электронодонорную реакционную способность. При этом возникают тройные соединения с водородной связью, может быть, диссоциирующие по типу аммониевых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А. В. Введение в химию комплексных соединений. 2 изд., 1951.
2. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 64, стр. 3—37, 1948.
3. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Комплексы нитросоединений с другими органическими соединениями. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 71, стр. 63—99, 1952.