

В. С. БОГДАНОВ, Ю. Н. БУБНОВ, М. Н. БОЧКАРЕВА,

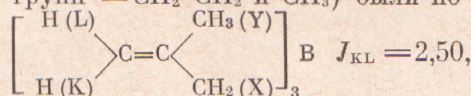
член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПЕРМАНЕНТНАЯ

АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

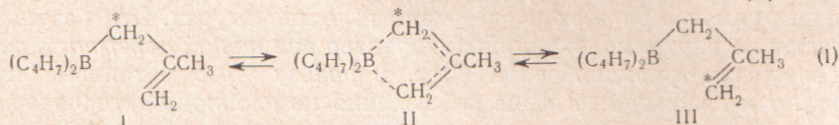
В ТРИ-(2-МЕТИЛАЛЛИЛ)-БОРАНЕ

При анализе спектров п.м.р. три-(2-метилаллил)-борана было найдено, что в этом соединении имеет место перманентная аллильная перегруппировка, впервые обнаруженная нами в триаллилборане (¹, ²), трикритилборане (³) и других аллильных соединениях бора. При комнатной температуре в спектре п.м.р. наблюдаются 2 очень широких сигнала от протонов CH_2 -групп с центром 2,13 и 4,60 м.д. и мультиплет при 1,63 м.д. Вид спектра зависит от температуры. При охлаждении ампулы с образцом вещества удается значительно уменьшить скорость перегруппировки, которая при -40° практически прекращается. В результате оба широких сигнала сильно сужаются (рис. 1). Сигналы от концевых протонов ($=\text{CH}_2$) представляют собой в этом спектре сложные мультиплеты с центром при 4,50 и 4,70 м.д., возникающие в результате спин-спинового взаимодействия протонов между собой (геминальное взаимодействие) и с протонами CH_2 - и CH_3 -групп. Применяя двойной протон-протонный ядерный магнитный резонанс (облучение спектров протонов групп $=\text{CH}_2$, CH_2 и CH_3) были получены следующие значения констант



$J_{\text{KX}} = 0,20$, $J_{\text{LX}} = 0$, $J_{\text{XY}} = 0,20$, $J_{\text{LY}} = 1,40$ и $J_{\text{KY}} = 0,90$ гц. Относительные интегральные интенсивности для сигналов 4,70, 4,50, 2,13 и 1,63 м.д. равны, соответственно, 1 : 1 : 2 : 3. Таким образом, при -40° в спектре п.м.р. содержатся сигналы от олефиновых протонов (4,50 и 4,70 м.д.), от протонов групп CH_3 (1,63 м.д.) и $\text{B}-\text{CH}_2$ (2,13 м.д.) в соответствии с σ -связью 2-метилаллил-бор.

При повышении температуры от -40° до 180° наблюдается постепенное уширение сигналов олефиновых протонов и протонов группы BCH_2 , что приводит к исчезновению тонкой структуры спектра, а затем и самих сигналов. При 35° указанные сигналы полностью сливаются и при дальнейшем нагревании в результате усреднения химических сдвигов в центре между ними (3,38 м.д.) появляется одиночный сигнал, который постепенно сужается. При температуре 180° он имеет ширину на полувысоте 3 гц. При охлаждении образца вид спектра с температурой меняется в обратном порядке и при -40° представляет собой первоначальный 2-метилаллильный спектр. Следовательно, процесс перегруппировки и в этом соединении является обратимым. Полученные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя из уравнения Аррениуса для перманентной аллильной перегруппировки, протекающей по схеме (1):



равны, соответственно $9,8 \pm 0,5$ ккал/моль и $10^{9,5 \pm 0,4}$ сек⁻¹ (рис. 2). При определении скоростей процесса при различных температурах из ширины линии протонов групп $\text{B}-\text{CH}_2$ учитывалось уширение линии, обусловленное квадрупольной релаксацией ядер B^{11} . С этой целью ширина протонной линии измерялась в условиях моно-резонанса и двойного гетероядерного резонанса $\{\text{B}^{11}\}-\text{H}$. При этом оказалось, что заметное влияние квадрупольной релаксации ядер B^{11} наблюдается лишь при высоких темпера-

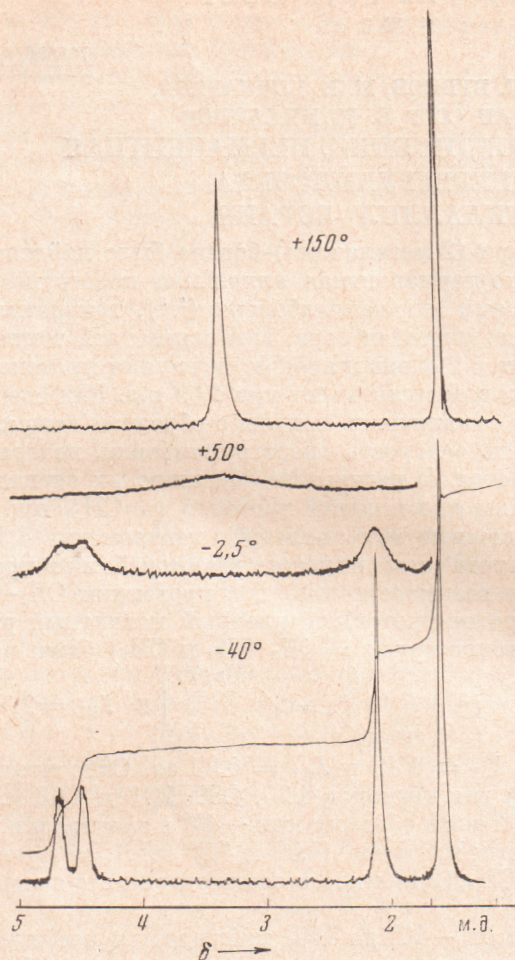


Рис. 1

Рис. 1. Спектры п.м.р. три-(2-метилаллил)-борана при разных температурах

Рис. 2. Зависимость константы скорости процесса обмена от температуры: 1 — $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3\text{B}$; 2 — раствор $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3\text{B}$ в CCl_4 (10,1 мол.%)

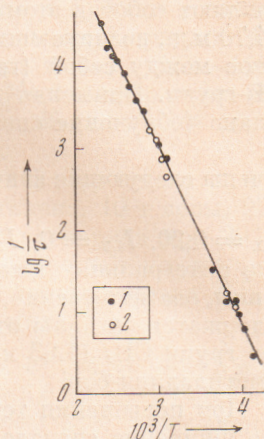


Рис. 2

лил)-борана в CCl_4 показал, что скорость перманентной аллильной перегруппировки не зависит от концентрации. Так, при концентрации 10,1 мол. % значение $1/\tau$ при температуре 70° такое же (1712 обменов в секунду), как и в индивидуальном соединении. Из рис. 2 видно также, что точки для три-(2-метилаллил)-борана и для его раствора в CCl_4 хорошо ложатся на прямую при всех исследованных температурах. Эти результаты указывают на внутримолекулярный характер аллильной перегруппировки, как и в случае триаллилборана ^(1, 2). В пользу этого механизма свидетельствуют и изложенные выше наблюдения по двойному гетероядерному резонансу. Они показывают, что спин-спиновое взаимодействие между ядрами B^{11} и протонами группы $\text{B}-\text{CH}_2$ ($J_{\text{BH}} = 3,8$ гц при 180°) сохраняется и в условиях быстрого обмена ($> 10^3$ сек⁻¹). В то же время при межмолекулярном обменном процессе J_{BH} усреднялась бы до нуля. В три-(2-метилаллил)-боране перманентная аллильная перегруппировка протекает с большей легкостью, чем в триаллилборане. Например, ее скорость при 100° равна 5709 сек⁻¹ в три-(2-метилаллил)-боране и 2421 сек⁻¹ в

турах. Например, при 180° уширение протонной линии ($\text{B}-\text{CH}_2$) равно 1 гц (ширина линии в условиях двойного $\{\text{B}^{11}\}-\text{H}$ резонанса равна 2 гц), при 150° уширение равно лишь 0,5 гц, а при -40° в результате увеличения скорости квадрупольной релаксации ядер B^{11} уширение практически не наблюдается (линия в спектре я.м.р. B^{11} ($-83,0$ м.д. относительно $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$) сильно уширяется ⁽⁴⁾).

Анализ спектров растворов три-(2-метилал-

триаллилборане. Следовательно, введение метильной группы в аллильный заместитель оказывает влияние на скорость перегруппировки.

При растворении три-(2-метилаллил)-борана в пиридине (в объемном соотношении 1 : 2, соответственно) наблюдаются существенные изменения в спектре п.м.р. по сравнению со спектром три-(2-метилаллил)-борана, заключающиеся в том, что уже при комнатной температуре наблюдается аллильный спектр, не измененный обменным процессом: для протонов $=CH_2$ — 2 сигнала при 4,27 и 4,53 м.д., для $B-CH_2$ — 1,70 м.д. и для CH_3 — 1,63 м.д. Таким образом, добавление пиридина прекращает обмен в аллильной группе. Это связано, как и в случае триаллилборана ⁽²⁾, с донорно-акцепторным взаимодействием между атомами бора и азота, т. е. с образованием комплекса — пиридината три-(2-метилаллил)-борана. Этот вывод подтверждают как изменение химического сдвига сигнала от группы $B-CH_2$ с 2,13 до 1,70 м.д. в спектре п.м.р., характерное при образовании комплексов ⁽²⁾, так и изменение химического сдвига сигнала три-(2-метилаллил)-борана в спектре я.м.р. B^{11} с $-83,0$ до $+1,6$ м.д.

Исследование спектров п.м.р. растворов три-(2-метилаллил)-борана в тетрагидрофуране и тетрагидротиофене (в объемном соотношении 1 : 2, соответственно) показывает, что указанные растворители, в отличие от пиридина, не оказывают влияния на скорость аллильной перегруппировки. Изучение спектров я.м.р. B^{11} приводит к заключению, что при комнатной температуре существует лишь слабое координационное взаимодействие между тетрагидрофураном или тетрагидротиофеном и три-(2-метилаллил)-бораном. Так в случае ТГФ химический сдвиг B^{11} при 20° равен $-82,3$ м.д., а при -10° равен $-79,4$ м.д.; в тетрагидротиофене же при 20° он равен $-80,7$ и при 0° равен $-73,4$ м.д. Отметим, что триаллилборан (химический сдвиг $B^{11} = -80,2$ м.д.) уже при комнатной температуре образует комплексы с ТГФ и тетрагидротиофеном: химические сдвиги B^{11} равны, соответственно, $-16,7$ и $-5,7$ м.д.; в спектре п.м.р. наблюдается аллильный спектр в отсутствие обмена. И.к. спектр три-(2-метилаллил)-борана (рис. 3) содержит следующие полосы: 720 ср, 885 о.с. ($\delta=CH_2$ неплоские), 1068 ср., 1251 с., 1296 с., 1380 с., 1440 ср., шир., 1450 плечо, 1644 с. ($\nu C=C$), 1760 сл., 2728 сл., 2850—60 ср., 2895 плечо, 2908 с., 2934 с., 2970 с., 3080 с. ($\nu=CH_2$). Значения частот даны в cm^{-1} .

Анализ и.к. спектра при комнатной температуре, когда обмен медленный, и при 150° , когда скорость обмена $>10^3$ сек⁻¹ (рис. 3) показал, что при повышенной температуре наблюдается лишь уширение полос по сравнению со спектром, снятым при комнатной температуре. Никакого сдвига полос по частотам или появления новых полос поглощения не наблюдается. Не изменяются и относительные интенсивности полос поглощения. В то же время в и.к. спектрах аллильных соединений переходных металлов, например, марганца ⁽⁵⁾ наблюдаются определенные изменения в зависимости от характера связи аллил — марганец — σ - или π -связь. При переходе от соединений с σ -связью к π -аллильным производным полностью исчезает полоса 1620 см^{-1} ($\nu C=C$) и появляются новые полосы в области $1500\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебанием делокализованной двойной связи. Следовательно, полученные и.к. спектры подтверждают схему (1), по которой перегруппировка включает переходное состояние II. Отметим, что и.к. спектр триаллилборана, который также не изменялся с повышением температуры от 20 до 135° , содержит следующие полосы: 905 с ($\delta=CH_2$ неплоские), 996 с. 1080 ср., шир., 1178 ср., 1272 о.с., шир., 1378 сл., 1421 ср., 1638 с. ($\nu C=C$), 1805 сл., 2830—60 ср., шир., 2910—20 ср., шир., 2973 ср., 2999 ср., 3080 с. ($\nu=CH_2$). Значения частот даны в cm^{-1} .

Таким образом, методом п.м.р. показано наличие перманентной аллильной перегруппировки в три-(2-метилаллил)-боране. Измерены скорость процесса в интервале температур $-40 \div 180^\circ$ и определена энергия активации равная 9,8 ккал/моль. Найдено, что аллильная перегруппировка протекает по внутримолекулярному механизму, о чем свидетельствуют не-

зависимость ее скорости от концентрации три-(2-метилаллил)-борана и характер усреднения константы спин-спинового взаимодействия J_{BH} при изменении температуры. В и.-к. спектрах не происходит изменений в области температур $20 \div 150^\circ$.

Спектры п.м.р. снимались на спектрометре DA-60-IL фирмы «Вариан». Химические сдвиги приведены относительно ТМС. Спектры я.м.р. B^{11} снимались на спектрометре РС-56/19 конструкции СКБ ИОХ АН СССР. Химические сдвиги приведены относительно $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

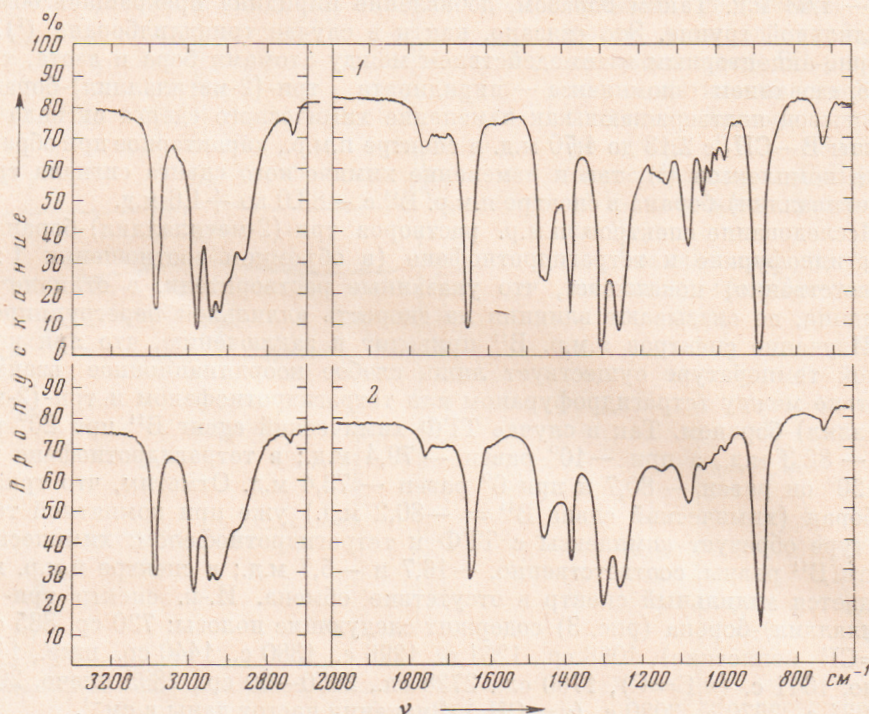


Рис. 3. И.-к. спектры три-(2-метилаллил)-борана при 25° (1) и 150° (2)

Три-(2-метилаллил)-боран (т. кип. $39-40^\circ/2$ мм, n_D^{25} 1,4583) получен с выходом 80—85% из 2-метилаллилбромиды, алюминия и бутилбората. Реакция три-(2-метилаллил)-борана с водой протекает с сильным разогреванием, причем выделяется 3 моля изобутилена и образуется борная кислота. Данные патента⁽⁶⁾, где описан синтез три-(2-метилаллил)-борана из 2-метилаллилмагнийхлорида и BCl_3 с последующим разложением солей водой, ошибочны. Таким путем, как показал эксперимент, три-(2-метилаллил)-боран получить нельзя.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов, В. С. Богданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 386.
- ² В. С. Богданов, В. Ф. Позднев и др., Теоретич. и эксп. хим., 3, 488 (1968).
- ³ В. С. Богданов, В. Ф. Позднев и др., ДАН, 193, 586 (1970). ⁴ J. A. Pople, Mol. Phys., 1, 168 (1958). ⁵ W. R. McClellan, H. H. Hoehn et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1601 (1961). ⁶ J. F. Hennion, U. S. Pat. 2 880 243, 1959; Chem. Abstr., 54, 2171 (1960).