

УДК 541.49 : 541.572

ХИМИЯ

Ж. С. ГАЛУАШВИЛИ, И. П. РОММ, Е. Н. ГУРЬЯНОВА, И. М. ВИКТОРОВА,
Н. И. ШЕВЕРДИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

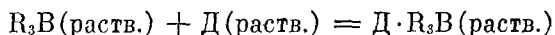
ЭНЕРГИЯ π -СОПРЯЖЕНИЯ ТРИФЕНИЛБОРА

В молекуле трифенилбора имеет место взаимодействие π -электронов фенильных колец с вакантной p -орбиталью атома бора. Свидетельством этому может служить полоса поглощения с λ_{max} 287 мμ ($\lg \epsilon = 4,0$) в у.-ф. спектре трифенилбора, которую относят к внутримолекулярному переносу заряда с ароматического кольца на вакантную орбиталь атома бора (¹). Это взаимодействие по аналогии с взаимодействием в ароматических аминах, эфирах, сульфидах и др. можно назвать π -сопряжением.

Полагают, что подобное взаимодействие имеет место во многих соединениях, содержащих атом бора в sp^2 -состоянии и атомы или группы, способные к π -взаимодействию с вакантной орбиталью бора за счет π -системы или неподеленных пар электронов гетероатомов ($\text{CH}_2=\text{CH}-$, F, Cl и др.). Эти соединения широко используются в качестве комплексообразователей, и вопрос об энергии сопряжения в этих молекулах представляется очень важным. Между тем в литературе нет сведений о каких-либо попытках экспериментально определить величины энергий сопряжения в подобных соединениях. Квантовохимические расчеты приводят к выводу об очень больших величинах энергий π -связывания в соединениях бора: 47,8 (²), 56,7 ккал/моль (³) в BF_3 ; 29,8 (²), 54,6 ккал/моль (³) в BCl_3 ; 11,8 (⁵), 15,0 ккал/моль (⁴) в $\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$. В настоящей работе сделана попытка экспериментально определить энергию π -сопряжения в молекуле трифенилбора методом комплексообразования (⁶).

Известно, что при образовании комплексов с π -донорами (аминами, эфирами и др.) молекулы BX_3 претерпевают существенную перестройку — из плоской конфигурации (sp^2) в тетраэдрическую (sp^3). Вакантная орбиталь атома бора в комплексе участвует в образовании донорно-акцепторной связи. Естественно ожидать, что π -сопряжение в трифенилборе и других соединениях бора будет нарушаться при образовании комплекса. Действительно, полоса внутримолекулярного переноса заряда в спектре трифенилбора исчезает при образовании комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ с аммиаком. У.-ф. спектр комплекса подобен спектру бензола (¹). Если энергия π -сопряжения в молекуле трифенилбора достаточно велика, то мы должны ожидать, что теплоты образования комплексов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ будут намного меньше, чем соответствующих комплексов Alk_3B , вследствие значительных затрат энергии на разрыв π -сопряжения в трифенилборе при комплексообразовании.

Мы измерили дипольные моменты и тепловые эффекты реакций образования комплексов трифенил- и триэтилбора с пиридином и γ -пиколоном (см. табл. 1). Последние были выбраны в качестве доноров, чтобы по возможности уменьшить влияние стерического фактора на физико-химические параметры комплексов. Тепловые эффекты реакций образования комплексов ($-\Delta H_{\text{к}}$, ккал/моль)



были измерены методом калориметрического титрования (⁷) в бензоле при 25°С с точностью $\pm 0,3 \div 0,5$ ккал/моль. Дипольные моменты выде-

Дипольные моменты и тепловые эффекты реакций образования комплексов Д·ВR₃ в бензоле при 25°

Комплекс	P_{∞}	R_D	μ_K	$-\Delta H_K$	μ_{DA}	$\mu_{DA}/e\tau$
$C_5H_5N \cdot B(C_6H_5)_3$	815,3 819,3	100,4 100,4	5,88 5,89*	17,7	3,4	0,45
$4-CH_3C_5H_4N \cdot B(C_6H_5)_3$	930,0 993,8	105,6 105,6	6,31 6,56*	17,9	3,4	0,45
$C_5H_5N \cdot B(C_2H_5)_3$ $(CH_3)_3N \cdot B(CH_3)_3$	585,0	57,9	5,05 3,92 ⁽¹¹⁾	18,0 17,6 ⁽¹²⁾	2,6 2,9	0,34 0,38

* Измерено в 1,4-диоксане.

ленных комплексов были измерены в бензоле и 1,4-диоксане при 25°. В табл.1 приведены: молярная поляризация комплекса при бесконечном разбавлении (P_{∞}), полученная экстраполяцией по Хедестранду; молярная рефракция (R_D), принятая равной соответствующей сумме молярных рефракций пиридина (24,2 см³)⁽⁸⁾, γ-пикколина (29,4 см³)⁽⁸⁾; триэтилбора (33,7 см³)⁽⁹⁾ и трифенилбора (76,2 см³)⁽⁹⁾; дипольный момент комплекса (μ_K , D), вычисленный по формуле

$$\mu = 0,221 P_{\infty} - R_D.$$

При рассмотрении данных табл. 1 прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что теплоты образования комплексов трифенил- и триэтилбора с пиридином совпадают в пределах ошибки опыта. Дипольные моменты этих комплексов также сравнительно близки. Значит, при образовании комплекса трифенилбора с пиридином не происходит существенной затраты энергии на разрыв π -сопряжения в трифенилборе. Поскольку из спектральных данных⁽¹⁾ следует, что π -сопряжение в комплексах трифенилбора полностью нарушено, мы можем сделать вывод, что энергия сопряжения невелика. Оценить ее можно, сопоставляя теплоты образования комплексов со степенью переноса заряда от донора к акцептору.

Дипольный момент комплекса (μ_K) можно представить в виде векторной суммы

$$\mu_K = \vec{\mu}_A + \vec{\mu}_{DA} + \vec{\mu}_D, \quad (1)$$

где μ_A и μ_D — дипольные моменты донорной и акцепторной частей комплекса, μ_{DA} — дипольный момент донорно-акцепторной связи. В исследуемых комплексах все три вектора направлены по одной прямой. Дипольный момент донорной части комплекса, как обычно, принимаем равным дипольному моменту донора, т. е. 2,2D в комплексах пиридина и 2,6D в комплексах γ-пикколина⁽⁸⁾. Дипольные моменты акцепторной части исследуемых комплексов равны дипольным моментам групп $(C_2H_5)_3B$ — и $(C_6H_5)_3B$ —. Дипольные моменты алифатического и соответствующего фенильного производного могут существенно отличаться, если в фенильном производном появляется мезомерный момент⁽¹⁰⁾. Поскольку π -сопряжение в комплексах Д·В(C_6H_5)₃ нарушено, дипольные моменты групп $(C_6H_5)_3B$ — и Alk_3B — должны быть близки. Бехер⁽¹¹⁾ оценил дипольный момент тетраэдрической группы $(CH_3)_3B$ в 0,3D, и мы принимаем μ_A в рассматриваемых комплексах равным 0,3 D. Конечно, углы СВС в комплексах трифенил- и триэтилбора могут из-за стерического фактора несколько превышать 109°, однако величина дипольного момента группы RB слишком мала, чтобы небольшие колебания в величинах углов СВС существенно изменили дипольный момент группы R₃B. Вычисленные по уравнению (1) дипольные моменты донорно-акцепторных связей и степень переноса заряда $\mu_{DA}/e\tau$ приведены в табл. 1 (e — заряд электрона,

r — длина донорно-акцепторной связи, 1,58 Å). Как видно, степень переноса заряда в комплексах азотсодержащих доноров с трифенилбором (0,45) несколько выше, чем в комплексах с триметил- и триэтилбором (в среднем 0,36).

Комплексы R_3B с аминами и пиридином являются комплексами типа nv средней силы, у которых наблюдается линейная зависимость между степенью переноса заряда от донора к акцептору и теплотой образования донорно-акцепторной связи (¹³). Используя эту зависимость и зная, что степень переноса заряда в комплексах трифенилбора на 0,09 выше, чем в комплексах триалкилбора, мы приходим к выводу, что теплоты образования донорно-акцепторных связей ($-\Delta H_{да}$) рассматриваемых комплексов трифенилбора приблизительно на 3 ккал/моль выше, чем комплексов триметил- и триэтилбора. Несколько большая акцепторная сила трифенилбора объясняется индуктивным эффектом радикалов. Индукционные константы заместителей σ^* равны +0,6, 0 и -0,1 для C_6H_5- , $CN-$ и C_2H_5- групп соответственно (¹⁴).

Теплоту образования комплекса ($-\Delta H_k$) можно представить в виде суммы

$$\Delta H_k = \Delta H_A + \Delta H_{да} + \Delta H_D, \quad (2)$$

где ΔH_A и ΔH_D — энергии перестройки акцептора и донора при комплексообразовании, $-\Delta H_{да}$ — теплота образования донорно-акцепторной связи. Теплоты образования приведенных в табл. 1 комплексов совпадают в пределах ошибки эксперимента. Энергии перестройки доноров незначительны, и во всяком случае они одинаковы, когда использовался один и тот же донор (пиридин). Поскольку теплоты образования донорно-акцепторных связей в комплексах трифенилбора на 3 ккал/моль выше, чем в комплексах триметил- и триэтилбора, то из уравнения (2) следует, что на перестройку трифенилбора при комплексообразовании расходуется на 3 ккал/моль больше, чем на перестройку триалкилбора. Разница в перестройке этих акцепторов заключается в нарушении π -сопряжения в молекуле трифенилбора при комплексообразовании. Таким образом, энергия π -сопряжения трифенилбора равна 3 ккал/моль (± 2 ккал/моль).

Энергия π -сопряжения трифенилбора очень невелика и на порядок ниже тех величин энергий π -связывания, которые для соединений такого типа дают квантовохимические расчеты. Поэтому к величинам энергий перестройки акцепторов, полученным с помощью этих расчетов, следует относиться с осторожностью.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
9 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. G. Ramsey, J. E. Leffler, J. Phys. Chem., **67**, 2242 (1963). B. G. Ramsey, J. Phys. Chem., **70**, 611 (1966).
- ² F. A. Cotton, J. R. Leto, J. Chem. Phys., **30**, 993 (1959).
- ³ D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc. A, **1967**, 1218.
- ⁴ H. Kato, K. Yamaguchi et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2144 (1965).
- ⁵ C. D. Good, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1162 (1962).
- ⁶ I. P. Romm, E. N. Gur'yanova, K. A. Kocheshkov, Tetrahedron, **25**, 2455 (1969).
- ⁷ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, ЖФХ, **39**, 932 (1965).
- ⁸ C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, S. Walker, J. Chem. Soc., **1956**, 3621.
- ⁹ W. Strohmeier, K. H. Humpfer, Zs. Elektrochem., **61**, 1010 (1957).
- ¹⁰ В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, 1968, стр. 175.
- ¹¹ H. J. Becher, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **270**, 273 (1952).
- ¹² H. C. Brown, H. Bartholomay, M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **66**, 435 (1944).
- ¹³ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, **38**, 1984 (1968).
- ¹⁴ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966, стр. 312.