

А. Ф. ЖИГАЧ, Р. А. СВИЦЫН, Е. С. СОБОЛЕВ,
И. В. ПЕРСИАНОВА

О СВОЙСТВАХ СОЛЕЙ И КИСЛОТЫ ТЕТРАЭТИНИЛБОРА

(Представлено академиком К. А. Кочешковым 1 VII 1970)

В литературе сообщалось о получении солей тетра-(фенилэтинил)-бора магниорганическим методом (¹, ²) с последующим осаждением их из водного раствора аммонийным ионом. При подкислении эти соли распадаются с образованием три-(фенилэтинил)-бора, который выделен в виде молекулярных соединений с тетрагидрофураном, аминами и пиридином (³). Известно также, что соли тетраалкил-, тетрааллилбора (⁴, ⁵) или тетравинилзамещенных бора (²) разлагаются в воде или при их подкислении.

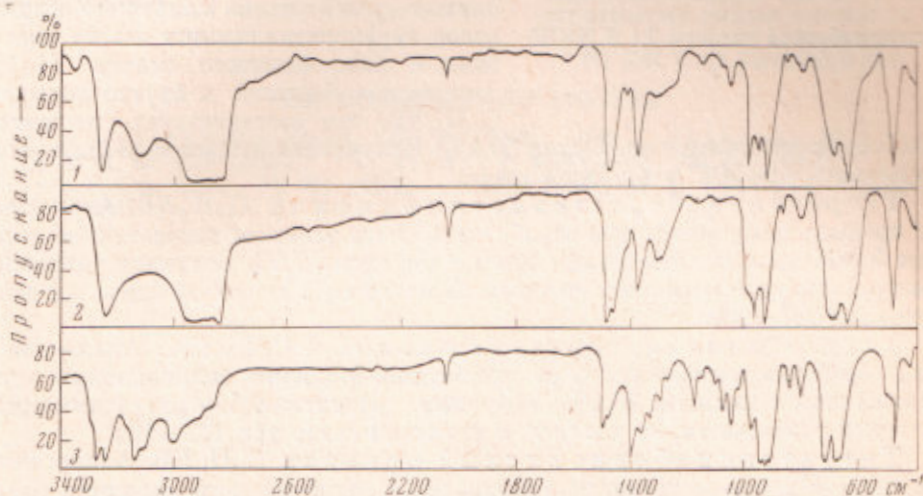
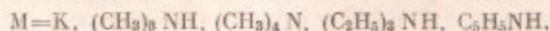
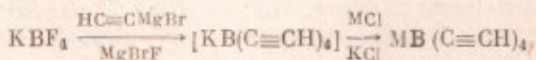


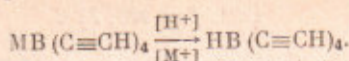
Рис. 1. И.-к. спектр тетраэтинилборотриметиламмония (1), тетраэтинилборотетраметиламмония (2), тетраэтинилборотриэтиламмония (3)

Используя для реакции ацетилен, нам удалось этим методом получить и охарактеризовать ряд неописанных до настоящего времени солей незамененного тетраэтинилбора.



И.-к. спектры полученных соединений (см. рис. 1) указывают на наличие тройной связи в области 2050 см⁻¹. Данные соли не разлагаются в кислой среде. В этой связи интересным оказался факт образования устойчивой в водных растворах, в отличие от подобных соединений алифатического и ароматического ряда, неорганической кислоты тетраэтинилбора, которая была получена пропусканием через кислую ионообменную смолу КУ-2 вод-

ных растворов солей тетраэтинилбора:



Сила кислоты охарактеризована константой диссоциации, которая была определена из кривых потенциометрического титрования водных растворов кислоты и ее солей (см. рис. 2), на которых наблюдался ярко выраженный скачок, отвечающий точке нейтрализации. Кислота тетраэтинилбора относится к числу сильных кислот, ее $pK = 2,81$ (в воде) близко к подобной величине хлоруксусной кислоты ($pK = 2,85$). Концентрированные растворы кислоты неустойчивы и подвержены разложению с образованием твердого полимера и газообразных продуктов.

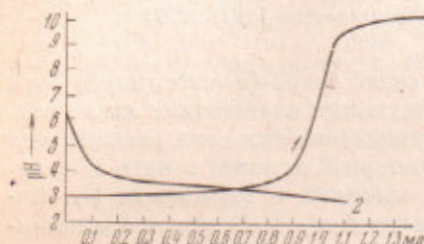


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования водных растворов тетраэтинилборной кислоты 0,1 N NaOH (1) и ее солей 0,1 N HCl (2)

нилбортриметиламмоний. Выход 30,4%. Полученное вещество разлагается, не плавясь, при 201° в инертной среде.

Тетраэтинилбортетраметиламмоний $C_{12}H_{16}NB$. Аналогично предыдущему опыту при обработке водного раствора тетраэтинилборкалия бромистым тетраметиламмонием с выходом 43,5% получили тетраэтинилбортетраметиламмоний, который разлагается в инертной среде, не плавясь, при 287—289°.

Тетраэтинилбортриэтиламмоний $C_{14}H_{20}NB$. Аналогично при обработке водного раствора тетраэтинилборкалия солянокислым триэтиламином с выходом 26,4% получили тетраэтинилбортриэтиламмоний, который разлагается, не плавясь, в инертной среде при 162—164°.

Тетраэтинилборноокислый пиридин $C_{13}H_{10}NB$. Аналогично из водного раствора тетраэтинилборкалия и солянокислого пиридина с выходом 36,7% получили тетраэтинилборноокислый пиридин с т. пл. 118—120°.

Тетраэтинилборкалий C_4H_4BK . 1,5% раствор аналитически чистого тетраэтинилбортетраметиламмония в дистиллированной воде пропустили через колонку, наполненную кислой донообменной смолой КУ-2. Затем колонку промыли еще дистиллированной водой до нейтральной среды. Превращение соли тетраэтинилбортетраметиламмония в ее кислоту прошло количественно, что подтверждается кривой потенциометрического титрования полученного раствора кислоты 0,1 N раствором едкого натра (см. рис. 2). На рис. 2 видно, что скачок на кривой соответствует точке нейтрализации. Водный раствор полученной тетраэтинилборной кислоты оттитровали раствором 1 N КОН в воде до нейтральной среды. После испарения воды и сушки в вакууме получили белое кристаллическое вещество, которое разлагается в инертной среде, не плавясь, при 248—250°.

Определение константы диссоциации. Константы электролитической диссоциации определялись из кривых потенциометрического титрования 0,001 M растворов тетраэтинилборной кислоты, тетраэтинилбортриметиламмония и тетраэтинилбортетраметиламмония (см. рис. 2). Измерения pH проводились на датском pH-метре pH-M-22, обеспечивающем

воспроизводимость измерений в пределах 0,02 pH. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод (марка G-20, 2В), сохраняющий водородную функцию в области pH 0 ÷ 12. Расчет проводился с учетом необходимых поправок по следующим формулам. Для тетраэтинилборной кислоты

$$K_a = \frac{[H^+]\{[Na^+] - [OH^-] + [H^+]\}}{C - \{[Na^+] - [OH^-] + [H^+]\}},$$

для тетраэтинилбортетраметиламмония и тетраэтинилбортриметиламмония

$$K_a = \frac{[H^+][C\{[Cl^-] + [OH^-] - [H^+]\}]}{[Cl^-] + [OH^-] - [H^+]},$$

где C — исходная концентрация определяемого вещества в титруемом объеме. Поправки на коэффициенты активности не вводились, так как для концентраций растворов, с которыми мы работали, они невелики и не выходят за пределы точности определений. Все исследованные вещества были тщательно очищены, а дистиллированная вода не содержала двуокиси углерода, что проверялось сравнением кривой титрования воды с теоретической кривой.

Магнийорганическим методом впервые получен ряд солей тетраэтинилбора. Получена тетраэтинилборная кислота и определена константа диссоциации ее из кривых потенциометрического титрования как самой кислоты, так и ее солей.

Поступило
19 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Krüerke, Naturforsch., 116, 364 (1956). ² В. А. Сазонова, Н. Я. Конрад, ЖОХ, 26, 1876 (1956). ³ U. Krüerke, Naturforsch., 116, 676 (1956). ⁴ D. T. Hurd, J. Org. Chem., 13, 711 (1948). ⁵ G. Wittig, G. Z. Keicher, Naturwiss., 34, 216 (1947).