Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ХИМИЯ

Я. М. ПАУШКИН и Л. В. ОСИПОВА

О СОЕДИНЕНИЯХ ФТОРИСТОГО БОРА СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ И ХЛОРИДАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 16 II 1955)

Фтористый бор образует многочисленные молекулярные соединения с рядом органических веществ, содержащих атом кислорода, азота, серы, фосфора и фтора. Особенно разнообразны соединения фтористого бора с кислород- и фторсодержащими веществами. Образование молекулярных соединений этого типа связано со способностью атома бора принимать один электрон, превращаясь в четырехвалентный отрицательно заряженный, а атомов кислорода и азота — отдавать электрон с образованием положительного заряда и изменением валентности. Многие молекулярные соединения фтористого бора широко применяются как катализаторы. Среди них наибольшее применение имеют этилэфират фтористого бора $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$, гидрат фтористого бора $H_2O \cdot BF_3$, соединение фтористого бора с фосфорной кислотой $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и др.

Соединения фтористого бора с углеводородами, свободными радикалами и хлоридами в литературе не описаны. Так, фтористый бор не образует молекулярных соединений с насыщенными углеводородами; с непредельными соединениями такие соединения также не доказаны. То же относится и к органическим хлоридам, над поверхностью которых в газометрах может храниться фтористый бор. Растворимость фтористого бора в углеводородах измеряется сотыми долями процента. Повидимому, несколько больше растворимость фтористого бора в непредельных углеводородах, особенно в полимерах, получаемых при полимеризации олефинов в присутствии BF_3.

Исследование возможности образования соединений фтористого бора с углеводородными радикалами представляет интерес в связи с механизмом катализа с участием карбоний-ионов и свободных радикалов.

В качестве объекта исследования был выбран гексафенилэтан, который диссоциирует в растворах или на свободные нейтральные радикалы трифенилметила (открыто Гомбергом [1])

$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot,$$

или, в зависимости от растворителя, на заряженные углеводородные ионы

$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-$$

(как установил Вальден [2] по электропроводности гексафенилэтана в растворе сернистого ангидрида).

Свободные органические радикалы содержат нечетное число электронов, т. е. один электрон является неспаренным. Все возможные

реакции свободных радикалов происходят путем образования электронных пар, так как соединение неспаренных электронов дает выигрыш энергии.

Карбоний-ионы гексафенилэтана могут быть фиксированы в виде молекулярных соединений.

Катион дает соединения с эфирами:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)^{\cdot}_3 + O(C_2H_5)_2 \rightarrow [(C_6H_5)_3C:O^+(C_2H_5)]C^-(C_6H_5)_3,$$

где катион стабилизирован вследствие образования донорной связи со свободной электронной парой атома кислорода.

В неионизирующих растворителях, например, в бензоле, гексафенилэтан диссоциирует на свободные радикалы, которые нейтральны.

Растворы трифенилметила реагируют со щелочными металлами с образованием кирпично-красных соединений:

$$(C_6H_5)_3C^{\cdot} + Na \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^-Na^+.$$

Растворы этих веществ проводят электрический ток вследствие образования аниона трифенилметила ([3]).

Известно соединение трифенилметил-фторборат ([4]), которое получается по реакциям:

$$CH_3COBF_4 + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow (C_6H_5)_3C^+\cdot(BF_4)^- + CH_3COCl,$$

$$(C_6H_5)_3CF + BF_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+\cdot(BF_4)^-.$$

Эти соединения в известной степени аналогичны фторборатам металлов $MeBF_4$, в которых вместо атома металла находится органический радикал.

Вероятно, что атом хлора координируется с фтористым бором значительно труднее, так как до сих пор не удалось получить комплекса фтористого бора с хлорметаном или другими хлоридами. Имеется предположение, что только ион хлора может давать такие соединения ([4], стр. 79; [5]).

В данной работе изучалось взаимодействие фтористого бора с гексафенилэтаном и трифенилхлорметаном.

Синтез трифенилхлорметана проводился по известной методике ([6]) конденсацией четыреххлористого углерода с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Трифенилхлорметан очищался перегонкой в вакууме (т. кип. 195° при 7—8 мм рт. ст.) и представлял светложелтые кристаллы с т. пл. 108° (по литературным данным ([6]) 108—111°).

Из трифенилхлорметана получался гексафенилэтан по методу Гомберга ([7]) взаимодействием хлорида с цинковой пылью при кипячении. В результате реакции получается бензольный раствор гексафенилэтана желтой окраски.

При насыщении бензольного раствора трифенилхлорметана фтористым бором на дне сосуда выпадает темнобурая жидкость, сверху остается бензольный раствор. Темнобурая жидкость представляет насыщенный раствор комплекса фтористого бора с трифенилхлорметаном в бензоле, которого, как было показано, содержится в этой жидкости около 35%.

Из темнобурой жидкости в вакууме был отогнан бензол, после чего в перегонной колбе остались красно-коричневые кристаллы, дымящие на воздухе, с т. пл. 70—80°. Заметное разложение вещества начинается выше 150°.

При насыщении бензольного раствора гексафенилэтана фтористым бором выпадает темнобурая вязкая жидкость, а затем кристаллы, которые плавятся без разложения около 60—65°.

Определялось содержание фтористого бора в полученных комплексах и их молекулярный вес.

Фтористый бор в комплексах определяется титрованием 0,1 *н* раствором KOH или $Ba(OH)_2$ в присутствии 10% раствора хлористого кальция, способствующего гидролизу фтористого бора:

$$4BF_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HBF_4,$$

$$HBF_4 + 2CaCl_2 + 3H_2O \rightarrow 2CaF_2 + H_3BO_3 + 4HCl.$$

Борная кислота лежит вне интервала перехода pH для метилоранжа и поэтому не влияет на результаты определения. Навеска 0,1—0,4 г вещества, содержащего BF_3, гидролизуется в закрытой колбе при взбалтывании в течение 15 мин., а затем нагревается, после чего охлажденный раствор титруется KOH или $Ba(OH)_2$ в присутствии метилоранжа.

При определении BF_3 в комплексе с трифенилхлорметаном учитывается гидролиз хлорида, однако для гидролиза хлорида требуется длительное кипячение вещества. Таким же образом может быть определен хлор в трифенилхлорметане.

Определение молекулярного веса соединений фтористого бора проводилось в расплавленном феноле криоскопическим методом по обычной методике.

Хорошее соответствие вычисленных и найденных данных по содержанию BF_3 и молекулярному весу для известного вещества $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ говорит о достоверности полученных данных для новых соединений (см. табл. 1).

Таблица 1

Соединение	BF_3 в %		Мол. вес		Диссоциация в феноле	
	выч.	найден.	выч.	найден.	диссоц. в %	конц. в мг/см³
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	47,9	45,2; 47,2	142	142; 143	нет	15,8*
$(C_6H_5)_3C \cdot BF_3$	21,87	21,8; 20,7	311	176; 173	78,7	18,0
$(C_6H_5)_3CCl \cdot BF_3$	19,6	19,1; 19,6	346	198; 212; 245	59,7	35,8

* Среднее значение концентрации.

На основании результатов анализа и молекулярного веса определялась степень диссоциации по формуле $\alpha = i - 1$, где $i = \frac{\text{вычисл. мол. вес}}{\text{опытн. мол. вес}}$.

Таким образом, впервые показано, что трифенилхлорметан образует молекулярное соединение со фтористым бором, которое, вероятно, имеет структуру

$$(C_6H_5)_3CCl + BF_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ \cdot (BF_3Cl)^-,$$

которое диссоциирует в фенольном растворе.

Молекулярные соединения фтористого бора с хлоридами, насколько нам известно, до сих пор обнаружены не были.

Фтористый бор образует также мелекулярное соединение с трифенилметилом при пропускании BF_3 через бензольный раствор гексафенилэтана:

$$(C_6H_5)_3C\cdot + BF_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ \cdot BF_3^-,$$

которое также в значительной степени диссоциировано в феноле. Положительно заряженный атом углерода в трифенилметиле является

по существу ионом карбония, которому приписывается роль промежуточного соединения в реакциях алкилирования и полимеризации согласно механизму

$$i\text{-}C_4H_8 + H^+ \rightarrow i\text{-}C_4H_9^+ + \xrightarrow{C_4H_8} i\text{-}C_8H_{17}^+ \rightarrow C_8H_{16} + H^+.$$

В соединении $(C_6H_5)_3C^+ \cdot BF_3^-$ ион трифенилметила связан со фтористым бором. Возможно, что при полимеризации фтористый бор образует сходные соединения с олефинами:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C = CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} + BF_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C^+ - CH_2 - BF_3^- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix},$$

в которых атом бора связан с атомами углерода за счет валентных и ионных электростатических сил, так как атом бора при присоединении электрона переходит в четырехвалентный отрицательный.

Возможно, что на образование ионно-радикальных продуктов при полимеризации изобутилена в присутствии фтористого бора указывает появление иногда глубокой (фиолетовой, красновато-фиолетовой) окраски полимеров, которая исчезает после водной промывки. Спектры адсорбции окрашенных полимеров олефинов с BF_3 имеют характер, близкий к спектрам адсорбции растворов $(C_6H_5)_3C^+BF_3^-$ в углеводородах.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Gomberg, Ber., **33**, 3150 (1900). [2] P. Walden, Zs. phys. Chem., **43**, 385 (1903). [3] W. Schlenk, E. Marcus, Ber., **47**, 1664 (1914). [4] H. S. Booth, D. R. Martin, Boron Trifluoride and its Derivates, N. Y., 1949, p. 146, 238. [5] Brit. Patent 486887, 13 VI 1938. [6] Л. Гатерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, 1948, стр. 388. [7] M. Gomberg, L. H. Cone, Ber., **37**, 2033 (1904).