

54
A 87

СКОМ

АКАДЕМИИ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Е.М. ШАНКОВА
АЛКИЛМЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫЕ БОРАНА

/О.72 Органическая химия/

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

Москва - 1969

11

СК

Работа выполнена в лаборатории карбоциклических соединений
Института Органической Химии им. Н.Д.Зелинского АН СССР.

Научные руководители:

Член-корреспондент АН СССР Б.М.Михайлов
Кандидат химических наук Т.А.Щаголева

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук В.А.Тартаковский
Кандидат химических наук Р.А.Свицид

Ведущее предприятие: Институт Нефтехимического синтеза
АН СССР им. А.В.Топчиева.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся
темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в за-
седании Ученого Совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете
"Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться
в научной библиотеке ИОХ АН СССР /Москва, Ленинский проспект, 47/.

Ориентировочная дата защиты *июнь* 1969 г.

Дата рассылки автореферата *14 мая* 1969 г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
кандидат химических наук

T. I. Levi
Т.И.Леви/

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A 87

Настоящая работа представляет собой часть исследований по
химии соединений бора, проводимых в лаборатории карбоциклических
соединений Института органической химии им. Н.Д.Зелинского, и
посвящена изучению алкилмеркаптопроизводных бора.

В последние 15-20 лет интенсивно развивается химия диборана,
являющегося простейшим представителем чрезвычайно интересного
класса соединений - гидридов бора. Это связано, с одной стороны,
с практическим значением борородородов; с другой стороны - хими-
ческие превращения диборана и его производных позволяют выяснить
механизмы таких важных для теоретической химии процессов, как
комплексобразование, ассоциация и диспропорционирование элек-
трон-дефицитных соединений.

Однако, несмотря на большое число работ, посвященных дибора-
ну и его производным, алкилмеркаптобораны почти не изучались.
А, между тем, исследования, проведенные в предшествующие годы
в нашей лаборатории, показали высокую реакционную способность
эфиров тиоборорганических кислот, позволяющую на их основе синте-
зировать разнообразные типы соединений бора. В связи с этим
алкилмеркаптопроизводные бора представлялись интересным объек-
том исследования.

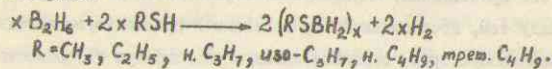
Нами исследовались способы получения и свойства моно- и
диалкилмеркаптоборанов, а также тиоборатов.

Моноалкилмеркаптобораны
/полимеры и тримеры/

К началу нашей работы единственным исследованием в этой
области была опубликованная в 1954 г. статья Берга и Вагнера.
В ней авторы показали, что при взаимодействии диборана и метил-

меркаптана в газовой фазе образуется твердый полимер метилмеркаптоборана. При действии триметиламина или дибора полимер превращается в неустойчивый триметиламинный комплекс метилмеркаптоборана и метилмеркаптодидборан. Складывалось впечатление, что вследствие экспериментальных затруднений, которые встретились при исследовании метилмеркаптопроизводных борана, дальнейшая работа в этой области является мало перспективной. Тем не менее мы предприняли исследование алкилмеркаптопроизводных борана, надеясь получить интересные результаты при проведении реакций меркаптанов с дидбораном в эфирной среде. Действительность оправдала наши ожидания.

При введении газообразного дидборана в эфирный раствор меркаптана /соотношение реагентов 1:2/ образуются полимеры алкилмеркаптоборанов



Полимеры метил- и трет.бутилмеркаптоборана представляют собой твердые вещества, остальные полимеры алкилмеркаптоборанов — вязкие сиропообразные жидкости. Все полимерные алкилмеркаптобораны нерастворимы в углеводородных растворителях, но растворяются в тетрагидрофуране; сиропообразные полимеры набухают в эфире. Порошкообразные полимеры метил- и трет.бутилмеркаптоборана устойчивы при комнатной температуре в атмосфере сухого азота. В отличие от них сиропообразные полимеры при длительном хранении самопроизвольно превращаются в подвижные жидкости, представляющие собой тримеры алкилмеркаптоборанов. Образование тримеров ускоряет-

ся в присутствии эфира или при нагревании

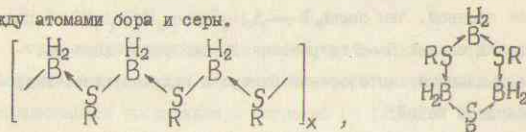


Полимеры метил- и трет.бутилмеркаптоборана могут быть превращены в соответствующие тримеры растворением в тетрагидрофуране.

Тримеры алкилмеркаптоборанов (за исключением кристаллического тримера трет.бутилмеркаптоборана) представляют собой подвижные жидкости, легко растворимые в органических растворителях.

В ИК-спектрах алкилмеркаптоборанов, как тримеров, так и полимеров, отсутствуют полосы поглощения, отвечающие мостиковым водородным связям, и наблюдаются сильные полосы поглощения при частотах 2412–2420 и 2465–2470 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям BH_2 -группы в соединениях координационно-связанного бора.

Ассоциация мономерных частиц алкилмеркаптоборанов в полимерах осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомами бора и серы.



Тримеры алкилмеркаптоборанов, 1,3,5-триалкилциклотрибортианы, имеют циклическое строение с полукоординационными связями между атомами бора и серы. Полукоординационная связь по своей природе является промежуточной между ковалентной связью, когда каждый из атомов, образующих связь, предоставляет по одному электрону, и обычной координационной связью, образуемой за счет электронной пары атома-донора. Полукоординационная связь должна быть слабее ковалентной, но прочнее обычной координационной связи, так как

энергетические потери, обусловленные величиной потенциала ионизации молекулы донора, в этом случае приходится не на одну, а на две связи. Эти различия в прочности наглядно иллюстрируются различием в химическом поведении полимеров и тримеров алкилмеркаптоборанов. Свидетельством большей термодинамической устойчивости системы полукординативных связей по сравнению с координационными является самопроизвольное превращение полимеров алкилмеркаптоборанов в тримеры, значительно ускоряющееся при нагревании. Роль тетрагидрофурана в превращении порошкообразных полимеров метил- и трет.бутилмеркаптоборанов в соответствующие тримеры, вероятно, заключается в промежуточном образовании комплекса алкилмеркаптоборана с молекулой растворителя, который далее превращается в тример. Таким образом, под влиянием тетрагидрофурана происходит диссоциация полимера, т.е. координационная связь $B \rightarrow O$ оказывается более прочной, чем связь $B \rightarrow S$, однако, образование полукординативных связей $B \rightarrow S$ энергетически еще более выгодно.

Полимеры алкилмеркаптоборанов быстро и количественно гидролизуются холодной водой;



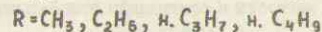
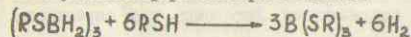
1,3,5-триалкилциклотрибортианы не гидролизуются при комнатной температуре и процесс гидролиза не происходит до конца даже при длительном кипячении. 1,3,5-триалкилциклотрибортианы устойчивы также по отношению к окислителям. Они практически не изменяются на воздухе и полностью не окисляются перекисью водорода в кипящем щелочном растворе.

Спирты легко разлагают полимеры алкилмеркаптоборанов при комнатной температуре. Алкоголиз тримеров при комнатной темпера-

туре протекает очень медленно, однако, при кипячении происходит быстрое и количественное разложение, что позволило использовать эту реакцию как метод анализа алкилмеркаптоборанов на содержание бора и активного водорода.



При взаимодействии полимеров алкилмеркаптоборанов с соответствующими меркаптанами в большей или меньшей степени в зависимости от природы меркаптана происходит дальнейшее замещение водорода при атоме бора на алкилмеркаптогруппы и получается смесь моно- и диалкилмеркаптоборанов. Тримеры при комнатной температуре с меркаптанами не реагируют. Однако, при 100–150° эта реакция имеет место, причем все атомы водорода замещаются на алкилмеркаптогруппы и получаются эфиры тиоборной кислоты



Эта реакция представляет собой простой и удобный метод синтеза алкилтиоборатов. Для получения тиоборатов низкокипящие метил- и этилмеркаптан пропускали в нагретый до 120–140° соответствующий тример с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы подерживалась в этом интервале. В случае высших меркаптанов необходимая для осуществления реакции температура достигается при кипячении соответствующего тримера с избытком меркаптана. Выходы алкилтиоборатов составляют ~80% от теоретического.

Полимеры алкилмеркаптоборанов отличаются невысокой термической устойчивостью. 1,3,5-триалкилциклотрибортианы совершенно устойчивы при температурах ниже 100°. При более высокой температуре они пиролизуются.

Различия в реакционной способности между полимерами и тримерами алкилмеркаптоборанов проявляются и в реакции с непредельными соединениями. Первые являются активными гидроборирующими агентами, легко присоединяются к олефиновым и диеновым углеводородам. Тримеры алкилмеркаптоборанов инертны по отношению к непредельным соединениям при комнатной температуре, проведение же реакции при нагревании приводит к сложной смеси продуктов.

Гидроборирование диенов полимерами алкил-
меркаптоборанов и хлорбораном

Полимеры алкилмеркаптоборанов являются активными гидроборирующими агентами с электроотрицательным заместителем большого объема, вызывающим существенные пространственные затруднения в реакциях с непредельными соединениями. Интересно было определить влияние этого заместителя на легкость и ориентацию присоединения к диеновым углеводородам. В качестве примера был выбран полимер *n*-бутилмеркаптоборана. Для сравнения было исследовано также гидроборирование диенов хлорбораном, реагентом с еще более сильным электроотрицательным заместителем.

Мы изучили гидроборирование как сопряженных диенов /бутадиен-1,3, изопрен/, так и диенов с изолированными двойными связями /пентадиен-1,4, диаллил/. Во всех случаях реакция проводилась путем прибавления диена при комнатной температуре к свежеприготовленному полимеру *n*-бутилмеркаптоборана или хлорборану в эфире.

В одной серии опытов реакционную массу, остающуюся после удаления растворителя, окисляли щелочным раствором перекиси водо-

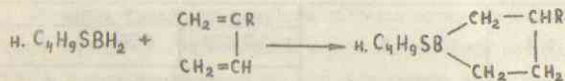
рода. Образовавшиеся при этом диолы анализировали методом газожидкостной хроматографии и на основании результатов хроматографирования судили об ориентации гидроборирования. В опытах другой серии борорганические соединения выделяли из реакционной массы фракционированной перегонкой. Состав смесей диолов, получаемых при окислении продуктов гидроборирования, приводится в таблице; для сравнения приведены данные Брауна по гидроборированию диенов дибораном.

Таблица

Диен	Диол	Гидроборирующий агент		
		$n.C_4H_9SBH_2$	$ClBH_2$	B_2H_6
содержание диолов в %				
Бутадиен-1,3	Бутандиол-1,4	77	75	76
	Бутандиол-1,3	19,5	20,6	24
	Бутандиол-1,2	3,5	4	
Изопрен	2-метилбутандиол-1,4	95		87
	2-метилбутандиол-1,3	5		13
Пентадиен-1,4	Пентандиол-1,5	50	53,3	38
	Пентандиол-1,4	50	46,7	62
Диаллил	Гександиол-1,6	80,3	74	78-82
	Гександиол-1,5	17,0	16	13-16
	Гександиол-2,5	2,7/?/ два пика	10	4-6

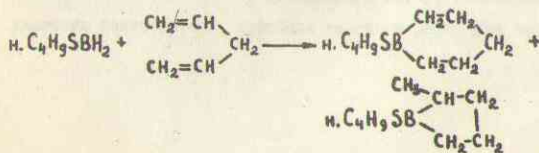
Как видно из сопоставления данных по гидроборированию диенов дибораном, хлорбораном и н.бутилмеркаптобораном, ориентация присоединения определяется прежде всего природой диена. Замещение атома водорода электроотрицательным атомом галоида или объемистой алкилмеркаптогруппой не оказывает существенного влияния на этот процесс.

При фракционированной перегонке продуктов гидроборирования бутадиена-1,3 и изопрена полимером н.бутилмеркаптоборана получены соответственно 1-бутилмеркапторациклопентан и 3-метил-1-бутилмеркапторациклопентан /выходы 56 и 65%, соответственно/.



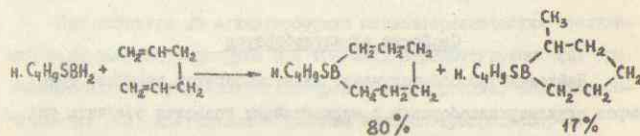
Таким образом, эта реакция может быть использована для синтеза борациклопентанов, а также соответствующих диолов, поскольку окисление полученных соединений приводит к практически чистым бутандиолу-1,4 и 2-метилбутандиолу-1,4.

Присоединение н.бутилмеркаптоборана к пентадиену-1,4 происходит в равной степени, как в положении 1,5, так и в положении 1,4. Выделенная при перегонке продуктов гидроборирования низкокипящая фракция представляет собой индивидуальное шестичленное циклическое соединение, а смесь 1-бутилмеркапторациклогексана /55%/ и 2-метил-1-бутилмеркапторациклопентана /45%/.

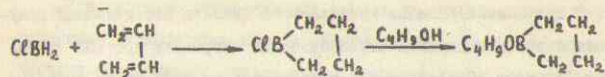


С целью изомеризации пятичленного цикла в шестичленный полученную смесь моноциклических соединений нагревали при 150° в течение 11 часов. Последующее окисление реакционной массы привело к выделению смеси диолов, состоящей из пентадиола-1,5 /90%, пентадиола-1,4 /9,2% и незначительных количества /~1%/ пентадиола-2,4. Однако, перегонкой продуктов изомеризации удается выделить лишь 60% производных борациклоалканов /в основном - 1-бутилмеркапторациклогексана - 90%. Образование значительных количеств высококипящих продуктов указывает на то, что термическая изомеризация сопровождается более глубокой деструкцией.

Взаимодействие н.бутилмеркаптоборана и диалгила также не приводит к получению индивидуальных соединений. Смесь диолов, образующихся при окислении как сырой реакционной массы, так и фракции, отвечающей циклическим соединениям, имеет одинаковый состав /см. табл./.

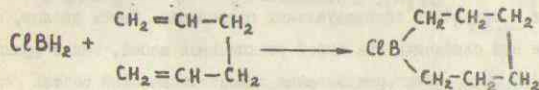


Выделить индивидуальные борорганические соединения путем фракционированной перегонки продуктов гидроборирования бутадиена-1,3 хлорбораном не удается. При обработке продуктов реакции н.бутиловым спиртом можно получить с 40% выходом 1-бутоксирборациклопентан.



Циклические соединения, получаемые при гидроборировании хлорбораном пентадиена-1,4, представляет смесь I-хлорборациклогексана /69%/ и I-хлор-2-метилборациклопентана /31%/. Как и в случае н-бутилмеркаптопроизводных, попытка изомеризовать эту смесь не дает удовлетворительных результатов.

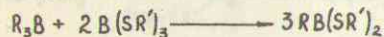
Взаимодействием хлорборана и диаллила довольно гладко удается получить I-хлорборациклопентан /выход 69% от теорет./.



Свойства алкилтиоборатов

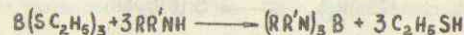
Найденный способ получения алкилтиоборатов реакцией тримеров алкилмеркапторборанов с меркаптанами позволит получить ряд соединений этого ранее труднодоступного класса и исследовать некоторые их превращения. Мы изучили поведение алкилтиоборатов в реакциях с бортриалкилами, аминами, Zr - и Mg -органическими соединениями, литийалюминийгидридом и тримерами алкилмеркапторборанов.

При нагревании бортриалкилов с тиоборатами /соотношение реагентов 1:2/ при 250° в течение 30-35 час. образуются эфиры алкилтиоборных кислот.



$\text{R} = \text{n. C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{n. C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n. C}_4\text{H}_9$

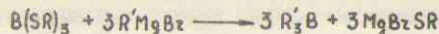
Превращения тиоборатов под влиянием аминов были исследованы на примере этилтиобората. Оказалось, что при действии первичных или вторичных аминов происходит последовательное замещение алкилмеркаптогрупп на соответствующие аминогруппы и, в зависимости от соотношения реагентов, получаются N-замещенные бис/алкилмеркапто/аминобораны, алкилмеркапто-бис-/амино/бораны и трис/амино/бораны



а) $\text{R}' = \text{H}$, б) $\text{R}' = \text{R}$

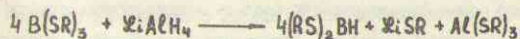
С пиридином этилтиоборат образует комплекс, устойчивый при комнатной температуре, но легко диссоциирующий при умеренном нагревании.

При действии на алкилтиобораты металлоорганических соединений одновременно реагирует все три алкилмеркаптогруппы. Так при взаимодействии этилтиобората и пропилмагнийбромида, взятых в соотношении 1:3, получается с высоким выходом трипропилборан.



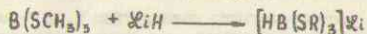
Проведение же реакции с меньшим количеством металлоорганического соединения приводит к смеси продуктов.

Алкилтиобораты при комнатной температуре гладко реагируют с литийалюминийгидридом, превращаясь в диалкилмеркапторбораны.



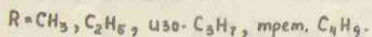
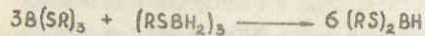
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n. C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{n. C}_4\text{H}_9, \text{трим. C}_4\text{H}_9$.

Метилтиоборат образует с гидридами металлов устойчивые комплексы. При длительном нагревании метилтиобората с гидридом лития был получен триметилмеркаптоборогидрид лития.



Эта соль термически устойчива и при нагревании до 300° не претерпевает никаких изменений, однако, разлагается под действием хлористого водорода.

Алкилтиобораты вступают в обменную реакцию с тримерами алкилмеркаптоборанов с образованием диалкилмеркаптоборанов.



Диалкилмеркаптобораны

Восстановление тиоборатов и их обменные реакции с тримерами алкилмеркаптоборанов были использованы для синтеза диалкилмеркаптоборанов. Исследование свойств этих соединений показало, что их устойчивость зависит от природы входящих в их состав алкильных групп. Из полученных нами диалкилмеркаптопроизводных борана только ди-трет.бутилмеркаптоборан является стабильным соединением, не изменяющимся при длительном хранении. Другие диалкилмеркаптобораны обнаруживают склонность к диспропорционированию. Даже свежеперегнанные вещества, отвечающие по данным элементарного анализа диалкилмеркаптоборанам, содержат значительные примеси продуктов симметризации — моноалкилмеркаптоборанов и тиоборатов. Количественный состав получаемых смесей был определен с помощью ИК-спектроскопии — по интенсивностям полос при частотах 2540 см⁻¹ /для диал-

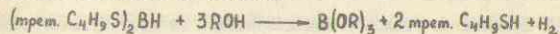
килмеркаптоборана/ и 2418 см⁻¹, 2470 см⁻¹ /для моноалкилмеркаптоборана/. В качестве эталонов использовались ди-трет.бутилмеркаптоборан и соответствующие тримеры моноалкилмеркаптоборанов. Проведенное исследование показало, что свежеперегнанные продукты лишь на 50% состоят из диалкилмеркаптоборанов, а кроме того содержат ~ 25% моноалкилмеркаптоборана и столько же тиобората. Далее было установлено, что концентрация мономера диалкилмеркаптоборана изменяется не пропорционально концентрации смеси. Для диметилмеркапто- и диэтилмеркаптоборана она колеблется от 40-50% в разбавленных растворах /~ 0,2 M/ до 15% в более концентрированных /~ 0,7 M/.

Для диизопропилмеркаптоборана это различие менее значительно. Эти факты говорят об ассоциации диалкилмеркаптоборанов, что, возможно, и обуславливает еще их склонность к диспропорционированию. Следует отметить, что стабильный ди-трет.бутилмеркаптоборан мономерен.

Процесс диспропорционирования диметилмеркапто- и диэтилмеркаптоборанов является равновесным. При комнатной температуре равновесие устанавливается через 10-12 дней. Равновесная смесь содержит 15-20% диалкилмеркаптоборана и 40-43% моноалкилмеркаптоборана и тиобората. Ди-изопропилмеркаптоборан, ди-н.пропилмеркаптоборан и ди-н.бутилмеркаптоборан при длительном стоянии симметризируются нацело.

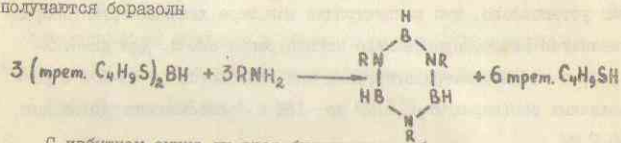
На примере устойчивого к диспропорционированию представителя диалкилмеркаптоборанов — ди-трет.бутилмеркаптоборана, были изучены некоторые свойства этих соединений. Ди-трет.бутилмеркаптоборан при комнатной температуре полностью гидролизуется водой, очень

энергично реагирует со спиртами.

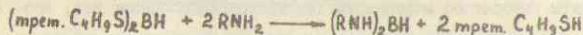


R = H, Алкил.

При взаимодействии ди-трет.бутилмеркаптоборана с первичными аминами в зависимости от соотношения реагентов получаются различные продукты. Если реагенты взяты в эквивалентных количествах, то получаются боразолы



С избытком амина ди-трет.бутилмеркаптоборан превращается в бис/алкиламино/боран.



ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии диборана и меркаптанов в эфирном растворе и соотношении реагентов 1:2 образуются полимеры алкилмеркаптоборанов.

2. Полимеры этил-, н.пропил-, изопропил- и н.бутилмеркаптоборанов самопроизвольно превращаются в соответствующие тримеры - 1,3,5-триалкилциклотрибортианы. Полимеры метил- и трет.бутилмеркаптоборана, устойчивые при хранении, превращаются в тримеры в тетрагидрофурановом растворе.

3. 1,3,5-триалкилциклотрибортианы устойчивы по отношению к окисляющим и гидролизующим агентам, не реагируют с непредельными соединениями. Полимеры алкилмеркаптоборанов являются значитель-

но более реакционноспособными, чем тримеры.

4. Полимеры алкилмеркаптоборанов и хлорборан присоединяются к диеновым углеводородам. Ориентация гидроборирования определяется природой диена и не зависит от природы гидроборирующего агента

5. Реакции полимеров алкилмеркаптоборанов с буталиеном и изопреном могут быть использованы для получения пятичленных борсодержащих гетероциклов. Взаимодействие полимеров алкилмеркаптоборанов с пентадиеном-1,4 и диаллилом приводит к смеси изомерных борациклоалканов.

6. Тримеры алкилмеркаптоборанов реагируют с меркаптанами при 100-120° с образованием алкилтиоборатов.

7. При нагревании тиоборатов с бортриалкилами образуются эфиры алкилтиоборных кислот.

8. Первичные и вторичные амины реагируют с тиоборатами с образованием N-замещенных бис/алкилмеркапто/аминоборанов, алкилмеркапто-бис/амино/боранов и трис/амино/боранов. С третичными аминами тиобораты образуют комплексные соединения.

9. При действии на тиобораты Li- или Mg-органических соединений происходит одновременное замещение всех трех алкилмеркаптогрупп.

10. При восстановлении алкилтиоборатов литийалюминийгидридом получают диалкилмеркаптобораны.

11. Тиобораты вступают в обменные реакции с тримерами алкилмеркаптоборанов с образованием диалкилмеркаптоборанов.

12. Устойчивость диалкилмеркаптоборанов зависит от природы алкильных радикалов. Ди-трет.бутилмеркаптоборан является стабильным соединением. Диметил- и диэтилмеркаптобораны при ком-

натной температуре частично претерпевают диспропорционирование в тримеры алкилмеркаптоборанов и тиобораты, тогда как ди-н.пропил-, диизопротил- и ди-н.бутилмеркаптобораны симметризируются нацело.

Материал диссертации опубликован в следующих статьях.

1. Т.А.Щеголева, Е.М.Белявская, ДАН СССР, 136, 638 /1961/.
2. Б.М.Михайлов, Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, Изв. АН СССР, сер. хим. 1961, 916.
3. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, Б.М.Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1961, 918.
4. Б.М.Михайлов, Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, В.Д.Шелудяков, Изв. АН СССР, сер. хим. 1961, 1183.
5. Б.М.Михайлов, Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, В.Д.Шелудяков, Изв. АН СССР, сер. хим. 1961, 1218.
6. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, Б.М.Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 494.
7. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, В.Г.Киселев, Б.М.Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1964, 365.
8. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, В.Г.Киселев, Б.М.Михайлов, ХОХ, 35, 1078 /1965/.
9. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, М.Н.Бочкарева, Б.М.Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 1306.
10. Т.А.Щеголева, Е.М.Шашкова, Б.М.Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, 366.

Работа была частично доложена на II Всесоюзном совещании по химии неорганических гидридов /Москва, ноябрь, 1968 г./.

Т05779, Тираж 150экз. Заказ № 208.

ОКМН Статуправления Московской обл.