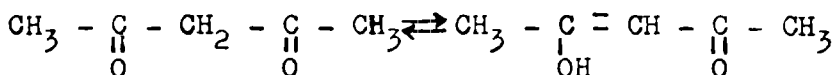


Catedra de chimie anorganică a I.M.F. din Tg.-Mureș (cond.: conf. T. Goina,  
doctor în chimie)

EFECTE TERMICE ÎN REACȚIA TRIBUTILBORATULUI  
CU ACETILACETONA ȘI PIROCATECHINA

T. Goina, Maria Olariu

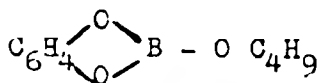
Este cunoscut că acetilacetona prezintă tautomeria cetoenolică:



astfel că prin pierderea unui proton, poate forma cicluri chelatice de 6 atomi, cu un mare număr de metale. Mulți dintre aceștia sînt complecși neutri de tipul  $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$  unde  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ , iar  $\text{acac} =$  acetilacetona, sau, pentru metalele trivalente:  $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ,  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ , etc. Unii din acești acetilacetonați sînt solubili în solvenți organici; cei ai  $\text{V}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$  sînt ușor volatili, iar ai  $\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ , pot fi distilați (1). Borul, avînd covalența maximă 4 nu poate forma un complex neutru de tipul  $[\text{B}(\text{acac})_3]$ , dar s-a obținut complexul neutru  $[\text{B}(\text{acac})\text{F}_2]$  (2), precum și complexul cationic  $[\text{B}(\text{acac})_2] \text{X}$  unde  $\text{X} = \text{I}^-, \text{FeCl}_4, \text{AuCl}_4, \text{ZnCl}_3$  etc. (3).

Pirocatechina, deși este un diol, manifestă la titrarea potențiomtrică (4) și termică (5), doar un singur proton titrabil. Ea manifestă față de bor de asemenea caracterul unui agent chelatic bidentat.

Formarea compușilor borului cu pirocatechina în soluții apoase a fost studiată anterior (4, 5). De asemenea a fost abordat și studiul formării acestora în medii anhidre (6). Pornindu-se de la o-fenilencloroborat și alcool n-butilic, în mediu de clorură de metilen la 15°C s-a reușit prepararea n-butil o-fenilencboratului:



ca un lichid cu p. f = 106°C / 5 mm și  $n_D^{20} = 1,4891$  (6).

Același produs se obține și prin încălzirea pirocatechinei cu tri-n-butilborat (6).

Partea experimentală

În lucrarea de față ne-am propus să studiem pe cale termometrică reacția tributilboratului,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$  cu acetilacetona și pirocatechina cu o tehnică relativ simplă folosită de noi și în alte lucrări (5, 7)

Tri-n-butilboratul luat în lucru, a fost preparat de noi prin distilare, dintr-o soluție de acid boric în alcool n-butilic. Căruia i s-au determinat următoarele constante fizice:

$$n_{D}^{21,500} = 1,4105 \text{ și } d_{21,5^{\circ}\text{C}} = 0,8540.$$

Acetilacetona a fost în prealabil distilată de pe sulfat de sodiu anhidru, colectându-se fracțiunea ce distilă între  $135-139^{\circ}\text{C}$ , distilatul având,  $d_{21^{\circ}\text{C}} = 0,9770$ .

La amestecarea tri-n-butilboratului cu acetilacetona la  $30^{\circ}\text{C}$  se înregistrează un efect caloric endoterm, cu un maxim net, la raportul molar 1 B : 2 acac (fig. 1)

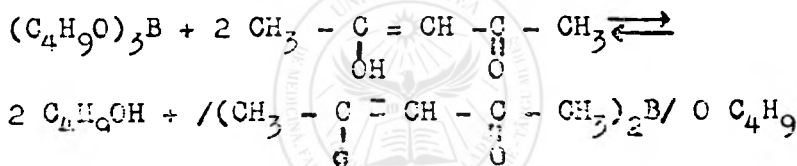
În reacția cu pirocatechina s-au utilizat soluții în benzen anhidru, iar măsurătorile s-au făcut la  $45^{\circ}\text{C}$ , temperatură la care am putut prepara soluții de concentrație 0,2 M. Reacția este de asemenea endotermă.

Rezultatul este redat grafic (fig. 2). Maximul se situează de data asta la raportul 1 B : 1 pirocatechină, dar abaterea punctelor de la mersul liniar dincolo de acest raport ar putea să fie pusă în legătură cu formarea și a altor complecși.

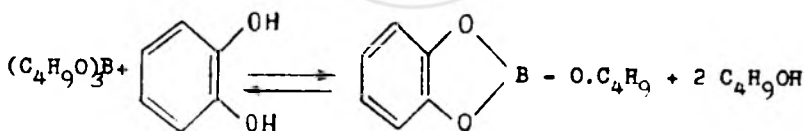
Menționăm că la tratarea tri-n-butilboratului și a soluției de pirocatechină în alcool n-butilic, cu benzen anhidru, nu se observă nici un efect termic, astfel că efectele înregistrate sînt produse de procesele ce au loc în condițiile de reacție.

#### Discuție:

Din determinările termometrice rezultă că tri-n-butilboratul reacționează cu acetilacetona și pirocatechina, endoterm, cu formarea produșilor în raportul 1 bor : 2 acetilacetona și respectiv 1 bor : 1 pirocatechină, conform reacțiilor posibile:



respectiv:



Sosit la redacție: 7 iunie 1968.

#### Bibliografie

1. DWYER F. P., MELLOR D. P.: Chelating Agents and Metal Chelats. Acad. Press, New-York, 1964, 100; 2. MORGEN G. T., TUNSTALL R. B.: J. Chem. Soc. (1924), 125, 1963; 3. DILTHER W., SCHUMACHER F. J.: Annalen, (1906), 344, 326; 4. SCHÄFER H.: Z. anorg. allg. chem. (1942), 250, 127; 5. GOINA T., RIȘTEA I., MUNTEANU M.: Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R. (1965), 13, 1253; 6. GERRARD W., LAPPERT M. F., MOUNTFIELD B. A.: J. Chem. Soc. (1959), 1529; 7. GOINA T., RIȘTEA I., MUNTEANU M.: Revue Roumaine de Chimie (1967), 12, 1095.

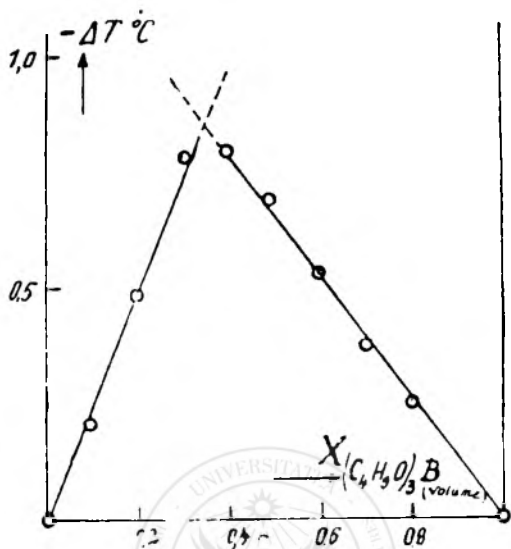


Fig. nr. 1.

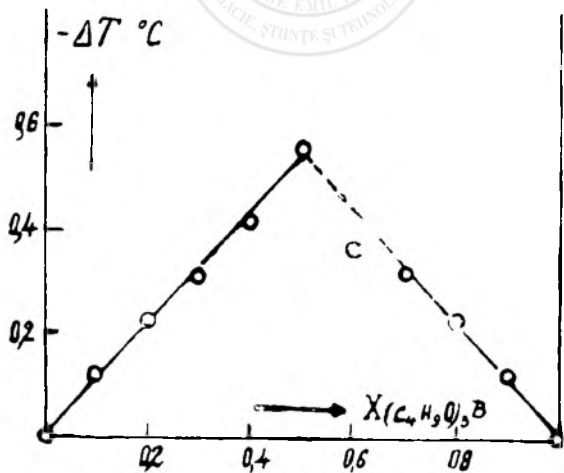


Fig. nr. 2.