

УДК 547. 244; 547. 431

Цмур Ю.Ю., к.х.н., доц.

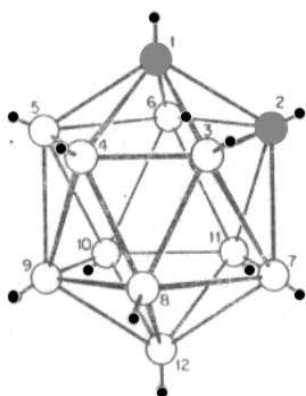
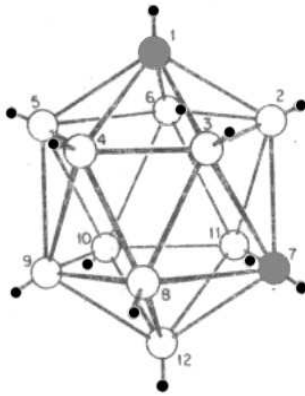
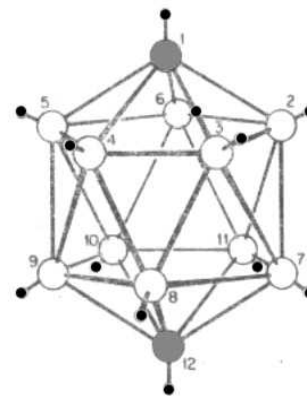
СИНТЕЗ 1,2-БІС (*n*-КАРБОКСИФЕНІЛ)-*o*-КАРБОРАНУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Серед елементорганічних сполук перспективними є новий клас бороорганічних сполук – карборанів (баренів) – похідних гідридів бору за структурою правильних багатогранників, що володіють рядом специфічних властивостей, які цікаві як для теоретичної так і прикладної хімії [1-4]. В 1963 р. одночасно радянськими [2-4] і американськими [1-4] вченими був опублікований перший представник бороорганічних сполук – $\text{HC}_5\text{B}_5\text{H}_{10}\text{CH}$ карборан – 10 або барен – 10. Карборан-10

володіє властивостями ароматичних систем, тому радянські хіміки дали їм назву «барени» – скорочено від «борарени» (арени – загальна назва ароматичних сполук [2-4].

Либскомб і Гофман [1] на основі теоретичних розрахунків передбачили, що карборани $\text{HC}_5\text{B}_5\text{H}_{10}\text{CH}$ можуть існувати в 3-х ізомерних формах, які відрізняються взаємним розміщенням атомів вуглецю і бору. Ці форми були ідентифіковані і отримали назви орто-, мета- і пара-карборанів (баренів) [1-4]:

1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ – *o*-карборан1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ – *m*-карборан1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ – *n*-карборан

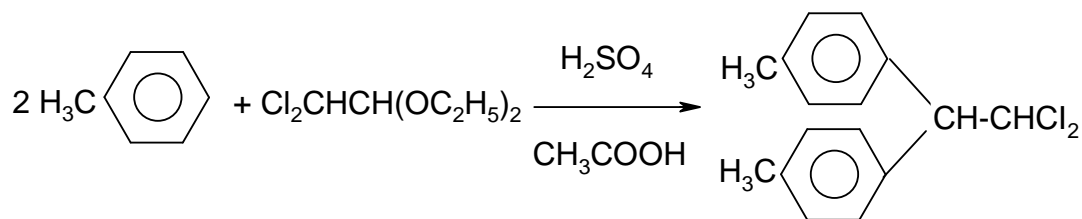
— ● – C; — ○ – B; ● – H

Підвищена зацікавленість до даного типу органічних сполук бору обумовлена, в першу чергу, можливостями їх практичного використання для синтезу термостійких елементорганічних полімерів [1-6]. Такі полімери широко використовуються в областях техніки, що швидко розвиваються, особливо літако- і космічного апаратуробудування, атомної енергетики та електротехніки. Дослідження показали [1-7], що одним із ефективних шляхів синтезу термостійких структур полімерів є введення в молекулу полімеру карборанових стійких групировок. Синтез карборановмісних полімерів у значній мірі залежать від будови і

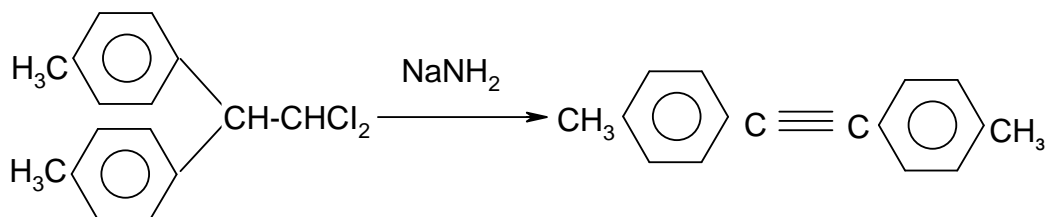
доступності вихідних мономерів. Одним із таких мономерів є 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборан [5-7]. Бороорганічні сполуки – одна з областей хімії, що найбільш інтенсивно розвивається [5-11].

Метою даної роботи було на основі окремих досліджень в ряду лабораторій ІНЕОС АН СРСР [6] розробити оптимальні умови лабораторного регламенту синтезу перспективного мономеру 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану. Дослідження показали [8], що доступним способом є чотиристадійний процес синтезу 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану:

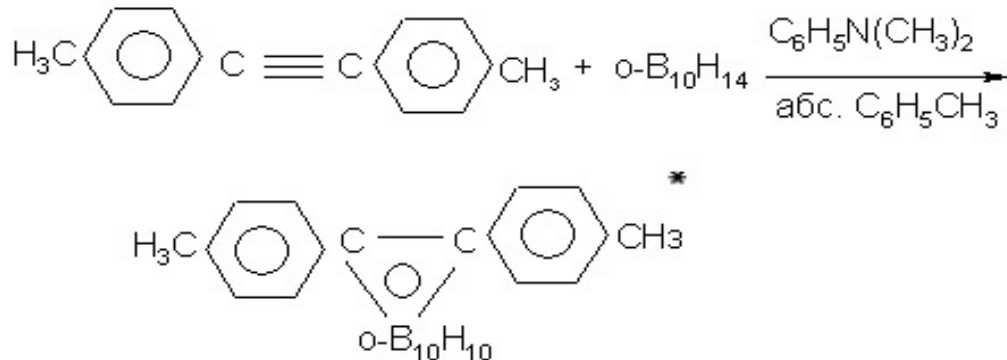
1. Одержання дитолілдихлоретану:



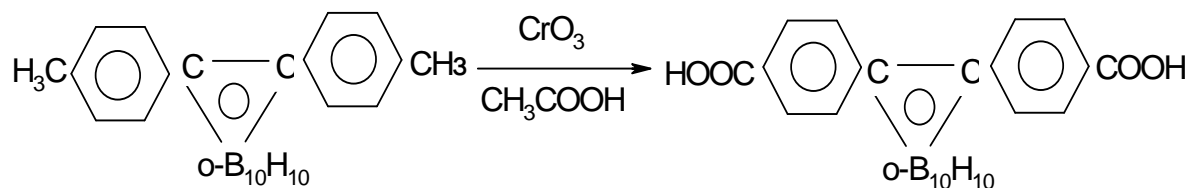
2. Одержання 1,2-біс(*n*-толіл)ацетилену:



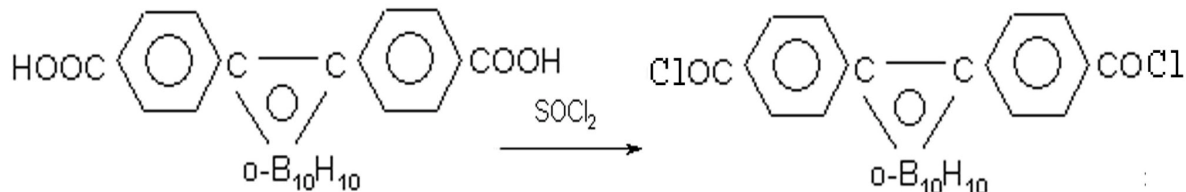
3. Одержання 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану:



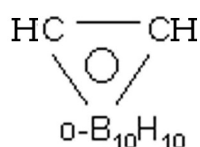
4. Одержання 1,2-біс(*n*-карбоксифеніл)-*o*-карборану:



5. Одержання хлорангідриду 1,2-біс(*n*-карбоксифеніл)-*o*-карборану:



*



використовують для позначення 1,2-C₂B₁₀H₁₂-*o*-карборану

Експериментальна частина

1. Одержання дитолілдихлоретану – одержують взаємодією дицлорацеталу з толуолом. Реакцію проводять в колбі ємності 2 л, обладнану ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником, термометром, крапельною лійкою, в яку поміщають 187 г (1 моль) свіжоперегнаного дицлорацетала (т.кип.184-187°C, n_D^{20} 1,4375-1,4380), 184 г (2 моль), свіжоперегінного толуолу і 200 мл льодяної оцтової кислоти (обов'язково льодяної) та прикапують при інтенсивному перемішуванні на протязі 4-5 годин 250 мл концентрованої сірчаної кислоти, підтримуючи температуру в реакційній масі 20-25°C. Після реакційну суміш перемішують ще одну годину, далі обережно додають 4-6 кратну кількість холодної води. Осадок відфільтровують, промивають водою до нейтральної реакції, промивають 50%-им спиртом для видалення органічних домішок. Продукт сушать у вакуум-сушильній шафі при температурі не вище 40°C. Вихід сирого продукту 220-250 г (т.топл. 70-73°C). Перекристалізацію проводять з етилового спирту (300-350 мл розчинника на 100 г продукту). Т.топл.77-78°C. Вихід 300-350 г (75-78 %), рахуючи на дицлорацеталь. Знайдено %: СІ 25,42. С₁₆Н₁₆СІ₂. Вирахувано: % СІ 25,81.

2. Одержання 1,2-біс(*n*-толіл)ацетилену(4,4'-диметилтолану) – одержують дегідрохлоруванням амідом натрію дитолілдихлоретану. Реакцію проводять у трьохгорлій колбі (3 л), обладнаній ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником (хлоркальцієва трубка) та термометром. В колбу поміщають 200 мл свіжоперегнаного диметиланіліну, 78,0 г (2 моля) подрібненого технічного амідом натрію (виробництво Рубіжанського хімкомбінату), при перемішуванні до реакційної суміші поступово додають 70,0 г (0,25 моля) дитолілдихлоретану в 200 мл диметиланіліну. Після додавання усієї суміші, реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі, далі поступово піднімають температуру до 130°C і при цій температурі продовжують нагрівати реакційну суміш протягом 4-5 годин. Про завершення реакції судять по відсутності галогену (проба Бельштейна). Далі реакційну

суміш оходжують до кімнатної температури (15-20°C) і при інтенсивному перемішуванні по краплям (дуже обережно!) додають 600-700 мл дистильованої води для розкладу надлишку амідом натрію. Випавший твердий продукт жовтуватого кольору відфільтровують. Для виділення з фільтрату додаткову кількість цільового продукту, фільтрат темного кольору (розчин диметиланіліну) додатково обробляють концентрованою соляною кислотою (на 200 мл фільтрату необхідно використати 50 мл соляної кислоти, не допускаючи підвищення температури вище 40°C). При чому виділяють із розчину додаткову кількість продукту темного кольору. Не рекомендується з'єднувати першу порцію з продуктом, одержаним обробкою реакційної суміші соляною кислотою. Першу порцію (основну) промивають на фільтрі концентрованою соляною кислотою (200 мл) для видалення диметиланіліну, далі дистильованою водою до нейтральної реакції. Нарешті, продукт додатково промивають 100 мл етилового спирту для видалення органічних домішок. Після висушування та перекристалізації з ацетону (на 10 г дитолідацетилену – 100 мл ацетону), т.топл. 137-138°C, літературні дані [6] т.топл. 138-139°C. Другу порцію продукту відмивають на фільтрі соляною кислотою (150 мл, 1:1), далі водою до нейтральної реакції, спиртом та піддають двократної кристалізації з ацетону. Загальний вихід 1,2-біс(*n*-толіл)ацетилену 36-42 г (70-75%). Знайдено %: С 92,98; Н 6,85. С₁₆Н₁₄. Вирахувано %: С 93,20; Н 6,80

3. Одержання 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану – реакцією приєднання *o*-декаборану до 1,2-біс(*n*-толіл)ацетилену в присутності основ Льюїса (диметил- або діетиланіліну) у середовищі абсолютного толуолу проводять в атмосфері аргону. Синтез здійснюють в двохгорлій колбі (2 л) обладнаній ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником для відводу водню, який виділяється в процесі реакції та подавання у реакційну колбу аргону. Для підтримування температурного режиму колбу поміщають в силіконову баню. Перед початком синтезу вся система попередньо продувається аргонном. В колбу поміщають 103 г (0,5 моля) 1,2-біс(*n*-толіл)ацетилену,

55,5 г (0,455 моля), толуольного 19% розчину *o*-декаборану (295 мл), 60 мл (0,5 моля) свіжопереганого диметиланіліну (діетиланіліну) в 600 мл абсолютного толуолу. При безперервній подачі аргону реакційну суміш перемішують протягом двох годин. Далі поступово підвищують температуру до 50-60°C, контролюючи швидкість виділення водню (2-3 мл за хвилину). При перемішуванні нагрівають при тій же температурі 2-3 години, після чого поступово підвищуючи температуру до 90-105°C та продовжують нагрівання 2-3 години при цій температурі. Нарешті, підвищують температуру бані до 115-120°C і продовжують нагрівання 4-5 годин. Реакція вважається завершеною після припинення виділення водню (додаткова перевірка тонкошаровою хроматографією на Al_2O_3). Після завершення синтезу реакційну суміш декантують з осаду, який в колбі промивають двома порціями по 150 мл гарячим бензолом. Толуольний розчин об'єднують з бензольним розчином, переносять у лійку ділільну (2 л) та промивають декілька разів масу 200 мл розведеною (1:3) соляною кислотою і водою для видалення диметиланіліну. Після висушування розчину над $CaCl_2$, розчинник випаровують у вакуумі, а залишок екстрагують (порціями по 100-150 мл) гарячим бензолом. Для остаточного очищення від слідів *o*-декаборану екстракт подають на хроматографічну колонку заповнену Al_2O_3 . В колонку (H=1200, D=40 мм), обладнану краном, наливають 500 мл бензолу і невеликими порціями при постійному перемішуванні вносять Al_2O_3 , щоб висота шару його була 380-450 мм. У заповнену таким чином хроматографічну колонку подають бензольний екстракт та елюють одержаний продукт бензолом. Для повного елювання одержаного продукту необхідно 1,5-2,0 л бензолу. Елюат збирають та по мірі хроматографування, випаровують на роторному випарнику (відгони знову використовують для хроматографування). Повноту елювання перевіряють випаровуванням на годинниковому склі декілька крапель елюата – скло повинно залишатись чистим. Бензольний розчин після хроматографування випаровують досуха на

роторному випарнику. До випареного досуха 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану додають при кипінні суміш гексан-бензол (1:1) з розрахунку 45-50 мл приведеної суміші на 10 г 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану. Одержаний розчин в гарячому вигляді фільтрують на лійці Бюхнера та залишають для кристалізації в холодильнику. Маточник випаровують до половини початкового об'єму та одержують додатково 15-20 г цільового продукту. Кристалізацію повторюють до сталої температури плавлення 173-174°C, літературні дані [6] – 172-173°C. Загальний вихід 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану після кристалізації складає 130-140 г (75-85%). Знайдено %: C 59,45; H 7,75; B 32,80. $C_{16}H_{24}B_{10}$. Вирахувано %: 59,50; H 7,62; B 32,96.

4. Одержання 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану – одержують окисленням 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану хромовим ангідридом в льодовій оцтовій кислоті. У трьохгорлу колбу (1 л), обладнану ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником та крапельною лійкою. В колбу поміщають 32,4 г (0,10 моль) 1,2-біс(*n*-толіл)-*o*-карборану в 200 мл льодовій оцтовій кислоті та 20 мл концентрованої сірчаної кислоти. Поступово, по краплям при перемішуванні до реакційної суміші додають розчин хромового ангідриду в оцтовому ангідриді в кількості 42,20 г хромового ангідриду на 350-400 мл оцтового ангідриду. Після додавання всього розчину хромового ангідриду реакційну суміш нагрівають на водяній бані 40-60 хвилин. Після охолодження реакційну суміш виливають в 2,5-3,0 л льодової води, осад відфільтровують, промивають водою до зникнення зеленого забарвлення і перекристалізують із льодової оцтової кислоти (10 г продукту на 500 мл розчинника). Вихід 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану 27-29 г (69-72%). Т.топл. 371°C (з розкладом), літературні дані [5] – т.топл. 350°C. Індивідуальність сполуки провірена методом ТШХ на Al_2O_3 . Знайдено %: C 50,22; H 5,38; B 28,65. $C_{16}H_{20}B_{10}O_4$. Вирахувано %: C 49,98; H 5,24; B 28,14.

5. Одержання хлорангідриду 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану – одержують взаємодією 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану з тіонілхлоридом. У двохгорлу колбу (0,5 л) обладнану ефективнодіючою

мішалкою, зворотнім холодильником, з'єднаним з системою для уловлювання парів HCl. В колбу поміщають 18,5 г 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану і 80 мл тіонілхлориду (10-кратному надлишку), додають 2-3 краплі піридину і нагрівають реакційну суміш на водяній бані до кипіння на протязі 3 годин. Після завершення реакції (суміш становиться гомогенною – кислота повністю розчиняється) надлишок тіонілхлориду відганяють під вакуумом. Одержаний продукт перекристалізовують з безводного *n*-гептану (на 1 г хлорангідриду 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану використовують 30 мл розчинника). Одержують 28-30 г (82-85%) хлорангідриду 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану, т.топл. 179-180°C, літературні дані [6] – т.топл. 177-178°C. Знайдено: % Cl 16,80. C₁₆H₁₈B₁₀Cl₂O₂. Вирахувано %: Cl 16,84.

Висновки

Розроблені оптимальні умови лабораторного регламенту одержання мономеру 1,2-біс(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-карборану і його хлорангідриду. Вони можуть бути використані для промислового синтезу термостійких полімерів, які використовуються як конструкційні матеріали для новітньої техніки.

Список використаних джерел

1. Граймс Р. Карбораны.–М.: «Мир», 1974. – 260 с.
2. Охлобыстин О.Ю., Станко В.И. Барены – молекулы-многогранники // Химия и жизнь. – 1965. – № 6. – С. 45-49.

3. Станко В.И., Братцев В.А., Анорова Г.А., Цукерман А.М. О номенклатуре 2B₁₀H₁₀R₁R₂ и их производных // Журн. общ. химии. – 1968. – т. 37, № 7. – С. 1865-1866.
4. Брегадзе В.И., Охлобыстин О.Ю. Элемент-органические производные баренов (карборанов-10) // Успехи химии. – 1968. – т. 37. – С. 353-375.
5. Коршак В.В., Виноградова С.В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения // Успехи химии. – 1968. – т. 37. – С. 2024-2069.
6. Станко В.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Вострикова Т.Н., Калачев А.И. Бис(*n*-карбоксіфеніл)-*o*-барен // Журн. общ. химии. – 1969. – т. 39. – С.573-575.
7. Станко В.И., Братцев В.А., Князев С.П. Строение и реакционная способность клозо- и индокарборанов // Успехи химии. – 1975. – т. 44. – С. 1377-1418.
8. Цмур Ю.Ю. Творче життя. Ужгород: ІВА, 2012. – С. 97, 131.
9. Казанцев А.В., Отращенко Е.А., Аксартов М.М. О некоторых особенностях реакций сопряженного присоединения в ряду литий и магнийпроизводных *o*-карборанов // Журн. орг. химии. – 2004. – т. 40. – С. 394-397.
10. Kazancev A.V., Justus E., Iztleuova D.G., Aksartov M.M., Gabel D., Adekenov S.M About synthesis and transformations of carbonyl-containing coumarin derivatives // The 3-rd European Meeting on Boron Chemistry EUROBORON 3. Průhonice-by-Prague, Czech Republic. September 12-16, 2004. Programme and Abstracts. – P. 30.
11. Spokoyny A.M., Machan C.W., Clingernan D.J., Rosen M.S., Wiester M.J, Kennedy R.D., Stern C.L., Sarjeant A.A., Mirkin C.A. A coordination chemistry dichotomy for icosahedral carborane-based ligands // Nature Chemistry. – 2011. – 3(8). – P. 590-596.

Стаття надійшла до редакції: 04.10.2013

SYNTHESIS OF 1,2-BIS(*p*-CARBOXYPHENIL)-*o*-CARBORANE

Tsmour Yu.Yu.

Were developed optimal conditions of laboratory regulations for derivation monomer 1,2 bis(*p*-carboxyphenyl)-*o*-ocarborane, which can be used for industrial sythesis of termoresistant polymer, which are used as building materials for then latest technology, especially in space industry, aircraft construction, nuclear power and in electrical engineering.