

УДК 547.244: 547.431

Цмур Ю.Ю., к.х.н., доц.

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

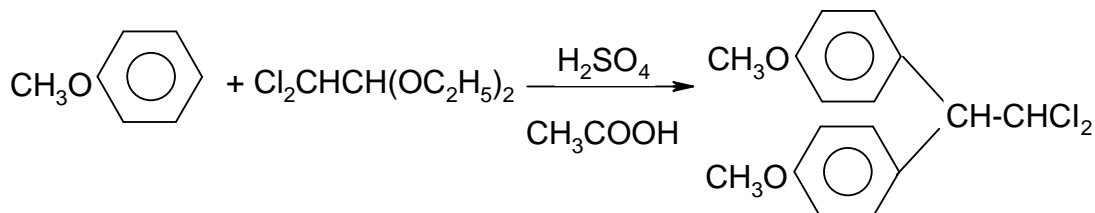
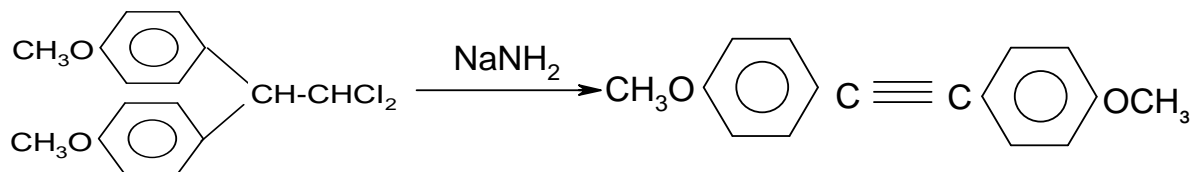
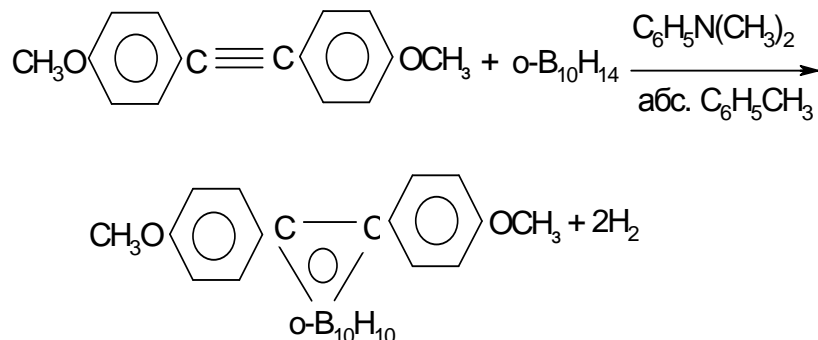
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

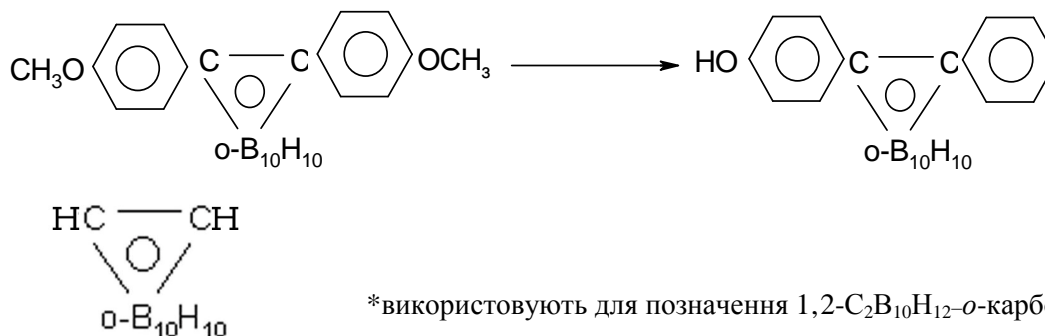
Показано [1-5], що серед елементорганічних сполук перспективним є новий клас бороганічних сполук – карборанів (баренів) – похідних гідридів бору за структурою правильних багатогранників, що володіють рядом специфічних властивостей, які цікаві для теоретичної і прикладної хімії. Підвищена зацікавленість до даного типу органічних сполук бору обумовлена, в першу чергу, можливостями синтезу термостійких елементорганічних полімерів та їх практичного використання в області швидко розвиваючоїся техніки, особливо літако- і космічного апаратуробудування, атомної енергетики та електротехніки [1, 2, 3]. Синтез карборанвмісних полімерів у значній мірі

залежать від будови і доступності вихідних мономерів. Нами розроблені [6-7] оптимальні умови лабораторного регламенту одержання мономеру 1,2-біс-(*n*-карбоксифеніл)-*o*-карборану і його хлорангідриду, що можуть бути використані для промислового синтезу термостійких полімерів.

Продовжуючи дослідження в цій області, метою даної роботи було, розробити оптимальні умови лабораторного регламенту синтезу перспективного мономеру 1,2-біс-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборану. Дослідження показали [6, 8], що найбільш простим і зручним способом є чотирьохстадійний процес синтезу 1,2-біс-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборану:

1. Одержання діанізілдіхлоретану:

2. Одержання 1,2-біс-(*n*-анізіл)ацетилену (диметокситолану):3. Одержання 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану:

4. Одержання 1,2-біс-(*n*-гідроксіфеніл)-*o*-корборану:

## Експериментальна частина

## 1. Одержання діанізілдіхлоретану.

Одержують взаємодією дихлорацеталі з анізолом. Реакцію проводять у трьохгорлій колбі (2 л), обладнану зворотнім холодильником, крапельною лійкою. В колбу поміщають 180 г (0,96 г-мол) свіжоперегнаного дихлорацеталю (т.кип. 184-187°C,  $n_d^{20}$  1,4375-1,4380), 240 г (2,22 г-моль) анізолу (т.кип. 155-156°C) і 200 мл льодової оцтової кислоти. На протязі 4-5 годин прикапають 200 мл концентрованої сірчаної кислоти, підтримуючи температуру 20-25°C в реакційній масі. Після додають 3-4 кратну кількість холодної води, осадок відфільтровують і двічі кристалізують з льодової оцтової кислоти (300-350 мл розчинника на 100 г продукту). Т.пл. 116-118°C. Вихід 203-220 г (68-74%), в перерахунку на дихлорацеталь. Знайдено, %: Cl 22,51.  $C_{16}H_{16}O_2Cl_2$ . Вирахувано, %: Cl 22,82.

2. Одержання 1,2-біс-(*n*-анізіл)-ацетилену (4,4'-диметокситолану). Одержують дегідрохлоруванням амідом натрію діанізілдіхлоретану. Реакцію проводять у трьохгорлій колбі (3 л), обладнаній зворотнім холодильником (хлоркальцієва трубка), ефективнодіючою мішалкою та термометром. В колбу поміщають 200 мл свіжоперегнаного сухого ксилолу, 156,0 г (4 г-мол) роздробленого технічного амідом натрію (виробництво Рубіжанського хімкомбінату), 30 мл диметиланіліну (діетиланіліну) і поступово при перемішуванні до реакційної суміші додають суспензію 155,5 г (0,5 г-мол) діанізілдіхлоретану в 1,5 л ксилолу. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 2-3 години. Далі поступово

підвищують температуру (через кожен годину – 20-30°C) до 90-100°C і при цій температурі продовжують нагрівати реакційну суміш протягом 10-12 годин. Про завершення реакції судять на відсутність галогену (проба Бельштейна). Далі суміш охолоджують до кімнатної температури, обережно додають дистильовану воду (1300-1400 мл), слідкуючи, щоб температура реакційної маси не підвищувалась вище 30-40°C. Водний шар відокремлюють у ділільній лійці, ксилольний обробляють розведеною (1:1) холодною соляною кислотою (на 200 мл фільтрату необхідно використати 50 мл соляної кислоти) для позбавлення від диметиланіліну. Із попереднього водного шару виділяють тверду масу цільового продукту. Із ксилольного розчину, після відгонки ксилолу під вакуумом на роторному випарнику, виділяють 1,2-біс-(*n*-анізіл)ацетилен. Сирий продукт 2-3 рази кристалізують з льодової оцтової кислоти (ацетону) з розрахунку 300 мл розчинника на 50 г сирого продукту. Т.пл. 146,5-148°C. Загальний вихід 1,2-біс-(*n*-анізіл)-ацетилену 80-98 г (68-86%). Знайдено, %: C 80,25; H 6,02.  $C_{16}H_{14}O_2$ . Вирахувано, %: C 80,67; H 5,87.

3. Одержання 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану – реакцією приєднанням *o*-декаборану до 1,2-біс-(*n*-анізіл)ацетилену проводять в присутності основ Льюїса (диметил- або діетиланіліну) в середовищі абсолютного толуолу в атмосфері аргону. Синтез здійснюють в двохгорлій колбі (2 л) обладнаній ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником для відводу водню, який виділяється в процесі реакції та трубки для подавання у реакційну колбу аргону. Для

підтримування температурного режиму, колбу поміщають в силіконову баню. Перед початком синтезу вся система попередньо продувається аргоном. В колбу поміщають 119 г (0,5 г-мол) 1,2-біс-(*n*-анізіл)ацетилену, 55,5 г (0,455 г-мол) *o*-декаборану, 19% толуольного розчину (295 мл), 60 мл (0,5 г-мол) свіжоперегнаного диметиланіліну в 600 мл абсолютного толуолу. При безперервній подачі аргону реакційну суміш перемішують протягом двох годин. Далі поступово підвищують температуру до 90-100°C та продовжують нагрівати реакційну суміш при цій температурі 2-3 години, контролюючи швидкість виділення водню (2-3 мл за хвилину). Нарешті, підвищують температуру бані до 115-120°C та нагрівають 4-5 годин. Реакція вважається завершеною після припинення виділення водню (додаткова перевірка ТШХ на  $Al_2O_3$ ). Після завершення синтезу рідку фазу реакційної суміші декантують з осаду, твердий залишок в колбі промивають двома порціями по 150 мл гарячим бенzenом. Толуольний розчин об'єднують з бенzenовим, переносять у лійку ділильну (2 л) та промивають декілька разів масу по 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 бенzenом. Для остаточного очищення від слідів *o*-декаборану екстракт подають на хроматографічну колонку заповнену  $Al_2O_3$ . В колонку (H= 1200 мм, D= 40 мм), обладнану краном, наливають 500 мл бензену і невеликими порціями при постійному перемішуванні вносять  $Al_2O_3$ , щоби висота шару його була 380-450 мм. У заповненому таким чином хроматографічну колонку подають бенzenовий екстракт та елюють одержаний продукт бенzenом. Для повного елювання одержано одержаного продукту необхідно 1,5-2,0 л бензену. Елюат збирають та по мірі хроматографування випаровують на роторному випарнику та знову використовують для хроматографування. Повноту елювання перевіряють випаровуванням на годинниковому склі декілька крапель елюата – скло повинно залишатись чистим. Бенzenовий розчин після хроматографування випаровують досуха на роторному випарнику. До випареного досуха

1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану додають при кипінні суміш гексан-бензен (1:1) з розрахунку 45-50 мл приведеної суміші на 10г 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану. Одержаний розчин в гарячому вигляді фільтрують на лійці Бюхнера та залишають для кристалізації в холодильнику. Кристалізацію повторюють до сталої температури плавлення 160,5-162°C. Загальний вихід 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану складає 140-160 г (70-81%). Знайдено, %: С 53,45, Н 6,70, В 29,80.  $C_{16}H_{24}O_2B_{10}$ . Вирахувано, %: С 53,69, Н 6,73, В 30,75.

**4. Одержання 1,2-біс (*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборану.** Одержують де метилуванням 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану при нагріванні з солянокислим піридином в струмені сухого хлористого водню при температурі 220-225°C. У чотирьохгорлу колбу (0,5 л) обладнану зворотнім холодильником з хлоркальцією трубкою, ефективнодіючою мішалкою, термометром та барботером для пропускання хлористого водню. В колбу поміщають 300 г солянокислого піридину і нагрівають її на силіконовій бані (160-165°C) протягом 2-3 годин, пропускаючи струмінь хлористого водню. Далі додають туди 101,3 г (0,25 моль) 1,2-біс-(*n*-анізіл)-*o*-карборану (т.пл. 160,5-162°C) і проводять реакцію (220-230°C) протягом 14-16 годин при перемішуванні в струмені хлористого водню. Після закінчення процесу, розтоплену реакційну масу переносять в термостійкий стакан, охолоджують, подрібнюють, промивають дистильованою водою (4-5 л) до нейтральної реакції для звільнення від солянокислого піридину. Продукт сушать у вакуум-шафі при температурі 100°C 10-12 годин. Одержану суху масу розтирають в ступці, екстрагують 1,2-біс-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборан сухим гарячим бенzenом (4-5 разів по 300 мл). Після відгонки бензену, сухий залишок перекристалізують з бензену (10 г продукту на 300 мл розчинника). Вихід 1,2-біс-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборану 80-85 г (79-83%). Для остаточного очищення продукт возгоняють під вакуумом (10 мм рт. ст., 160-170°C). Т.пл. 190-192°C.

Індивідуальність сполуки перевірена ТШХ на  $Al_2O_3$ . Знайдено, %: С 50,42, Н 5,98, В 32,86.  $C_{14}H_{20}O_2B_{10}$ . Вирахувано, %: С 50,98; Н 6,06; В 33,33.

### Висновки

Розроблені оптимальні умови лабораторного регламенту одержання мономеру 1,2-біс-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-карборану, який може бути використаний для промислового синтезу термостійких полімерів, що використовуються як конструкційні матеріали для новітньої техніки.

### Список використаних джерел

1. Граймо Р. Карбораны. М: Мир, 1974. С. 260.  
2. Станко В.И., Братцев В.А., Князев С.П. Строение и реакционная способность клозо- и индокарборанов. *Успехи химии*. 1975, 44, 1377-1418.

3. Брегадзе В.И., Охлобыстин О.Ю. Элемент-органические производные баренов (карборанов-10). *Успехи химии*. 1968, 37, 353-375.  
4. Сиваве И.Б., Стогний М.Ю., Захарова М.В. Брегадзе В.И. Синтез карборансодержащих кислот и аминокислот. *XXII Українська конф. з органічної хімії. Ужгород, Україна*. 2010, С. 121.  
5. Spokoyny A.M., Machan C.W. A coordination chemistry dichotomy for icosahedral carborane-based ligands. *Nature Chemistry*. 2011, 3(8), 590-596.  
6. Цмур Ю.Ю. Творче життя. Ужгород: ІВА, 2012. С. 97, 131.  
7. Цмур Ю.Ю. Синтез 1,2-біс-(карбоксіфеніл)-*o*-карборану. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 66-70.  
8. Станко В.И., Валецкий П.М. 1,2-Бис-(*n*-гідроксифеніл)-*o*-барен. *Журн. общ. химии*. 1977, 47, С.399-403.

Стаття надійшла до редакції: 17.09.2014.

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

Tsmour Yu.Yu.

Were developed optimal conditions of laboratory relations for derivation monomer 1,2-bis(*p*-hydroxyphenyl)-*o*-ocarborane, which can be used for industrial synthesis 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.