

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРОКСИСОДЕРЖАЩИХ СПИРТОВ КАРБОРАНОВОГО РЯДА

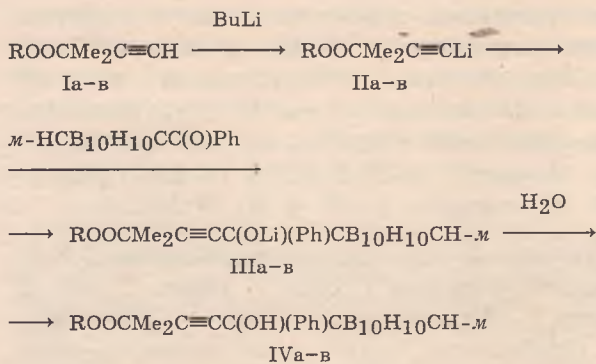
© А. П. Ювченко, Т. Д. Зверева,  
Н. Р. Прокопчук, Л. П. Филанчук

УДК 547.362:547.344

*Предложен способ синтеза 1-(3-метил-3-трет-алкилперокси-1-бутирил)-1-фенил-1-м-карборанилметанолов реакцией соответствующих пероксиацетиленидов лития с 1-бензоил-м-карбораном. Исследована термическая устойчивость синтезированных соединений методом дериватографии и рассчитаны энергии активации термического разложения на первой стадии процесса.*

В работе [1] мы сообщали о синтезе пероксисодержащих *o*(*m*)-карбораниловых спиртов реакцией новых реагентов — пероксиацетиленидов лития [2] — с хлорангидридами *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот и 2(7)-изопропил-*o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот.

В настоящей работе описан синтез третичных спиртов карборанового ряда (IVa—в) взаимодействием 1—1.25 моля пероксиацетиленидов лития (IIa—в) [2] (без выделения в чистом виде) с 1 молем карборансодержащего кетона — 1-бензоил-м-карборана [3] — при  $-50 \pm -40^\circ\text{C}$ . Пероксиспирты (IVa—в) выделены с выходом 50—80%.



R = CMe<sub>3</sub> (а), CMe<sub>2</sub>Et (б), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (в).

Синтезированные пероксиспирты (IV) представляют собой твердые вещества [соединения (IVa,б)] или бесцветную жидкость [соединение (IVв)]. Они растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при длительном хранении при 0—5°C, малочувствительны к трению и удару. Их очищали низкотемпературной кристаллизацией [спирт (IVa)] или хроматографированием на колонке [соединения (IVб,в)]. Индивидуальность и чистоту соединений (IVa—в) контролировали методом тонкослойной хроматографии

(ТСХ) на пластинах Silufol UV-254, проявитель — N,N-диметил-*p*-фенилендиамин солянокислый. Строение пероксиспиртов подтверждали данными элементного анализа, ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектрами. Физико-химические константы, выходы, данные элементного анализа соединений (IVa—в) представлены в табл. 1.

В ИК спектрах соединений (IVa—в) (в агрегатном состоянии) гидроксигруппа характеризуется наличием широкой полосы поглощения валентных колебаний OH в области 3680—3130 см<sup>-1</sup> с максимумами 3525 и 3310 см<sup>-1</sup> [соединение (IVб)]; 3575, 3450 и 3310 см<sup>-1</sup> [соединение (IVв)]. Для 0.1 М. растворов соединений (IVa—в) в CCl<sub>4</sub> характерны узкие полосы поглощения валентных колебаний групп OH при 3588 и 3305 ± 2 см<sup>-1</sup> [4]. Полосы поглощения при 2260 ± 2 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями связи C≡C [4]. Наличие карборанового фрагмента подтверждается полосами поглощения валентных колебаний связи B—H карборанового ядра при 2610 ± 5 см<sup>-1</sup> и связи C—H карборанового ядра при 3068 ± 2 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 940, 925 и 875 ± 10 см<sup>-1</sup> характеризуют деформационные колебания связи B—H карборанового ядра. Полоса средней интенсивности при 725 ± 5 см<sup>-1</sup> относится к скелетным колебаниям карборанового ядра [5,6]. Фенильные группы в соединениях (IVa—в) характеризуются полосой колебаний скелета бензольного кольца при 1603 ± 2 см<sup>-1</sup> и полосой валентных колебаний =CH при 3030 см<sup>-1</sup> [4]. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (IVa—в) идентифицирован ряд сигналов, относящихся к углеводородной части молекулы (табл. 1). В УФ спектрах имеется полоса поглощения при 210 ± 1 нм (ε 6000).

Методом дериватографии [7] исследована термическая устойчивость синтезированных соединений (IVa—в). Температуру начала разложения определяли по кривым ДТГ и ДТА согласно

Институт физико-органической химии Академии наук Республики Беларусь, Минск. Химико-технологический центр Академии наук Республики Беларусь, Минск  
Поступило в Редакцию 7 февраля 1996 г.

Таблица 1

Пероксисодержащие карбораниловые спирты (IVa-в)

№	Выход, %	Т. пл., °С, или $n_D^{20}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	В		С	Н	В
IVa	50	76-78	1.25 с (9H, Me <sub>3</sub> COO), 1.53 с (6H, Me <sub>2</sub> C), 7.24-7.72 м (5H, Ph), 2.80 с (1H, OH), 2.92 с (1H, HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-)	52.81	8.56	26.41	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> B <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	53.44	7.97	26.72
IVб	76	37-39	0.9 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.53 с (6H, Me <sub>2</sub> C), 7.25-7.72 м (5H, Ph), 1.50-1.56 к (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.79 с (1H, OH), 2.96 с (1H, HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-)	54.94	8.87	24.75	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> B <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	54.52	8.19	25.82
IVв	80	1.5325	0.88 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.52 с (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.30-1.70 м [4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me], 7.25-7.70 м (5H, Ph), 2.80 с (1H, OH), 2.95 с (1H, HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-)	56.63	8.88	24.73	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> B <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	55.53	8.39	24.99

методике, описанной в работе [8]. Разложение соединения (IVa) представляет собой четырехстадийный процесс с общей потерей массы ~60%, соединения (IVб,в) распадаются в три стадии с общей потерей массы 72-74%. Пероксисодержащие спирты (IVa-в) являются относительно термически стабильными соединениями. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 140-155°C, что на 15-25°C выше, чем ранее синтезированные карбораниловые спирты с двумя пероксигруппами [1]. Данные термической устойчивости соединений (IVa-в) (на первой стадии разложения) представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в ряду соединений (IVa-в) наибольшей термической устойчивостью обладает карбораниловый спирт (IVв) с 2-метил-2-пентилпероксигруппой (начальная температура разложения 155°C), наименьшей — соединение (IVб) с трет-пентилпероксигруппой (начальная температура разложения 140°C). Полученные результаты согласуются с ранее полученными данными о меньшей устойчивости соединений с трет-пентилперок-

сигруппами по сравнению с аналогами с трет-бутилперокси- и 2-метил-2-пентилпероксигруппами [9,10].

Как и в случае известных алкилпероксидов [11], при разложении чистых карборансодержащих пероксидов (IVa-в) возможен как мономолекулярный, так и индуцированный распад. На первой стадии разложения соединений (IVa-в) в интервале температур от 140-155 до 210-215°C (потеря массы 21.5-26.5%) (табл. 2) линейная зависимость потери массы от температуры [ $\ln(100/100 - \Delta m)$  от  $T$ ], которая свидетельствует о разложении по реакции первого порядка [12], сохраняется в случае пероксида (IVa) в интервале температур 150-170°C (потеря массы 9%), для пероксида (IVб) — 140-163°C (потеря массы 11%), для пероксида (IVв) — 155-176°C (потеря массы 10%). Для этих участков первых стадий разложения с линейной зависимостью потери массы от температуры были рассчитаны энергии активации ( $E_a$ ) термического разложения соединений (IVa-в) путем обработки кривых ТГ по методу Бройдо [12], ис-

Таблица 2

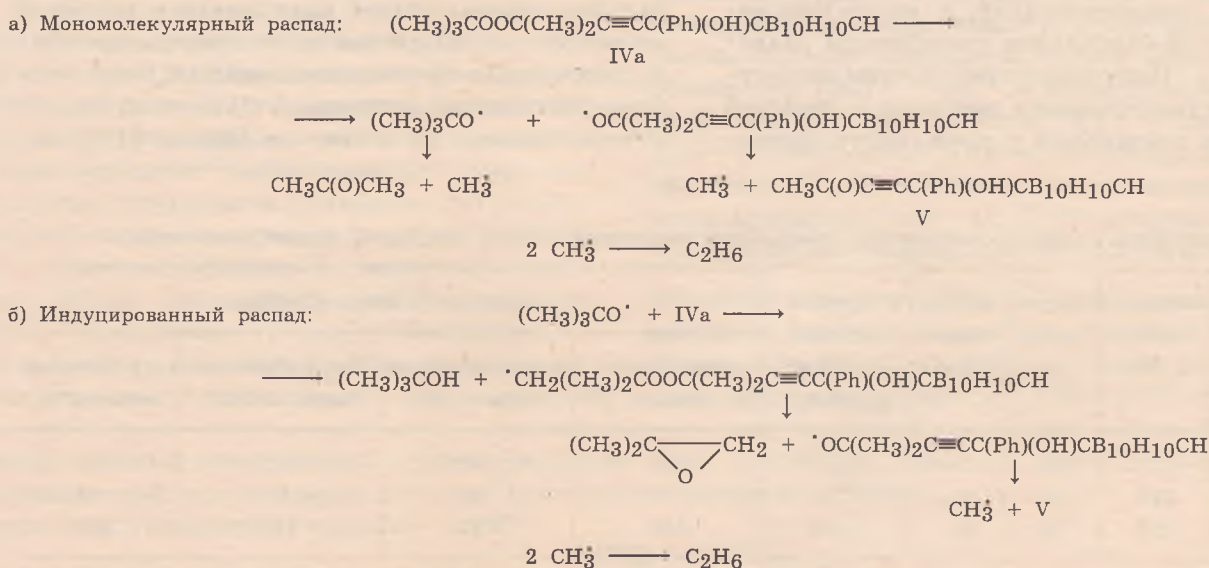
Кинетические параметры процесса термического разложения соединений (IVa-в) (на первой стадии разложения)

№	Начало, °С	Окончание, °С	Максимум, °С	Потеря массы, %	Порядок реакции, $n$ (по Киссинджеру)	Энергия активации, кДж/моль			
						метод Бройдо (по кривым ТГ)	метод обработки кривых ДТА	метод обработки кривых ДТГ	усредненные значения $E_a$
IVa	151	210	185	21.5	1.19	110	110	107	109
IVб	140	210	180	26.5	1.12	95	95	92	94
IVв	155	215	190	22	1.14	125	120	115	120

пользуемому в дериватографии для веществ, разлагающихся в узком интервале температур по реакции первого порядка. Следует отметить, что определение порядка реакции термического разложения соединений (IVa—в) (первая стадия) по методу Киссинджера [13] (обработка кривых ДТА) дает значения, близкие к единице (табл. 2), что также указывает на возможность использования метода Бройдо. С целью получения наиболее достоверных значений  $E_a$  термического разложения соединений (IVa—в) на первой стадии были применены также другие используемые в дериватографии методы расчетов, а именно методы обработки кривых ДТА и ДТГ [13]. Полученные значения  $E_a$  приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, три независимых метода расчетов энергии активации термического разложения пероксисодержащих карбораниловых спиртов (IVa—в) (на первой стадии разложения) дают сопоставимые значения, что может свидетельствовать о надежности полученных результатов. Энергии активации термического разложения соединений (IVa—в), как и начальные температуры их разложения, указывают на высокую термическую устойчивость пероксида (IVв) ( $E_a$  120 кДж/моль) по сравнению с соединениями (IVa) ( $E_a$  109 кДж/моль) и (IVб) ( $E_a$  94 кДж/моль).

Можно предположить, что разложение соединений (IVa—в) на первой стадии протекает преимущественно с разрывом связи O—O. Об этом свидетельствует отсутствие, по данным ТСХ (Silufol UV-254), ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров, пероксидных продуктов в нелетучих остатках после первой стадии разложения соединений (IVa—в). Потеря массы (21.5—26.5%) соответствует удалению летучих соединений, образующихся при дальнейшем распаде и вторичных реакциях тре-

тичных алкоксильных радикалов, полученных при гомолитическом распаде пероксидов (IVa—в). В случае соединения (IVa) остаток представляет собой твердое вещество желтоватого цвета, ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектры которого указывают на отсутствие *трет*-бутилперокси- и *гем*-диметильной групп, на сохранение остальных фрагментов исходного соединения (IVa) (карборанового ядра, фенильной и гидроксильной групп, тройной связи) и появление карбонильной группы [ИК спектр,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1680  $\text{см}^{-1}$ ]. Смещение полосы валентных колебаний тройной связи в ИК спектре в направлении более низких частот (2215  $\text{см}^{-1}$ ) по сравнению с исходным соединением (IVa) (2260  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствует о ее сопряжении в данном случае с карбонильной группой [4]. В области 1400—1300  $\text{см}^{-1}$  вместо двух полос при 1380 и 1365  $\text{см}^{-1}$ , характеризующих симметричные деформационные колебания групп  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$  в исходном соединении (IVa) (на присутствие *трет*-бутильной группы указывала повышенная интенсивность полосы при 1365  $\text{см}^{-1}$  [4]), в ИК спектре остатка имеется лишь одна интенсивная полоса при 1355  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии группы  $\text{CH}_3$ , непосредственно связанной с карбониллом [4]. Таким образом, анализ полученных спектральных характеристик остатка позволяет сделать предположение, что в нелетучем остатке после первой стадии разложения соединения (IVa) в значительной мере присутствует кетоспирт — 5-гидрокси-5-фенил-5-*м*-карборанил-3-пентин-2-он (V). Аналогичный продукт присутствует также в остатке после первой стадии разложения соединения (IVб) с *трет*-пентилпероксигруппой. Образование кетоспирта (V) при разложении пероксида (IVa), по-видимому, можно представить нижеследующей схемой.



## Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое вещества [соединения (IVб,в)] и в виде 0.1 М. растворов в  $\text{CCl}_4$  [соединения (IVа—в)]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (IVа—в) записаны на приборе Tesla BS-567A для 10%-ных растворов в  $\text{CDCl}_3$ , в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. УФ спектры записаны на приборе Specord UV-Vis для  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворов соединений (IVа—в) в гексане. Термолиз соединений (IVа—в) в интервале температур 200—500°C проводили на дериватографе системы Paulik—Paulik—Erdey OD-103 в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 7 град/мин. Навески пероксидов составляли 100 мг, ДТА 1/5, ДТГ 1/10. Температуру начала разложения ( $T_{н.р.}$ , °C) определяли по кривым ДТГ и ДТА [8]. Через участок кривой ДТГ (или ДТА), предшествующий резкому перегибу, и участок, расположенный за перегибом, проводили прямые линии, точка пересечения которых, спроектированная на ось температур, дает значение  $T_{н.р.}$ (ДТГ) или  $T_{н.р.}$ (ДТА). За истинное значение  $T_{н.р.}$  соединения принимали значение, полученное усреднением данных ДТА и ДТГ.

$$T_{н.р.} = 1/2[T_{н.р.}(\text{ДТГ}) + T_{н.р.}(\text{ДТА})]$$

Для исследования нелетучих продуктов разложения соединений (IVа,б) тигель с веществом по окончании первой стадии процесса (не выше 200°C) удаляли из камеры дериватографа и охлаждали. Продукты реакции извлекали диэтиловым эфиром и после удаления и сушки в вакууме анализировали методами ТСХ (Silufol UV-254), ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии. Для каждого соединения проводили по два идентичных опыта.

Исходные пероксиалкины (Iа—в) синтезировали по методике [14], бутиллитий — по методу [15]. 1-Бензоил-*m*-карборан получали конденсацией хлорангидрида *m*-карборан-1-карбоновой кислоты с бензолом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  [3].

1-(3-Метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутирил)-1-фенил-1-*m*-карборанилметанола (IVа—в). К раствору 5 ммоль пероксиалкинов (Iа—в) в 10 мл абсолютного диэтилового эфира при  $-50 \div -40^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли в течение 30 мин раствор 5.3 ммоль бутиллития в гексане. Реак-

ционную смесь перемешивали 15—30 мин. К образовавшимся пероксиацетиленидам лития (IIа—в) при  $-50 \div -40^\circ\text{C}$  прибавляли в течение ~30 мин раствор 4 ммоль 1-бензоил-*m*-карборана в 5 мл абсолютного диэтилового эфира и реакционную смесь перемешивали 30 мин при той же температуре. Охлаждение прекращали, смесь перемешивали до достижения комнатной температуры и оставляли на 18 ч. Добавляли 30—40 мл гексана или петролейного эфира (40—70°C) и выливали в смесь воды со льдом, органический слой отделяли, водный обрабатывали гексаном или петролейным эфиром (2×20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой до нейтральной реакции. Сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Соединение (IVа) очищали низкотемпературной кристаллизацией из пентана. Соединения (IVб,в) очищали хроматографированием на колонке (силикагель L 100/160μ, элюент для удаления следов исходного пероксида — гексан, затем — абсолютный диэтиловый эфир). Соединение (IVб) склонно в течение длительного времени существовать в виде вязкой жидкости и лишь после длительного выдерживания при 5°C кристаллизуется, т. пл. 37—39°C.

## Список литературы

- [1] Ювченко А.П., Зверева Т.Д. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 447-449.
- [2] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 11. С. 2604-2610.
- [3] Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1988. № 1. С. 118.
- [4] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- [5] Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементо-органических соединений элементов IVB и VB групп. М.: Наука, 1971. 244 с.
- [6] Шингель И.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Ольдекоп Ю.А. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. Волгоград, 1980. С. 215.
- [7] Уэйдландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- [8] Прокопчук Н.Р. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1984. № 4. С. 119-121.
- [9] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1990. № 3. С. 44-49.
- [10] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1692-1697.

- [11] Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции. М.; Л.: Химия, 1964. С. 256-269.
- [12] Broido A., Semple A. // J. Polymer. Sci. (A-2). 1969. Vol. 7. N 10. P. 1761-1762.
- [13] Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. С. 37-40.
- [14] Юченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // Весті АН БССР. Сер. хім. н. 1985. № 2. С. 65-70.
- [15] Талалаева Т.В., Кочешков К.Л. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн. 1. С. 99-107, 554-555, 713-718.
-