

УДК 546.271+544.452

ХИМИЯ

Э. С. ПЕТРОВ, Е. А. ЯКОВЛЕВА, Г. Г. ИСАЕВА,  
В. Н. КАЛИНИН, Л. И. ЗАХАРКИН, А. И. ШАТЕНШТЕЙН

**РАВНОВЕСНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТИ  
ПАРА-КАРБОРАНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 X 1969)

Для понимания особенностей химического поведения изомерных карборанов ( $B_{10}H_{10}C_2H_2$ ) важно знать, как сказывается на их кислотности изменение взаимного положения атомов углерода в молекуле. Изучая металлизирование карборанов калийзамещенными жирноароматических углеводородов в растворе 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) и кинетику реакции изотопного обмена водорода с жидким аммиаком, мы установили <sup>(1)</sup>, что кислотность резко понижается при переходе от *o*-карборана к *m*-карборану. Естественно, следует определить положение *n*-карборана в ряду кислотности изомерных карборанов. Опыты по конкурирующему металлизированию смеси *m*- и *n*-карборана бутиллитием в смеси эфира с бензолом <sup>(2)</sup> показали, что кислотность *n*-карборана примерно на 1,5 единицы  $pK_a$  меньше кислотности *m*-карборана. Эта работа посвящена определению равновесной кинетической кислотности *n*-карборана.

Равновесие реакции металлизирования. Концентрационные константы равновесия реакции металлизирования *n*-карборана измерены в ДМЭ и в циклогексиламинe (ЦГА). Таким образом, благодаря высокой устойчивости этого изомера к действию сильных оснований удалось непосредственно связать значения  $pK_a$  карборанов со шкалой кислотности углеводородов, установленной Стрейтвизером в ЦГА <sup>(3)</sup>. Величины  $pK_a$  вычисляли на основании определенных спектрофотометрическим методом концентрационных констант равновесия реакции *n*-карборана с калий- и цезийзамещенными бифенилилдифенилметана (БДФМ-К и БДФМ-Cs),  $pK_a$  которого в шкале Стрейтвизера равно 30,2. Методика описана в работе <sup>(4)</sup>. Для металлизирования в среде ДМЭ применяли БДФМ-К (максимум поглощения — 590 мμ, коэффициент поглощения — 44 550  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), а в растворе ЦГА использовали БДФМ-Cs (спектральные характеристики взяты из <sup>(4)</sup>). Растворители очищали в условиях вакуума с применением литийалюмогидрида и калийантрацена. Результаты приве-

Таблица 1

Металлизирование *n*-карборана

[B]	[K]	[B-]	[K-]	$K_{25^\circ}$	[B]	[K]	[B-]	[K-]	$K_{25^\circ}$
Бифенилилдифенилметилкалий в ДМЭ					Бифенилилдифенилметилцезий в ЦГА				
6,5	9,0	0,23	0,54	1,75	9,5	15,0	1,15	0,3	0,15
4,4	12,6	0,32	1,15	1,30	2,9	7,5	0,45	0,25	0,19
5,6	7,9	0,37	0,65	1,25	3,1	9,8	1,05	0,85	0,19
6,9	7,2	0,35	0,57	1,60	8,0	5,1	1,8	0,2	0,14
6,2	4,6	0,39	0,41	1,45	8,0	15,1	1,4	0,6	0,20
6,5	4,6	0,36	0,43	1,75	10,7	15,1	1,6	0,4	0,16

дены в табл. 1 и 2, где  $[B]_0$  и  $[K]_0$  — исходные концентрации ( $10^{-3} M$ ) БДФМ и *n*-карборана,  $[B^-]$  и  $[K^-]$  — равновесные концентрации ( $10^{-3} M$ ) соответствующих металлоорганических производных,  $K_{25^\circ}$  — константа равновесия, определенная при  $25^\circ C$ .

Таблица 2

Изотопный обмен *n*-карборана с дейтерированным жидким аммиаком

Т-ра, °C	$\tau$ , час	$C_p^0$	$C_\tau$	$n$	$k \cdot 10^6$	Т-ра, °C	$\tau$ , час	$C_p^0$	$C_\tau$	$n$	$k \cdot 10^6$
120	18	17,4	0,62	0,4	4,1	120	89	16,0	1,82	1,5	4,2
120	18	21,5	0,76	0,5	4,0	120	95	21,5	2,58	1,6	4,4
120	23	21,5	0,96	0,6	4,1	50	44	17,4	0,35	0,26	0,87
120	65	16,0	1,63	1,3	4,7	50	50	17,4	0,38	0,28	0,83

Средние значения:  $k_{120^\circ} = (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ ,  $k_{50^\circ} = 8,5 \cdot 10^{-7}$  сек $^{-1}$ .

Данные двух последних строчек табл. 1 получены в одном опыте, в котором достижение равновесия проверялось с обеих сторон. Вначале к раствору БДФМ-Сs добавили *n*-карборан ( $K_{25^\circ} = 0,20$ ) а затем в равновесную смесь ввели БДФМ. Равновесие быстро сместилось в сторону БДФМ-Сs ( $K_{25^\circ} = 0,16$ ). Этот результат показывает, что мы действительно имеем дело с равновесием металлизации.

Средние значения  $K_{25^\circ}$ : в ДМЭ  $1,5 \pm 0,2$ ; в ЦГА  $0,17 \pm 0,02$ . Вычисленные по этим значениям величины  $pK_a$  *n*-карборана равны 30 в ДМЭ и 31 в ЦГА. Разница в этих данных, по-видимому, обусловлена изменением растворителей и катионов.

Величина  $pK_a$  *n*-карборана, установленная в ДМЭ, на 2 ед.  $pK_a$  выше, чем  $pK_a$  *m*-карборана, определенная в том же растворителе (4). Правда, это отличие в известной мере условно, так как истинные значения  $pK_a$  соответствующих индикаторов — БДФМ и 9-фенилксантена — в ДМЭ неизвестны. Результаты опытов в ЦГА, дающие величину  $pK_a$  *n*-карборана непосредственно в шкале Стрейтвизера, показывают, что по своей равновесной кислотности *n*-карборан близок к трифенилметану ( $pK_a$  31,5).

Изотопный обмен водорода *n*-карборана с жидким аммиаком. Кинетику изотопного обмена водорода *n*-карборана с жидким аммиаком измеряли при 120 и 50°. В опытах, выполненных при 120°, пользовались ампулами из нержавеющей стали, на которые навинчивали колпачок, применяя для герметизации тефлоновую прокладку. Опыты при 50° проводили в стеклянных ампулах (5). Результаты приведены в табл. 2, где  $C_p^0$ ,  $C_\tau$  — атомный процент дейтерия в воде от сжигания аммиака до опыта и *n*-карборана после опыта,  $n$  — число обменявшихся атомов водорода в СН-связях *n*-карборана (при коэффициенте распределения дейтерия между СН- и NH-связями  $\alpha = 0,9$ ),  $k$  — константа скорости обменной реакции (сек $^{-1}$ ).

Путем интерполяции по графику, приведенному в (1), коррелирующему величины  $\lg k_{120^\circ}$  и  $pK_a$  (значения  $pK_a$  взяты из (3)), находим для *n*-карборана  $pK_a$  29,4. Установленным таким образом величинам  $pK_a$  карборанов нельзя придавать абсолютного значения. Константа скорости дейтерирования *n*-карборана в жидком NH $_3$  при 120°, равная  $4,2 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ , примерно на порядок больше, чем трифенилметана (см. (5)). Константа скорости дейтерирования с жидким NH $_3$  *m*-карборана  $k_{120^\circ} = 1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ .

Таблица 3

Изотопный обмен *n*-карборана с жидким аммиаком при 25°

$\tau$ , час	$C_p^0$	$C_\tau$	$n$
21	21,5	0,12	0,07
67	21,5	0,25	0,15
90	21,5	0,17	0,10
164	21,5	0,14	0,08

Таким образом, кинетические данные, как и измерения концентрационных констант равновесия реакции металлизации, свидетельствуют о том, что кислотность *n*-карборана меньше, чем кислотность *m*-изомера. Этот вывод подтверждается также тем, что при 25° *n*-карборан практически не обменивает водород с жидким аммиаком (табл. 3). В то же время константа скорости обмена, установленная <sup>(1)</sup> для *m*-карборана,  $k_{25^\circ} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ .

Представляет интерес сопоставить значения  $pK_a$  изомерных карборанов, определенные на основании измерений равновесия реакций металлизации в ДМЭ (I) и кинетики реакций изотопного обмена водорода в жидком аммиаке (II):

	орто-	мета-	пара-
I	23,3	27,9	30,0
II	19,3	27,0	29,4

Как видим, данные, полученные обоими методами для мета- и пара-карборана, неожиданно хорошо согласуются друг с другом. Существенно различаются лишь значения  $pK_a$  для *o*-карборана. Однако в совокупности результаты проведенных работ дают отчетливое представление об относительной кислотности СН-связей трех изомерных карборанов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
30 IX 1969

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. С. Петров, Е. А. Яковлева и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1697.  
<sup>2</sup> Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2661. <sup>3</sup> A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J. H. Hammons, J. Am. Chem. Soc., 89, 63 (1967). <sup>4</sup> A. Streitwieser, J. I. Brauman et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 384 (1965). <sup>5</sup> А. И. Шатенштейн, ЖФХ, 15, 246 (1941). <sup>6</sup> А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, ЖОХ, 28, 1713 (1958).