

УДК 547.244

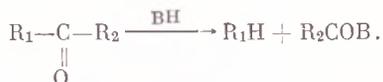
ХИМИЯ

В. И. СТАНКО, Т. В. КЛИМОВА, И. П. БЕЛЕЦКАЯ

ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ
o-, *m*-, *n*-КАРБОРАНИЛФЕНИЛКЕТОНОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 15 X 1973)

Известно, что неенолизирующиеся кетоны расщепляются под действием основных агентов (¹⁻⁴), причем в случае ароматических кетонов процесс облегчается введением в бензольное кольцо электроноакцепторного заместителя (^{1, 4}).



Ранее было найдено (⁵⁻⁷), что кетоны карборанового ряда также подвергаются расщеплению под действием оснований. Механизм этой реакции исследован не был, хотя и высказывались предположения, что из-за необычного шестикоординационного состояния атома углерода в икосаэдрической системе вероятно образование карборанильного аниона (⁷).

В настоящей работе изучена кинетика реакции щелочного расщепления *o*-, *m*-, *n*-карборанилфенилкетонв гидроокисью калия в 80% метиловом спирте при различном соотношении реагирующих веществ и в температурном интервале от 20 до 55°C. Во всех случаях в реакции количественно образуется карборан и метилбензоат. Концентрацию образующегося метилбензоата определяли спектрофотометрически при λ 206,4 нм. Реакция имеет суммарный второй порядок и первый порядок по каждому реагенту. Константы скорости реакции второго порядка достаточно хорошо выдерживаются как по ходу кинетических кривых, так и в опытах с различными исходными концентрациями щелочи (табл. 1).

Таблица 1

Расщепление *o*-, *m*- и *n*-карборанилфенилкетонв гидроокисью калия в 80% метаноле

Соединение ($C = 10^{-4}$ мол/л)	Т-ра, °С	[KOH], мол/л	k_1^* , сек ⁻¹	k_2^{**} , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹
<i>o</i> -НСВ ₁₀ Н ₁₀ С — СОС ₆ Н ₅	20	1·10 ⁻⁴		21,4 ***
		1·10 ⁻⁴		19,1 ***
<i>m</i> -НСВ ₁₀ Н ₁₀ С — СОС ₆ Н ₅	30	1·10 ⁻²	22·10 ⁻⁴	22·10 ⁻²
		1·10 ⁻²	26·10 ⁻⁴	26·10 ⁻²
		1·10 ⁻²	35·10 ⁻⁴	35·10 ⁻²
		1·10 ⁻²	12·10 ⁻⁴	70·10 ⁻²
		1·10 ⁻²	21·10 ⁻⁴	64·10 ⁻²
<i>n</i> -НСВ ₁₀ Н ₁₀ С — СОС ₆ Н ₅	30	33·10 ⁻⁴	19·10 ⁻⁴	59·10 ⁻²
		33·10 ⁻⁴	44·10 ⁻⁴	67·10 ⁻²
		66·10 ⁻⁴	32·10 ⁻⁶	32·10 ⁻⁴
		1·10 ⁻²	74·10 ⁻⁶	74·10 ⁻⁴
		1·10 ⁻²	16·10 ⁻⁵	16·10 ⁻³
		1·10 ⁻²	19·10 ⁻⁵	25·10 ⁻³
		772·10 ⁻⁵	25·10 ⁻⁵	22·10 ⁻³
		1158·10 ⁻⁵	47·10 ⁻⁵	24·10 ⁻³
1931·10 ⁻⁵	56·10 ⁻⁴	21·10 ⁻³		
2702·10 ⁻⁵				

* $k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}$. ** $k_2 = k_1/[OH^-]$. *** $k_2 = \frac{1}{C_0\tau} (C_0/C - 1)$.

Как видно из табл. 1, легкость расщепления кетонов карборанового ряда падает в ряду: орто > мета > пара и отражает изменение электроакцепторных свойств *o*-, *m*- и *n*-карбороновых ядер. Между величинами $\lg k_2$ и значениями pK_a (⁸) соответствующих карборанов в C_2H_5OH существует линейная зависимость $\lg k_2^{20} = 7,63 - 0,2622 pK_a$. Общая схема процесса включает атаку нуклеофила по карбонильной группе и расщепление связи С—С с образованием карборанильного аниона. При этом, как и в случае триметилоловопроизводных *o*-, *m*- и *n*-карборанов (⁹), процесс полного расщепления С—С-связи протекает под влиянием каталитического количества основания*.

К сожалению, ничего нельзя сказать о деталях механизма реакции: происходит ли образование интермедиата А в предравновесной или лимитирующей стадии, или вообще разрыв С—С-связи при образовании достаточно стабильного карбаниона происходит синхронно с атакой нуклеофила.

Нам казалось целесообразным сравнить закономерности, наблюдаемые в этом процессе, с данными, полученными при изучении реакции щелочного расщепления *o*-, *m*-, *n*-карборанилтриметилолова, где также была установлена зависимость $\lg k_2$ от pK_a соответствующих СН-кислот $\lg k_2^{20} = 3,63 - 0,19 pK_b$ (⁸).

В табл. 2 приведены значения ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger для *m*-, *n*-карборанилфенилкетонов, вычисленные из температурной зависимости

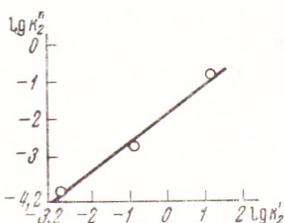
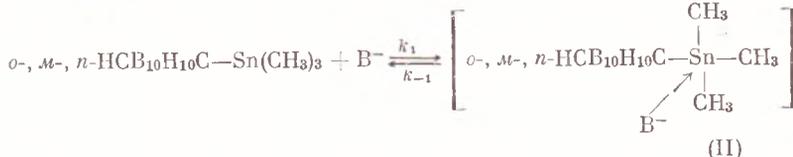
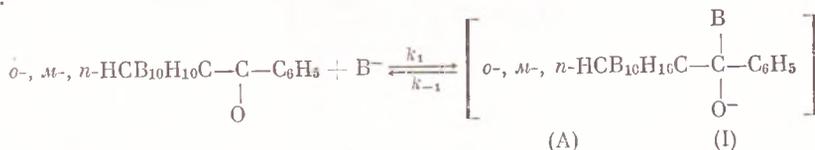


Рис. 1. Зависимость $\lg k_2''$ *o*-, *m*-, *n*-НСВ₁₀Н₁₀СSn(CH₃)₃ от $\lg k_2'$ *o*-, *m*-, *n*-НСВ₁₀Н₁₀С—С—СОС₆Н₅,

$$\lg k_2''^{20}_{C_2B_{10}H_{10}Sn(CH_3)_3} = -1,915 + 0,714 \lg k_2^{20}_{C_2B_{10}H_{10}CO_2C_6H_5}$$

а также эти же параметры для триметилоловопроизводных карборанов (⁹).

Образование одной и той же частицы — карборанил-аниона и соблюдение принципа линейности в изменении свободных энергий в этих двух сериях (рис. 1) позволяет говорить о единстве механизма этих процессов. На основании этого кажется вероятным механизм, при котором расщепление С—С-связи в кетоне происходит синхронно с атакой нуклеофила или с лимитирующим распадом интермедиата А.



* При добавлении КОН (30% от стехиометрии) в раствор как *o*-, *m*-, *n*-карборанилкетонов, так и *o*-, *m*-, *n*-карборанилтриметилолова в 80% метаноле расщепление протекает полностью и величина рН среды остается постоянной в течение всего процесса.

Отметим, что расщепление кетонов идет с большей скоростью, чем расщепление оловоорганических соединений, однако первая реакция оказывается более чувствительной к влиянию структуры (табл. 3).

Возможно, что это связано с постадийным характером процессов и различной природой уходящих групп, а также свойствами образующихся интермедиатов в отдельных стадиях, т. е. с различным влиянием структурных факторов на $K_{равн}$ и k_2 в этих двух реакциях.

o-, *m*-, *n*-Карборанилфенилкетоны получены по реакции Фриделя—Крафтса из хлорангидридов *o*-, *m*-, *n*-карборанкарбоновых кислот и бензола. Т. пл. соответствует литературным данным (6, 7, 10, 11).

В реакции применялся тщательно очищенный и свежеперегнанный метанол.

Методика кинетических измерений. Константы скорости расщепления рассчитаны из спектрофотометрических данных, полученных на приборе Unicam SP-700. Все реакции осуществлялись в термостатированной кювете. В качестве раствора сравнения использовали водно-спиртовой раствор щелочи концентрации идентичной используемой в реакции. Реакции расщепления проводились в 80% метиловом спирте. Концентрация *o*-, *m*-, *n*-карборанилфенилкетонов во всех реакциях составляла $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л, концентрация щелочи для *m*- и *n*-карборанилфенилкетонов при 30, 35, 40, 50° — $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л. При 50° для *m*-карборанилфенилкетона концентрация КОН варьировалась в интервале $(33-166) \cdot 10^{-4}$ мол/л, а для *n*-карборанилфенилкетона при 55° $(7-27) \cdot 10^{-3}$ мол/л.

Кинетические исследования расщепления *o*-карборанилфенилкетона проводили при 20° и эквивалентном соотношении реагирующих веществ $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л.

Расщепление *o*-, *m*- и *n*-карборанилфенилкетона и *o*-, *m*-, *n*-карборанилтриметилолова каталитическим количеством щелочи. К *o*-, *m*-, *n*-карборанилфенилкетону ($2,98 \cdot 10^{-4}$ мол) в 20 мл 80% метанола добавили раствор КОН ($8,94 \cdot 10^{-5}$ мол) в метаноле. рН* исходного раствора 8,45, после добавления раствора щелочи — 11,75. Величина рН измерялась через различные промежутки времени, а также после полного расщепления кетона и составляла 11,75.

К *o*-, *m*- и *n*-карборанилтриметилолову ($1 \cdot 10^{-3}$ мол) в 20 мл 80% метанола добавили раствор КОН ($3 \cdot 10^{-4}$ мол) в метаноле. рН исходного раствора 8,45, после добавления раствора щелочи — 12,45. Величина рН измерялась через различные промежутки времени, а также после полного расщепления оловопроизводного и составляла 12,45.

Таблица 2

Изомер	$C_2V_{10}H_{11}-CO-$ C_6H_5		$C_2V_{10}H_{11}-$ $Sn(CH_3)_3$	
	$\Delta H^\ddagger,$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger,$ э.е.	$\Delta H^\ddagger,$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger,$ э.е.
орто	*	*	8,8	-32,6
мета	10,4	-27,2	14,9	-19,9
пара	15	-20,0	19,2	-10,9

* Ввиду высокой скорости расщепления *o*-карборанилфенилкетона температурная зависимость не изучалась.

Таблица 3

Изомер	$C_2V_{10}H_{11}-CO-$ C_6H_5		$C_2V_{10}H_{11}-$ $Sn(CH_3)_3$	
	$k_{отн}$	$k_2^{20},$ л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	$k_{отн}$	$k_2^{20},$ л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹
орто	15900	20,2	1020	$12,0 \cdot 10^{-2}$
мета	89	$11,3 \cdot 10^{-2}$	17	$19,8 \cdot 10^{-4}$
пара	1	$12,7 \cdot 10^{-4}$	1	$11,5 \cdot 10^{-5}$

* рН растворов измеряли на приборе рН-340.

В обоих случаях контроль полноты расщепления проводили методом г.ж.х. на 1,2 м колонках ($d = 4$ мм), заполненных хромосорбом W с 3% жидкой фазой апиэзон L и SE-30 (при 120—230° С).

Институт биофизики
Министерства здравоохранения СССР
Москва

Поступило
8 X 1973

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Органические реакции. ИЛ, Сборн., 9, 7, 1959. ² Д. Крам, Основы химии карбанионов, М., 1967, стр. 150. ³ T. W. Bergstrom, W. C. Fernelius, Chem. Rev., v. 20, 450 (1937). ⁴ J. F. Bunnett, B. F. Hrutfiord, J. Org. Chem., v. 27, 4152 (1962). ⁵ Л. И. Захаркин, В. И. Станко и др., ДАН т. 157, 1149 (1964). ⁶ В. И. Станко, А. И. Климова, ЖОХ, т. 35, 753 (1965). ⁷ В. И. Станко, А. И. Климова и др., ЖОХ, т. 36, 1779 (1966). ⁸ А. Н. Кашин, К. П. Бугин и др., Изв. АН СССР, сер. хим, 1969, 1917. ⁹ V. I. Stanko, T. V. Klimova, I. P. Beletskaya, J. Organomet. Chem., in press. ¹⁰ В. И. Станко, А. И. Климова, А. Н. Кашин, ЖОХ, т. 39, 1895 (1969). ¹¹ А. И. Климова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1970.