

КИНЕТИКА ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ

И.Н.Сираева, И.В.Миронов, Е.А.Кантор
Р.А.Караханов и Д.Л.Рахманкулов

Уфимский нефтяной институт, СССР

Поступила в редакцию 14 октября 1980

Принята к печати 19 декабря 1980

Определены кинетические параметры гидросилилирования 1,3-диоксациклоалканов. Скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации каждого из реагентов. Энергия активации составляет 127,6 кДж/моль. Предложен вероятный механизм реакции.

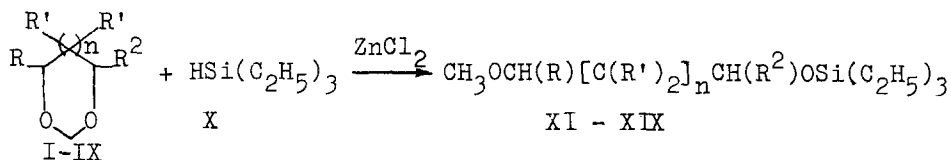
Kinetic parameters for the hydrosilylation of 1,3-dioxacycloalkanes have been determined. The rate is first order with respect to both reactants. The activation energy is 127.6 kJ/mol. The reaction mechanism is discussed.

Ранее /1/ было показано, что 1,3-диоксациклоалканы взаимодействуют с триэтилсиланом в присутствии каталитических количеств хлористого цинка. Представляло интерес рассмотреть кинетические закономерности реакции гидросилилирования этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Циклические ацетали (I-IX) синтезированы конденсацией гликолей с параформом /2,3/ и осушены перегонкой над металлическим натрием. Триэтилсилан (X) синтезирован из трихлорсилана и бромистого этила по известной методике /4/. Углеводороды октан, нонан, декан, ундекан марки "ХЧ" использованы без дополнительной очистки. Катализатором служил безводный хлористый цинк марки "ЧДА", предварительно прокаленный при температуре 623-673 К.

Опыты проводили в стеклянном реакторе или металлической ампуле. В реактор, снабженный мешалкой и устройством для отбора проб вносили X и исследуемые 1,3-диоксациклоалканы, термостатировали в течение 10 минут и добавляли катализатор. В металлическую ампулу объёмом 5 см^3 реагенты и катализатор загружали одновременно. Концентрации I-X и продуктов реакции определяли хроматографически (ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, колонка $3\text{м} \times 3\text{мм}$, 5% СКТФТ-50х на полихrome-1, температура 373 К , газоноситель - гелий). Расчет проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого служил углеводород.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. В исследованных условиях циклические ацетали селективно расщепляются по одной из ацетальных C-O связей:



где	I, XI	$\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=0$
	II, XII	$\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=1$
	III, XIII	$\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=2$
	IV, XIV	$\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=1$
	V, XV	$\text{R}=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$, $n=0$
	VI, XVI	$\text{R}=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $n=1$
	VII, XVII	$\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=0$
	VIII, XVIII	$\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $n=0$
	IX, XIX	$\text{R}=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^1+\text{R}^1=(\text{CH}_2)_2$, $n=1$

Кинетические кривые расходования 1,3-диоксана и триэтилсилана не менее, чем в десятикратном избытке сореагента и при постоянной концентрации катализатора трансформируются в координатах $\ln(\text{C}_0/\text{C})$ - τ в прямые, проходящие через начало координат (рис. 1).

Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора носит сложный характер (рис. 2). Начальная скорость реакции возрастает с увеличением концентрации катализатора до 0,050-

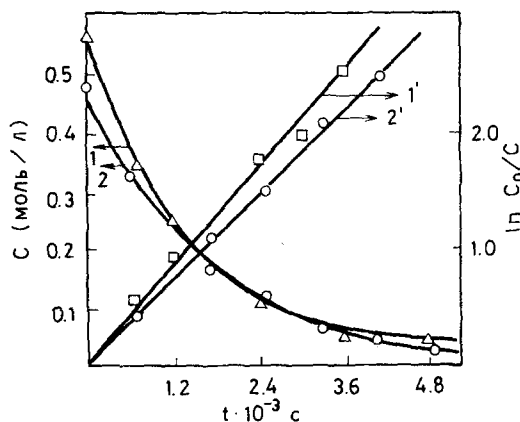


Рис.1. Кинетические кривые расходования 1,3-диоксана (1), триэтилсилана (2) и их трансформации (1', 2') в координатах $\ln(C_0/C) - \tau$
 ($T=413$ К, $[ZnCl_2]=0,22$ моль/л)

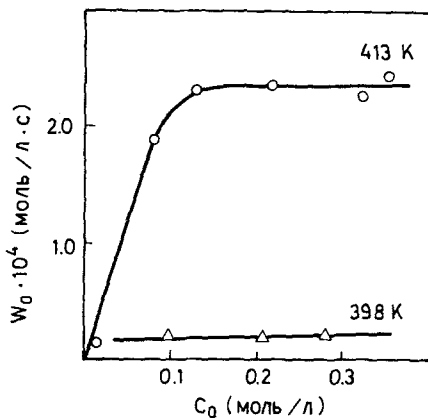


Рис.2. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации катализатора
 ($T=413$ К, $[I]=2,76$ моль/л, $[X]=2,20$ моль/л)

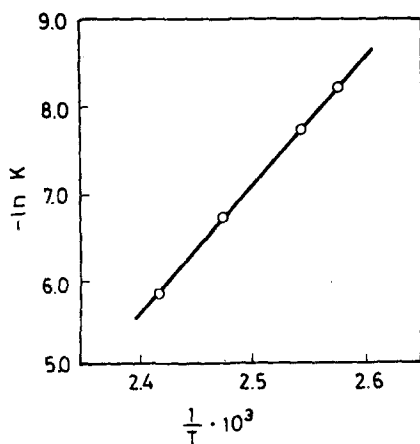


Рис.3. Зависимость константы скорости гидросилилирования 1,3-диоксана триэтилсианом от температуры ($[II]=2,76$ моль/л, $[X]=2,20$ моль/л, $[ZnCl_2]=0,3$ моль/л)

-0,075 м/л. Выше 0,15 моль/л $ZnCl_2$ начальная скорость реакции от количества катализатора не зависит.

При низких концентрациях $ZnCl_2$ растворяется в исходных реагентах. Повышение его концентрации приводит к образованию твердой фазы. Можно предположить, что каталитическая активность определяется в основном количеством растворенного $ZnCl_2$.

Из зависимости константы скорости от температуры определена энергия активации (рис.3). Общий вид константы скорости гидросилилирования 1,3-диоксана:

$$K = 4,4 \cdot 10^{13} \exp[-127,6 \pm 6,3/RT]$$

Методом конкурирующих реакций определена относительная активность ряда 1,3-диоксациклоалканов в гидросилилировании (таблица 1).

Как видно из таблицы, 1,3-диоксепан и 1,3-диоксолан активнее 1,3-диоксана, что характерно для реакций, протекающих с гетеролитическим разрывом C-O связи /5,6/. Существенно понижает активность введение метильного и хлорметильного заместите-

Таблица 1
 Константы скорости гидросилилирования 1,3-диоксациклопентанов ($K \cdot 10^4$, л²/моль²с)

Соединение	Температура (К)			Относительная активность при 413 К	E, кДж/моль		
	368	373	388				
1,3-диоксолан	0,84	-	5,68	-	1,68	115,9	
1,3-диоксан	0,33	0,57	2,80	4,63	12,20	127,6	
1,3-диоксепан	2,00	-	12,26	-	-	104,2	
4-метил-1,3-диоксан	-	0,19	-	0,14	-	0,27	120,1
цис-4,5-диметил-1,3-диоксолан	-	-	-	2,27	5,12	0,33	100,8
транс-4,5-диметил-1,3-диоксолан	-	-	-	0,56	1,34	0,10	115,5
4-метил-1,3-диоксолан	-	-	-	3,47	7,93	0,52	102,9
4-хлорметил-1,3-диоксолан	-	-	-	-	1,46	0,16	167,4
5,5-диметил-1,3-диоксан	-	-	-	0,88	-	0,19	127,6
2,4-диоксаспиро[2,5]октан	-	-	-	5,46	17,00	1,52	144,8

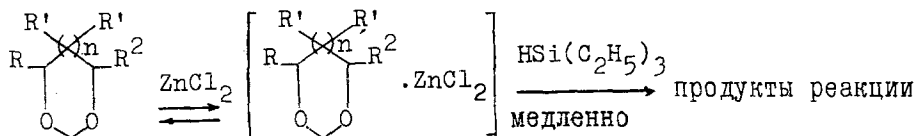
ля в цикл. Так, 4-метил-1,3-диоксолан и 4-метил-1,3-диоксан в 2-3 раза менее активны незамещенных аналогов, 1,3-диоксан в пять раз активнее 5,5-диметил-1,3-диоксана.

Интересно отметить, что цис- более чем в 3 раза активнее транс- 4,5-диметил-1,3-диоксолана.

Эти результаты, по-видимому, указывают на значительное влияние пространственных затруднений на стадии сближения $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с реакционным центром молекулы 1,3-диоксациклоалкана - углеродкислородной связи $\text{C}_2\text{-O}$.

Можно предположить, что повышенная активность 2,4-диокса-спиро [2,5] октана по сравнению с 1,3-диоксаном вызвана увеличением напряжения шестичленного цикла за счёт влияния трехчленного.

Таким образом, механизм гидросилилирования 1,3-диоксациклоалканов можно представить в следующем виде:



ЛИТЕРАТУРА

1. И.В.Миронов, Е.А.Кантор, Э.А.Караханов, Д.Л.Рахманкулов: Ж.орг. хим., 50, 2, 397 (1980).
2. Д.Л.Рахманкулов, В.И.Исагулянц, С.С.Злотский: Ж.прикл. хим. (Ленинград), 45, 7, 1642 (1972).
3. Н.И.Шуйкин, М.Барток, Б.Козма: Изв. Акад. наук СССР, сер. хим., 1, 153 (1967).
4. F.C.Whitmore: J.Am.Chem.Soc., 69, 2108 (1947).
5. Д.Л.Рахманкулов, Н.Е.Максимова, Л.Л.Костюкевич, А.Е.Кантор, С.С.Злотский, Т.И.Королева: Ж. прикл. хим. (Ленинград), 48, 6, 1410 (1975).
6. D.L.Rakhmankulov, I.L.Rakhmankulov, V.S.Martemianov, E.A.Kantor: React. Kinet. Catal. Lett., 6, 2, 181 (1977).