

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.214; 547.1'13

ОКИСЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ ОЗОНОМ

Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин

Рассмотрены кинетические характеристики и продукты реакции озона с элементоорганическими соединениями подгруппы кремния. Обсужден механизм процесса. Показано влияние на реакционную способность элементоорганических соединений по отношению к озону природы гетероатома, заместителя у гетероатома, неспецифической и специфической сольватации. Библиография — 68 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1721
II. Продукты реакции. Механизм	1722
III. Реакционная способность элементоорганических соединений по отношению к озону	1726

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые работы, посвященные реакции элементоорганических соединений (ЭОС) с озоном^{1–3}, содержат лишь результаты качественных наблюдений, касающихся выяснения способности ЭОС окисляться озоном. Так, Бейли с сотр.¹ отметили, что при барботировании озона через винил (трихлор) силан в четыреххлористом углероде при 0°C образуется продукт, гидролиз которого разбавленным водным раствором перекиси водорода приводит к образованию двуокиси кремния. Авторы сделали предположение, что промежуточным продуктом озонолиза винил(трихлор) силана является озонид. Какие-либо соображения о возможном строении озонида в работе¹ не приводятся. Затем Классен² показал, что диэтилсилан при обычных условиях окисляется озоном с расщеплением связи алкильный фрагмент — кремний. Бари и Бэк³ нашли, что окисление кремнийорганических соединений приводит к образованию силюксанов.

В работах, опубликованных позднее, отмечается способность озона расщеплять связь Pb—Pb в дипломбанах⁴, что было использовано для получения гидроокиси трифенилплюмбана и ацетата трифенилплюмбана из гексафенилдипломбана. Емельянов с сотр.⁵ использовали высокую реакционную способность тетраэтилплюмбана по отношению к озону для утилизации этого токсичного свинецорганического соединения. Опреде-

ленные исследования проводились по озонолизу ЭОС непереходных элементов V и VI групп. Этот материал достаточно обстоятельно обобщен в⁶.

Следует отметить, что реакции озона с органическими производными переходных и непереходных металлов других групп практически не исследовались. Лишь в отдельных работах было показано, что озон легко окисляет ферроцен и его винилпроизводные^{7, 8}; главным продуктом озонирования фенилмагнийбромида при низких (-78°C) значениях температуры в инертной атмосфере является фенол⁹, а при взаимодействии некоторых ртутьсодержащих органических соединений^{10, 11} с озоном продуктами могут быть кислоты (если органическая группа нормального строения) или кетоны и спирты (если органический радикал вторичный или третичный).

Озонолиз ЭОС элементов подгруппы кремния систематически исследуется с 1965 г. (Шпайлтер, Остин, Александров с сотр.). Результаты исследований обобщены в обзоре¹², однако после его опубликования прошло более пяти лет. За этот период было выполнено значительное число работ, существенно расширявших сведения о процессах озонолиза ЭОС. Обобщение этих работ составляет предмет данного обзора.

II. ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ. МЕХАНИЗМ

1. Полные органические производные элементов

В настоящее время имеются данные по озонолизу $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}^{13-19}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}^{18}$, R_4Sn , где $\text{R}=\text{CH}_3^{20}$, $\text{C}_2\text{H}_5^{16-23}$, $\text{n-C}_3\text{H}_7^{20}$, $\text{n-C}_4\text{H}_9^{20}$, изо- $\text{C}_4\text{H}_9^{20}$, $\text{n-C}_5\text{H}_{11}^{20}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}^{23-24}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}^{24}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2^{14}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_3^{14}$; $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5^{14}$. Все полные органические производные элементов подгруппы кремния, реакции которых с озоном были исследованы, как правило, весьма устойчивы на воздухе при комнатной температуре²⁵. Окисление же их озоном протекает при указанных условиях легко.

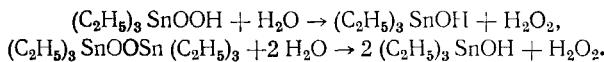
Скорость озонолиза R_4E описывается кинетическим уравнением первого порядка по озону, и первого порядка по исходному ЭОС^{19, 20}. На примере озонолиза тетраэтилолова в n -нонане и без растворителя показано, что процесс озонолиза ЭОС не инициирует окисления растворителя²². Установлено, что соотношение вступающих в реакцию озона и R_4E близко к эквимолярному²². Состав продуктов озонолиза $\text{R}_4\text{E}^{13-17, 21-24}$ свидетельствует о том, что атака R_4E озоном осуществляется по связи гетероатом — углерод.

Показано^{13, 14}, что при озонолизе тетраэтилсилана (до 50% и более превращения исходного кремнийорганического соединения) элементоорганическими продуктами реакции является смесь различных полиэтилсилоксанов линейного или циклического строения (гексаэтилдисилоксан, гексаэтилциклотрисилоксан, октаэтилциклотетрасилоксан, октаэтилтрисилоксан). В качестве основного продукта озонолиза триэтилметилсилана при комнатной температуре обнаружен 1,3-диметил-1,1,3,3-тетраэтилсилоксан, а озонолиз в аналогичных условиях trimethyl(fenyl)silane дает гексаметилдисилоксан с количественным выходом¹³. Установили¹⁵, что озонолиз тетраэтилсилана на ранних стадиях процесса приводит к образованию триэтил(гидроперокси) силана, триэтил(триэтилсилилперокси) силана, гексаэтилдисилоксана, перекиси водорода, воды, ацетальдегида и уксусной кислоты.

Сложная смесь продуктов реакции образуется при озонолизе тетраэтилстannана²². Кроме свободного ацетальдегида обнаружены оловоорганические продукты, содержащие группы $-\text{CH}_3\text{CH}-$, $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}-$ и

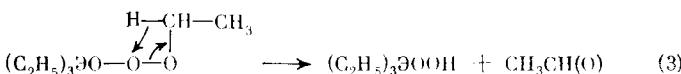
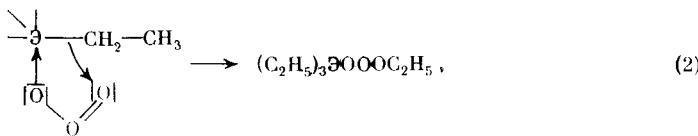
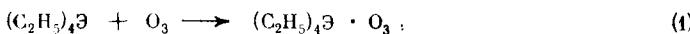
концевые $(C_2H_5)_3Sn$ -фрагменты, связанные кислородом или перекисной связью. Гидролиз этих продуктов дает ацетальдегид, окись диэтилстаниана, перекись водорода и гидроокись триэтилстаниана. Выход этих соединений (гидролиз реакционной смеси после озонолиза тетраэтилстаниана при $0^\circ C$ в отсутствие растворителя) составляет соответственно 0,68; 0,70; 0,86; 1,29 молей на моль активного кислорода. Авторы²² также установили, что перекисный продукт, присутствующий в реакционной смеси, является промежуточным соединением — скорость его накопления уменьшается при повышении температуры, а при достаточной глубине превращения тетраэтилстаниана (озонолиз в трихлорбензole, четыреххлористом углероде и в 1,1,2,2-тетрахлорэтане) кинетические кривые накопления активного кислорода имеют экстремальный характер.

Авторы работы²¹ предположили, что взаимодействие озона с тетраэтилсиланом и с тетраэтилстанином протекает по одинаковому механизму, но в случае тетраэтилстанина процесс осложняется вторичными реакциями — превращением промежуточных перекисных соединений. В связи с этим было исследовано окисление тетраэтилстанина озоном в присутствии большого избытка воды, т. е. при условиях, когда имеют место контролируемые вторичные реакции. В этом случае гидроперекись или перекись триэтилстанина, в случае их образования, подвергаются гидролизу согласно уравнениям:



В соответствии с этим при озонолизе тетраэтилстанина в присутствии воды следовало ожидать накопления в реакционной смеси ацетальдегида, гексаэтилдистаноксана и перекиси водорода в эквимолярных количествах. Действительно, основными продуктами оказались перекись водорода, ацетальдегид, гидроокись триэтилстанина в количествах, близких к эквимолярным. Показано также²¹, что озонолиз тетраэтилстанина в присутствии воды сопровождается образованием дигидроокиси тетраэтилдистаноксана в результате озонолиза гидроокиси триэтилстанина, играющей роль промежуточного продукта.

Механизм озонолиза тетра-*n*-алкильных ЭОС обсужден в работах^{12, 16, 17}. Сделано предположение, что взаимодействие ЭОС с озоном протекает в виде последовательности следующих стадий:



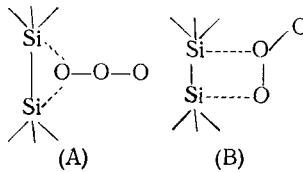
1. Координация озона к гетероатому ЭОС за счет вакантных *d*-орбиталей гетероатома ЭОС и электронного облака нуклеофильного центра озона.

2. Электрофильная атака координированым озоном связи элемент — углерод ЭОС с образованием промежуточного триоксида.

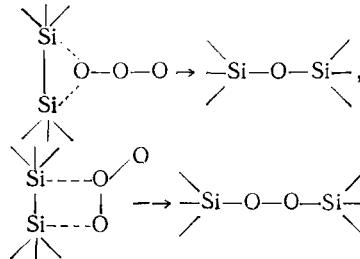
3. Превращение триоксида с миграцией водорода от α -углеродного атома на серединный кислород в триоксиде.

2. Биэлементоорганические соединения

Из этого класса соединений исследованы продукты озонолиза лишь трех представителей: $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁶, $(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}_4$ ²⁷. Шпайлтер и Остин¹⁴ показали, что гексаметилдисилилан легко взаимодействует с озоном при комнатной температуре. В качестве единственного кремнийорганического продукта этой реакции определен гексаметилдисилоксан. Авторы¹⁴ обсуждают два возможных механизма взаимодействия гексаметилдисилилана с озоном. В первом — предполагается образование трехчленного промежуточного комплекса (A), а во втором — четырехчленного (B):



Предполагается, что последующее превращение промежуточного комплекса дает в первом случае гексаметилдисилоксан, а во втором — триэтил(триэтилсилилперокси) силан:

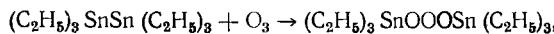


На основании состава продуктов озонолиза гексаметилдисилилана в работе¹⁴ принято, что взаимодействие озона с гексаметилдисилиланом проходит через промежуточный трехчленный комплекс:

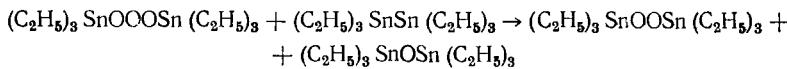


Авторы работы²⁶, озонируя гексаэтилдистаннан при комнатной температуре, также нашли, что соотношение вступающих в реакцию веществ и образующегося гексаэтилдистанноксана соответствует стехиометрии реакции (4). Однако, проведя озонолиз гексаэтилдистаннана при -100°C в хлористом изопропиле в условиях избытка озона, они установили, что продуктами реакции в этом случае являются гексаэтилдистанноксан и триэтил(триэтилстанилперокси)станнан, образующиеся практически в эквимолярных количествах. Этот результат авторы²⁶ объясняют тем, что механизм взаимодействия озона с гексаметилдисилиланом, предложенный в¹⁴, не соответствует действительности, по меньшей мере при температуре реакции значительно ниже 0°C .

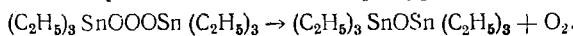
В работе²⁶ сделано предположение, что озонолиз гексаэтилдистаннана при температурах, значительно меньших 0°C , протекает с образованием промежуточного триоксида:



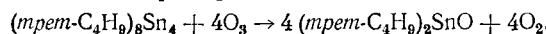
который далее расходуется по реакции:



В этих условиях (-100°C) реакция триэтил(триэтилстанилперокси)-станина с гексаэтилдистаннаном, сравнительно легко протекающая при комнатной температуре²⁸, не может играть существенную роль. С этих позиций соблюдение стехиометрии реакции при комнатной температуре в соответствии с уравнением (4) авторы объясняют термической неустойчивостью триоксида при комнатной температуре:



Взаимодействие озона с ЭОС, имеющими несколько связей Э—Э, также протекает преимущественно по этим связям. Так, в работе²⁷ показано, что на окисление окта-*трет*-бутилтетрастанноциклогексана идет ~ 4 моля озона. Стехиометрия реакции соответствует уравнению:



Этот результат согласуется с вышеуказанным механизмом взаимодействия озона по связи Э—Э²⁶.

3. Биэлементоксаны, алcoxси- и гидрооксипроизводные

Для названных производных ЭОС имеются данные по озонолизу лишь производных кремния и олова^{13, 14, 16, 17, 21, 29, 30}. В работе¹⁴ установлено, что основными продуктами окисления гексаэтилдисилоксана озоном при комнатной температуре являются уксусная кислота и смесь полидиэтилсилоксанов различного строения (гексаэтилциклотрисилоксан, октаэтилциклотетрасилоксан, октаэтилтрисилоксан). Озонолиз триэтил(гидроокси) силана или триэтил(этокси) силана при комнатной температуре¹⁴ приводит к образованию в качестве основного продукта гексаэтилдисилоксана. В этой же работе установлено, что триэтил(этокси) силан окисляется озном быстрее, чем триэтил(гидроокси) силан.

Александров и Шеянов²⁹ обстоятельно исследовали озонолиз гексаэтилдистанноксана. Они показали, что окисление этого ЭОС в *n*-декане в интервале $10-60^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию полидиэтилстанноксана $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnO}]_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а также ацетальдегида и триэтил(ацетокси) станина. В этой же работе проведена оценка количества озона, расходуемого в течение озонолиза гексаэтилдистанноксана, и на основании полученных данных сделан вывод, что в процессе озонолиза этого соединения инициированное окисление исходной оловоорганической окиси или не имеет места, или не играет существенной роли.

Озонолиз триэтил(гидроокси) станина в водном растворе²¹ сопровождается образованием ацетальдегида и дигидроокси тетраэтилдистанноксана, а озонолиз диэтил(диметокси) станина в *n*-ионане приводит к образованию ацетальдегида, уксусной кислоты и оловоорганического соединения состава $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)\text{OSn}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ ³⁰. Авторы³⁰ показали также, что озонолиз диэтил(диметокси) станина в *n*-декане легко протекает при комнатной температуре, а повышение температуры, как и в случае озонолиза гексаэтилдистанноксана²⁹, мало влияет на скорость реакции.

Для этильных биэлементоксанов, алcoxси- и гидрооксипроизводных принимается механизм озонолиза, предложенный ранее для случая реакции озона с тетраэтильными производными элементов подгруппы кремния^{30, 31}.

4. Галогениды и гидриды органоэлементов

Имеются данные по озонолизу $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ ^{16, 17, 30, 32}, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ ^{16, 17, 30, 33}, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ ^{16, 17, 30, 33} и в различной степени замещенных кремнийорганических гидридов^{13, 14, 34-41}.

Взаимодействие галогенидов органоэлементов IV группы с озоном протекает легко при комнатной температуре и в отсутствие освещения^{16, 17}. При таких условиях эти соединения весьма устойчивы к кислороду. Авторы работы³² нашли, что озонолиз триэтил(хлор)станиана в *n*-гексане при 0° С приводит к образованию ацетальдегида и твердого продукта предполагаемого состава $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{ClSnO} \cdot \text{O}_3$. Эти же авторы установили, что озонолиз в аналогичных условиях триэтил-(хлор)плюмбана^{30, 33} приводит к образованию ацетальдегида, уксусной кислоты, этилового спирта и окиси этил(хлор)плюмбана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClPbO})_n$. Выход этих продуктов, а также количество пошедшего на реакцию озона описывается стехиометрическим соотношением:



Окисление диэтил(дихлор)станиана^{30, 33} в тех условиях дает ацетальдегид, уксусную кислоту и оловоорганический продукт $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SnOOH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$. Выход в молях на моль исходного оловоорганического соединения равен соответственно 0,1; 0,33 и 0,46.

Предполагается¹², что механизм озонолиза хлоридов органоэлементов принципиально не отличается от механизма реакции озона с полными органическими производными этих элементов.

В работах, посвященных озонолизу кремнийорганических гидридов^{13, 14, 34-41}, показано, что озонолиз идет по связи кремний—водород с образованием соответствующих силанолов. Предполагается^{34, 37, 38}, что механизм озонолиза гидридов органоэлементов включает образование промежуточного триоксида:



III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ОЗОНУ

1. Влияние природы гетероатома

Исследована кинетика озонолиза $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{E}$ ^{18, 42, 43} и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{E} - \text{E}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ⁴⁴⁻⁴⁶, где Э — элемент подгруппы кремния, в четыреххлористом углероде в интервале 0–20° С (табл. 1). Результаты проведенного исследования свидетельствуют о первом порядке реакции озонолиза ЭОС по озону и первом порядке по исходному ЭОС. Температурная зависимость константы скорости *k* озонолиза для всех исследованных ЭОС удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса.

ТАБЛИЦА 1

Влияние природы гетероатома на реакционную способность ЭОС по отношению к озону^{27, 46}

Номер	ЭОС	$k_{20^\circ \text{ C}}$, л/моль·сек	$\lg k_0$	E , ккал/моль	$a \pm 0,01$
I	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	4,1	7,6	3,583
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	7,3	11	3,574
III	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	96	6,7	6,3	3,563
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pd}$	1300	8,5	7,0	3,559
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2$	0,7	6,5	9,0	3,573
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$	2,1	6,0	7,5	3,567
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Sn}_2$	300	8,0	7,5	3,549
VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Pb}_2$	1650	—	—	3,542
IX	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
X	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
XI	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$	40	7,1	7,5	—

Следует отметить, что значения k озонолиза гексаэтилдисилоксана, гексаэтилдигерманоксана и гексаэтилдистанноксана (табл. 1, соединения IX—XI), моделирующих наиболее реакционноспособные по отношению к озону продукты реакции соответствующих ЭОС¹⁶, существенно меньше величин k озонолиза исходных ЭОС. По этой причине полученные константы скорости озонолиза ЭОС I—VIII (табл. 1) с достаточной степенью точности можно отнести к первичному акту.

В исследованных ряда ЭОС: $(C_2H_5)_4\text{Э}$, $(C_2H_5)_6\text{Э}_2$ и $[(C_2H_5)_3\text{Э}]_2\text{O}$, эквивалентных с точки зрения влияния органических групп, стерических препятствий и наличия вакансий в координационной емкости гетероатома, имеется значительное различие электроотрицательности гетероатома. В работе²⁷ показано, что значения k озонолиза исследованных ЭОС соответственно для $(C_2H_5)_4\text{Э}$ и $(C_2H_5)_6\text{Э}_2$ при 20°С удовлетворительно коррелируют с величинами эффективных электроотрицательностей гетероатома в этих соединениях. В качестве меры эффективной электроотрицательности гетероатомов приняты значения их «отношений стабильности» (α), которые были рассчитаны с использованием величин электроотрицательностей, взятых по системе Горди⁴⁷:

$$\begin{aligned} \text{для } (C_2H_5)_4\text{Э}, \lg k &= 709 - 198,4 \cdot \alpha \\ \text{для } (C_2H_5)_6\text{Э}_2, \lg k &= 389 - 109 \cdot \alpha \end{aligned}$$

Этот результат свидетельствует о симбатном изменении реакционной способности ЭОС по отношению к озону с изменением нуклеофильности гетероатома. С учетом механизма реакций озона с ЭОС, предложенного в работах^{30, 48, 49}, полученные результаты свидетельствуют о лимитировании бимолекулярной реакции ЭОС с озоном стадией электрофильной атаки озоном связи Э—С или Э—Э.

2. Влияние заместителя у гетероатома

а) *Полные органические производные и галогениды органоэлементов.* В работе²⁰ на примере озонолиза некоторых тетраалкильных производных олова в четыреххлористом углероде исследовано влияние индуктивного эффекта органического заместителя у алкильных производных элементов IV группы. Реакция взаимодействия указанных ЭОС с озоном имеет общий второй порядок, температурная зависимость удовлетворительно соответствует уравнению Аррениуса (табл. 2). Было показано²⁷,

ТАБЛИЦА 2

Влияние органического радикала на скорость озонолиза оловоорганических соединений в CCl_4 ²⁰ ($[ЭОС] \approx 10^{-3} \div 10^{-5}$ моль/л, $[O_3] = 10^{-4} \div 10^{-7}$ моль/л)

Номер	ЭОС	$k_{0^\circ}\text{C}$, л/моль·сек	$\lg k_0$	E , ккал/моль	$\Sigma\sigma^*$
I	$(CH_3)_4\text{Sn}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	5	8,2	0
II	$(C_2H_5)_4\text{Sn}$	46	6,7	6,3	0,40
III	$(n-C_3H_7)_4\text{Sn}$	18	7	7,3	0,46
IV	$(n-C_4H_9)_4\text{Sn}$	17	7	7,2	0,52
V	$(изо-C_4H_9)_4\text{Sn}$	16	7	7,2	0,50
VI	$(n-C_6H_{11})_4\text{Sn}$	16	6,3	6,4	0,65

что полученные значения k озонолиза с достаточной степенью точности можно отнести к взаимодействию $R_4\text{Sn}$ с озоном, т. е. кинетика озонолиза исходных ЭОС не осложняется вторичными реакциями или влиянием продуктов. Сопоставление кинетических параметров реакции $R_4\text{Sn}$ с озоном (табл. 2, соединения II—VI) с суммой индуктивных констант

Тафта органических фрагментов⁵⁰ свидетельствует о том, что различие в $+I$ -эффекте заместителя мало влияет на реакционную способность $R_4\text{Э}$ по отношению к озону.

При замещении этильных групп в тетраэтилстанине (германе) заместителями, обладающими мощными $-I$ -эффектами (Br, Cl, OH), реакционная способность ЭОС сильно падает (табл. 3)^{51, 52}.

На основании зависимости $\lg k = f(\Sigma\sigma^*)$ (табл. 3) авторы^{27, 51} делают предположение, что в данном случае на скорость реакции, вероятно, влияют, по меньшей мере, два эффекта. Первый — сильный индуктивный

ТАБЛИЦА 3

Влияние $-I$ -эффекта заместителя на скорость озонолиза ЭОС
в CCl_4 ⁵¹ ($[\text{ЭОС}] = 10^{-2} \div 10^{-5}$ моль/л, $[\text{O}_3] = 10^{-4} \div 10^{-7}$ моль/л)

Номер	ЭОС	$k_{20^\circ\text{C}}$, л/моль·сек	$\lg k_0$	E , ккал/моль	$\Sigma\sigma^*$ ⁵⁰
I	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	7,3	11	-0,40
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3	6,3	2,6
III	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	96	6,7	6,3	-0,40
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	1,34	5,3	6,6	2,7
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}_2$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	3,8	6,6	5,7
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}_3$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	8,7
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$	3	—	—	1,35
VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBr}$	1,6	—	—	2,6

эффект хлора, брома или гидроксильной группы, который способствует уменьшению электронной плотности на атомах углерода, соседних с атомом олова, в связи с чем затрудняется электрофильная атака озонам связи олово — углерод. Второй — $d_\pi-p_\pi$ -сопряжение p -электронов хлора с вакантными d -орбиталями олова, действующее обратно индуктивному эффекту и способствующее стадии электрофильной атаки озоном связи олово — углерод. Следует отметить, что наличие $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения в родственных соединениях кремния убедительно подтверждается независимыми физическими методами⁵³.

б) *Органосиланы*. В работах⁵⁴⁻⁵⁶ использована достаточно большая серия трехзамещенных кремнийорганических гидридов для исследования влияния заместителей у гетероатома ЭОС на скорость взаимодействия ЭОС с озоном. Реакция органосиланов с озоном оказалась более удобной моделью для решения поставленной выше задачи, поскольку взаимодействие кремнийорганических гидридов с озоном протекает бимолекулярно и только по связи кремний — водород. Продуктами этих реакций являются соответствующие силанолы^{13, 14, 34-41}, которые, как и органический растворитель (углеводороды, галогенуглеводороды и др.) не принимают заметного химического участия в исследуемой реакции.

Для значительной группы силанов были скоррелированы относительные k озонолиза с частотой валентной связи кремний — водород ($\nu_{\text{Si}-\text{H}}$)³⁵ или с индуктивными константами Гамметта и Тафта^{34, 37-39}. Эти корреляции получены в предположении об определяющем влиянии индуктивных эффектов на $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ ⁵⁷ и на k озонолиза. В этих работах резонансные эффекты ($d_\pi-p_\pi$ - и σ , σ -сопряжение) не учтены, что нельзя признать корректным⁵³.

В работе⁵⁴ определены k озонолиза 16-ти органосиланов (табл. 4). При озонолизе каждого из указанных силанов установлено, что все они легко взаимодействуют с озоном при комнатной температуре. Изменение исходной концентрации озона или силана в 5—10 раз не влияет на k . Стехиометрия реакции близка к 1:1. Это свидетельствует о первом по-

рядке реакции по озону и исходному органосилану. Уравнение для k имеет вид:

$$k, \text{ л/моль} \cdot \text{сек} = k_0 \exp(-E/RT).$$

Значения k_0 и E приведены в табл. 4.

Исследованные органосиланы можно разделить на три группы (табл. 4). В первой группе (соединения I—VI) естественно ожидать про-

ТАБЛИЦА 4

Влияние $\Sigma\sigma^*$ заместителей на константу скорости озонолиза силанов в CCl_4 при 20°C ⁵⁴

Номер	Силаны	$\Sigma\sigma^*$	$k_{\text{эксп}}$	$k_{\text{выч}}$	$\Delta \lg k$	$E, \text{ кал/моль}$	$10^{-2} k_0, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$
I	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiH}$	-0,486	107	—	—	7 700	6,3
II	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	-0,390	100	—	—	7 600	5
III	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$	-0,345	94,5	—	—	7 700	4
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	-0,300	80	—	—	8 000	6,3
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiH}$	0,330	30	—	—	—	—
VI	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	0,645	18,5	—	—	9 100	10
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}$	0,400	53	27,1	0,29	6 800	0,63
VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_9\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,100	40	8,8	0,65	8 100	4
IX	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,800	30,5	2,9	1,03	10 200	100
X	$(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	-0,324	63	86,5	-0,13	7 500	2
XI	$(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$	-0,260	60	78,05	-0,11	7 500	2
XII	$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	-0,230	56	74,4	-0,12	6 500	0,31
XIII	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	-0,200	50,5	70,9	-0,15	7 600	2
XIV	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiH}$	0,430	21,5	25,8	-0,08	8 000	2
XV	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,200	29,5	7,5	0,60	7 100	0,5
XVI	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}$	0,600	35	19,7	0,25	8 000	2,5

явления лишь индуктивного влияния заместителей, во второй (соединения VII—IX) — дополнительно $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия с гетероатомом. Третья группа органосиланов (соединения X—XIV и XV, XVI) представляла интерес в сопоставлении с первой группой и второй соответственно, поскольку эффект σ,σ -сопряжения метильной группы значительно больше по сравнению с другими алкильными или аралкильными радикалами⁵⁰.

В работе⁵⁴ установлено, что зависимость k озонолиза органосиланов от суммы индуктивных констант органических заместителей описывается

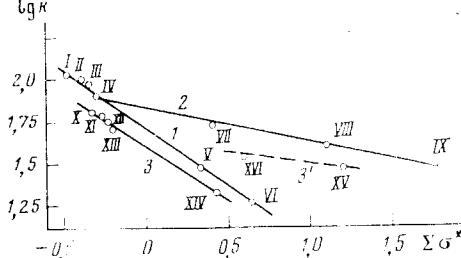


Рис. 1

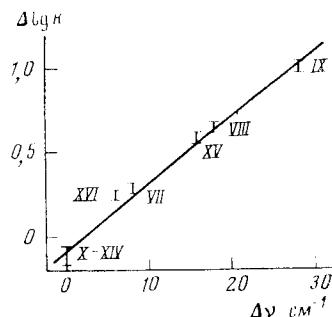


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от $\Sigma\sigma^*$ для реакции озона с органосиланами в CCl_4 при 20°C ; прямые I, 2, 3 и 3' — соответственно для силанов 1, 2 и 3 групп

Рис. 2. Соотношение между $\Delta \lg k$ и Δv для органосиланов

уравнением Гаммета — Тафта ($\lg k = \rho \Sigma \sigma^* + \text{const}$), что иллюстрирует рис. 1. Для органосиланов первой группы это уравнение при 20°С имеет вид:

$$\lg k = -0,696 \Sigma \sigma^* + 1,7114. \quad (5)$$

Следует отметить, что чувствительность реакционной способности органосиланов (т. е. угловой коэффициент ρ) в исследованной реакции к значению $\Sigma \sigma^*$ практически не зависит от температуры (табл. 5). Отрицательное значение ρ подтверждает представления о механизме элементарной реакции органических соединений непереходных элементов IV группы с озоном как о последовательности координации озона к гетероатому ЭОС и затем электрофильной атаки по связи гетероатом — углерод или гетероатом — водород (в зависимости от природы ЭОС). Согласно этим представлениям, в ряду ЭОС, различающихся только суммарным индуктивным эффектом заместителей, реакционная способность ЭОС по отношению к озону должна расти при уменьшении величины $\Sigma \sigma^*$. Этому количественно соответствуют полученные в работе⁵⁴ экспериментальные данные.

ТАБЛИЦА 5

Величины ρ при различных значениях температуры озонолиза органосиланов первой группы в CCl_4 ⁵⁴

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	r
20	-0,696	0,998
15	-0,735	0,980
10	-0,787	0,996
5	-0,672	0,995
0	-0,762	0,995

Для органосиланов второй и третьей групп зависимость $\lg k$ от $\Sigma \sigma^*$ не описывается уравнением (5), что иллюстрирует рис. 1. При этом значения k озонолиза органосиланов обеих групп, вычисленные по уравнению (5) в соответствии с величинами $\Sigma \sigma^*$ органических заместителей этих соединений ($k_{\text{выч}}$), меньше

определенных экспериментально ($k_{\text{эксп}}$) для органосиланов второй группы и больше — в случае органосиланов третьей группы (табл. 4, соединения X—XIV). Указанный факт для органосиланов второй группы авторы⁵⁴ объясняют эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия фенильных фрагментов с кремнием, противоположным отрицательному индуктивному эффекту данного заместителя и формально эквивалентному понижению $-I$ -эффекта этой группы; для силанов третьей группы — σ, σ -сопряжением метильной группы.

ТАБЛИЦА 6

Результаты расчетов заряда и индекса реакционной способности реакционного центра τ_c/β некоторых оловоорганических соединений (здесь и ниже величины зарядов даны в единицах заряда электрона)

ЭОС	q_{Sn}	q_C	τ_c/β	ЭОС	q_{Sn}	q_C	τ_c/β
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}_3$	0,78	-0,05	4,05	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	0,68	-0,16	4,16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	0,73	-0,11	4,11	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}^*$	0,63	-0,21	4,21

* Для $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{Sn}$, $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ q_{Sn} , q_C и τ_c/β имеют те же значения, что и для $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$.

Объяснение различия $k_{\text{эксп}}$ и $k_{\text{выч}}$ для органосиланов второй группы только эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия подтверждается линейным соотношением (рис. 2) между $\Delta \lg k = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{выч}}$ для соединений VII—IX (табл. 4) и взятыми из работы⁵⁸ для этих соединений значений $\Delta v_{\text{SI}-\text{H}}$

($\Delta\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ — вклад в изменение частоты валентного колебания связи Si—H только за счет d_{π} — p_{π} -взаимодействия между кремнием и фенильными заместителями).

Количественное сравнение вкладов σ, σ -сопряжения в реакционную способность органосиланов третьей группы (соединения X—XIV) провести не удалось⁵³ из-за весьма малых различий в значениях $\Delta\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ для этих соединений. Однако на рис. 2 «точка», соответствующая этим органосиланам с «неразрешенными» $\Delta\nu_{\text{Si}-\text{H}}$, удовлетворительно ложится на общую прямую.

Аддитивность влияния эффектов d_{π} — p_{π} -взаимодействия и σ, σ -сопряжения на реакционную способность органосиланов по отношению к озону подтверждается хорошим согласием с полученным линейным соотношением между $\Delta \lg k$ и $\Delta\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ (рис. 2) аналогичных экспериментальных данных для метил-(дифенил) силана и диметил(фенил) силана (табл. 4, соединения XV и XVI), для которых значения $\Delta\nu$ взяты также из работ^{53, 58}.

К весьма интересным выводам приводит сопоставление констант скорости озонолиза ряда олово- и кремнийорганических соединений с распределением электронной плотности в этих ЭОС^{27, 59} (табл. 6). Для всех рассчитанных соединений заряд на атоме олова имеет наибольшее положительное значение, а заряд на соседних с гетероатомом атомах углерода имеет наибольшее отрицательное значение по сравнению с другими атомами углерода молекулы ЭОС, и, как следствие, τ_c/β имеет наибольшее положительное значение. Сравнение рассчитанных величин зарядов реакционного центра ЭОС со значениями относительных констант скоростей озонолиза этих ЭОС (k/k_0 , где k_0 — константа скорости озонолиза тетраэтилолова, см. табл. 3) приводит к зависимости, полулогарифмическая анаморфоза которой практически линейна (рис. 3). При этом k/k_0 растет с увеличением модуля величины отрицательного заряда на атоме углерода реакционного центра. Эти результаты согласуются с указанным выше гетеролитическим механизмом озонолиза ЭОС. Отклонение от линейности, возможно, связано с неучтенным d_{π} — p_{π} -взаимодействием атома хлора с атомом олова, поскольку такое взаимодействие приводит к увеличению отрицательного заряда на атоме углерода.

Аналогичный расчет распределения электронной плотности в ряде силанов: метил(диэтил) силан, метил(ди-*n*-пропил) силан, метил(ди-*n*-бутил) силан, метил(ди-*n*-амил) силан, триэтилсилан, три-*n*-пропилсилан, три-*n*-бутилсилан приводит²⁷ к практически одинаковой зарядовой плотности на атомах кремния ($q_{\text{Si}} = +0,33$), водорода ($q_{\text{H(Si)}} = -0,15 \div -0,16$) и углерода у кремния ($q_{\text{C(Si)}} = -0,07 \div -0,09$). Этот результат свидетельствует о недостаточной эффективности используемого авторами²⁷ эмпирического метода расчета (метод Дель Ре), который не позволил «разрешить» в случае силанов различия в их электронной структуре. Однако представляет интерес большая электронная плотность на водороде по сравнению с атомом углерода (у кремния). Последнее согласуется с тем экспериментальным фактом, что при озонолизе силанов атака координированным озоном направлена на связь кремний — водород, а не на связь кремний — углерод^{13, 14}.

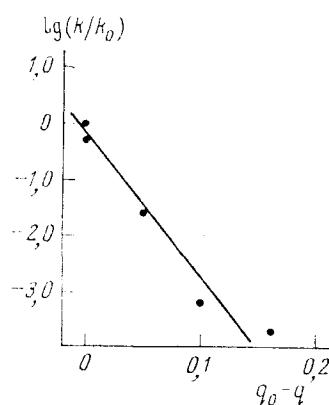


Рис. 3. Зависимость логарифма относительной скорости озонолиза оловоорганических соединений от изменения заряда на реакционном центре

3. Эффект неспецифической сольватации

Влияние неспецифической сольватации на реакционную способность ЭОС по отношению к озону исследовано в работе⁶⁰. В качестве объекта исследования были выбраны два органосиланы (трибензилсилан и триэтилсилан), а также два биэлементоорганических производных (гексаэтилдисилан и гексаэтилдигерман). В каждой из этих пар ЭОС существенно различаются по реакционной способности по отношению к озону (см. гл. III). При выборе растворителей было отдано предпочтение четыреххлористому углероду и 1,1,2,2-тетрахлорэтану, обладающими сравнительно малыми значениями диэлектрической проницаемости (ϵ) и не содержащими функциональных групп, которые обусловливали бы специфическую сольватацию взятых для исследования ЭОС.

В результате исследования установлено⁶⁰, что при 25°С зависимость k озонолиза ЭОС от ϵ среды (значение ϵ в случае смешанного растворителя рассчитывали по уравнению

$$\lg \epsilon = N_1 \lg \epsilon_1 + N_2 \lg \epsilon_2,$$

где N_i , ϵ_i — соответственно мольная доля и диэлектрическая проницаемость компонента смешанного растворителя) описывается уравнением Кирквуда:

$$\lg k = A + B(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1), \quad (6)$$

коэффициенты которого равны:

Соединение	Триэтилсилан	Трибензилсилан	Гексаэтилдигерман	Гексаэтилдисилан
<i>A</i>	1,72	1,24	-0,45	-0,63
<i>B</i>	1,15	1,11	3,87	2,32

($1 > r > 0,99$, метод наименьших квадратов).

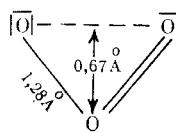
Полученные данные свидетельствуют о том, что неспецифическая сольватация ЭОС и озона повышает их реакционную способность при взаимодействии. При этом в каждой паре исследованных ЭОС чувствительность реакции озонолиза ЭОС к неспецифической сольватации тем выше, чем выше реакционная способность ЭОС по отношению к озону. Такой результат согласуется с гетеролитическим механизмом озонолиза ЭОС^{12, 16, 17}.

В активированном комплексе ЭОС — озон валентные электроны гетероатома ЭОС находятся, по-видимому, в sp^3d -состоянии, что обусловлено координацией озона к тетраковалентному атому кремния (германия). Такая гибридизация представляется маловероятной при сольватации исследованных ЭОС растворителем в системе четыреххлористый углерод — 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Поэтому при обсуждении эффекта среды имеются основания не учитывать образование «диффузионных пар», и интерпретировать полученные результаты большей полярностью активированного комплекса ЭОС — озон по сравнению с полярностью исходных реагентов. С этих позиций угловой коэффициент (*B*) в уравнении (6) связан с дипольным моментом и эффективным радиусом активированного комплекса (μ^\ddagger , r^\ddagger), а также с соответствующими величинами для исходных реагентов (μ_1, r_1 — ЭОС; μ_2, r_2 — озон) известным соотношением⁶¹:

$$B = -\frac{1}{2,3kT} \left(\frac{\mu_1^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_1^\ddagger \mu_2^\ddagger}{r_1^\ddagger r_2^\ddagger} \right). \quad (7)$$

Выражение (7) использовано для оценки величин дипольного момента активированного комплекса ЭОС — озон, а также величины относительного заряда (q) на гетероатоме ЭОС.

Для расчетов μ_2 взято равным $0,53 D^{62}$, а при выборе r_2 и $r^{\#}$ исходили из того, что гетеролитический механизм взаимодействия органосиленов с озоном предполагает участие в образовании активированного комплекса ЭОС — озон амфиионной формы озона, нуклеофильный центр которого связан с гетероатомом ЭОС координационной связью. В этой связи $r^{\#}$ принят равным $r_{\text{Si}-\text{O}} = 1,64 \text{ \AA}^{63}$ — для силанов и гексаэтилдисилана и $r_{\text{Ge}-\text{O}} = 1,85 \text{ \AA}^{63}$ — для гексаэтилдигермана, а для r_2 приняты значения 1,28 и 0,67 \AA с учетом различных пространственных положений молекулы озона относительно атакуемой связи⁶⁴:



Для триэтилсиленана и трибензилсиленана $r_1 = 1,47 \text{ \AA}^{65}$, а $\mu_1 = 1,54 D^{65}$ и $1,31 D$ соответственно. Для гексаэтилдисилана и гексаэтилдигермана r_1 приняты 2,34 и 2,41 \AA^{63} , а значения μ_1 приравнены к нулю⁶³. По приведенным выше данным рассчитаны $\mu^{\#}$ и q для активированного комплекса ЭОС — озон при озонолизе исследованных ЭОС. Из данных табл. 7

ТАБЛИЦА 7

К расчету $\mu^{\#}$ и q для реакции озонолиза ЭОС при 25°C ⁶⁰ (значения q в единицах заряда электрона)

ЭОС	$\mu^{\#}$	q	$\mu^{\#}$	q	$q^{\#}$
	$r_1 = 1,28 \text{ \AA}$		$r_2 = 0,67 \text{ \AA}$		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	2,08	0,26	2,84	0,36	0,22
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	1,85	0,24	2,55	0,32	0,48
$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$	1,78	0,20	2,87	0,32	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2$	1,25	0,16	2,26	0,29	—

видно, что величина q при $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ удовлетворительно совпадает со значением q , полученным другими исследователями из спектроскопических данных⁶⁵. Этот результат позволил сделать вывод⁶⁰, что при озонолизе исследованных ЭОС значение $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ более вероятно по сравнению с $r_2 = 0,67 \text{ \AA}$. Следовательно, предпочтительнее представить дипольную молекулу озона, вступающую в реакцию с ЭОС, как амфиионную форму, в которой нуклеофильный центр локализован преимущественно на одном атоме кислорода.

Аналогичное исследование было проведено для случая использования индивидуальных растворителей⁶⁶, существенно различающихся по природе и величине ϵ : четыреххлористый углерод (2,23); хлороформ (4,72); 1,2-дихлорэтан (10,16); 1,1,2,2-тетрахлорэтан (8,08); пропионовая кислота (3,2); уксусная кислота (6,2); уксусный ангидрид (20,5). В качестве исследуемых ЭОС выбраны метил(ди-*n*-пропил)силен, трибензилсилен, гексаэтилдисилен и гексаэтилдигерман. В результате проведенного исследования установлено, что зависимость k озонолиза ЭОС от ϵ использованных растворителей также описывается уравнением Киркууда, что свидетельствует о неспецифической сольватации субстратов в использо-

ванных растворителях. Количественно установленные зависимости (6) при 0° С имеют коэффициенты ⁶⁶:

Соединение	Метил (ди- <i>n</i> -пропил) силан	Трибензил-силан	Гексаэтилдигерман	Гексаэтилди-силан
<i>A</i>	0,91	0,44	-0,60	-1,09
<i>B</i>	1,88	1,35	2,50	1,45

(метод наименьших квадратов, $0,90 < r < 0,99$).

Характер установленных зависимостей согласуется с результатами проведенного исследования в бинарных смесях четыреххлористый углерод — 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Используя соотношение (7) и те же вводные данные для $r^\#$, r_1 , r_2 , μ_1 и μ_2 , что и в предыдущем случае, были вычислены $\mu^\#$ и q для активированного комплекса ЭОС — озон при озонолизе исследованных ЭОС. Вычисленные значения $\mu^\#$ и q удовлетворительно согласуются с результатами исследований, полученными для случая использования в качестве растворителя бинарных смесей (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Значения $\mu^\#$ и q активированного комплекса ЭОС—озон при 0° С ($r_2 = 1,28\text{ \AA}$)⁶⁶

ЭОС	$\mu^\#$	q	ЭОС	$\mu^\#$	q
$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	2,24	0,32	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2$	1,08	0,14
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	2,10	0,30	$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$	1,49	0,20

4. Эффект специфической сольватации

Влияние специфической сольватации на озонолиз ЭОС впервые изучено в работе ⁶⁷, на примере реакции хлористого триэтилстаниана с озоном в четыреххлористом углероде в присутствии диметилформамида (ДМФА), специфически сольватирующего исходное ЭОС. Установлено ⁶⁷, что феноменология реакции практически не меняется в присутствии ДМФА. Однако k в этом случае существенно зависит от концентрации ДМФА (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

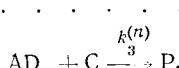
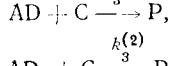
Влияние добавок ДМФА ($N = [\text{D}_0]/[\text{A}_0]$) на скорость окисления хлористого триэтилстаниана озоном в CCl_4 ($[\text{O}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, c — концентрация Et_3SnCl , моль/л)

N	k , л/моль·сек	N	k , л/моль·сек	N	k , л/моль·сек
-17°C , $c=4,23 \cdot 10^{-8}$		0°C , $c=2,82 \cdot 10^{-8}$		20°C , $c=1,41 \cdot 10^{-8}$	
0	0,110	0	0,42	0	1,34
5,2	0,184	5,2	0,53	2,7	1,38
8,7	0,250	7,9	0,62	5,4	1,44
12,2	0,300	13,1	0,76	8,0	1,62
15,2	0,320	18,3	0,91	13,5	1,59
20,8	0,380	23,5	0,93	20,0	1,89
29,6	0,390	31,3	0,93	27,0	2,18
		39,2	0,93	40,0	2,17

Обнаруженный в ⁶⁷ кинетический эффект среди объясnen специфической сольватацией хлористого триэтилстаниана ДМФА по аналогии с широко известными комплексами галогенидов алкилстанианов со многими лигандами (амиды, кетоны и др. ⁶⁸). Для проверки этого предполо-

жения авторы⁶⁷ провели калориметрические и спектроскопические измерения. Калориметрические измерения теплового эффекта смешения хлорида триэтилолова и ДМФА в соотношении 1 : 2, проведенные при 20° С, дали величину энタルпии образования комплекса $-5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. ИК-спектры смеси ДМФА и хлорида триэтилолова состава 1 : 20 показали существенное смещение частоты валентных колебаний связи C=O ($\nu_{C=O}$) в сторону низких частот (на 18 cm^{-1}) по сравнению с $\nu_{C=O}$ чистого ДМФА (1680 cm^{-1}), что принято как доказательство образования комплекса хлористого триэтилсттаннана и ДМФА через неподеленную электронную пару карбонильного кислорода молекулы амида. Доказательства специфической сольватации хлористого триэтилсттаннана ДМФА получены⁶⁷ также при анализе УФ-спектров этого ЭОС.

Степень переноса заряда в комплексе ЭОС — ДМФА составила 5—7% в расчёте на одну донорно-акцепторную связь. Оценка произведена по известной корреляции⁶⁸ энталпии образования комплекса с величиной переноса заряда. На основании полученных данных авторы⁶⁷ полагают, что увеличение скорости реакции хлористого триэтилсттаннана с озоном в присутствии ДМФА связано с образованием комплекса, более реакционноспособного по отношению к озону, чем исходное ЭОС. С этих позиций был проведен анализ результатов кинетических измерений. С учетом обозначений хлористого триэтилсттаннана, ДМФА, озона и продуктов реакций через A, D, С и Р соответственно схема процесса может быть представлена в виде:



В этом случае выражение для скорости реакции будет иметь вид:

$$w = k_1 [A] \cdot [C] + \sum_{i=1}^n k_3^{(i)} [AD_i] [C].$$

При малой глубине окисления хлористого триэтилсттаннана

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - \sum_{i=1}^n [AD_i], \\ k_{\text{оксп}} &= \frac{w}{[A]_0 [C]} = k_1 + \frac{\sum_{i=1}^n k_3^{(i)} [AD_i] - k_1 \sum_{i=1}^n [AD_i]}{[A]_0} \end{aligned} \quad (9)$$

Сделано предположение⁶⁷, что реакционная способность комплексов, образующихся по уравнениям (8₁)—(8_n), существенно различается между собой, и поэтому (для упрощения математической обработки) учтен только наиболее активный по отношению к озону комплекс произвольного состава AD_n.

В связи с этим при [D]₀ ≫ n[AD_n] уравнение (9) примет вид:

$$k_{\text{эксп}} = k_1 + (k_3^{(n)} - k_1) \frac{N^n}{N^n + \frac{1}{K [A]_0^n}} \quad (10)$$

где N = [D]₀/[A]₀, K — константа равновесия суммарного процесса, выраженного стадиями (8₁)—(8_n). С использованием экспериментальных данных (табл. 9) уравнение (10) было исследовано на минимальное значение среднеквадратичного отклонения для каждой исследованной

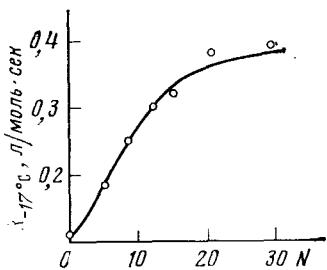


Рис. 4. Соответствие между значениями k озонолиза, полученными экспериментально (точки) и вычисленными по уравнению (11) (линия)

температуры в интервале $n=0,5-3$ с шагом 0,5 и оптимальных значений K, оцениваемых по величине среднеквадратичного отклонения расчетных величин от значений, полученных экспериментально. Оказалось, что оптимальное значение $n=2$, и экспериментальные данные, полученные при -17°C (табл. 9), удовлетворительно описываются уравнением:

$$k_{\text{эксп}} = k_1 + (k_{\text{макс}} - k_1) \frac{N^2}{N^2 + 70} \quad (11)$$

(среднеквадратичное отклонение не более 3%).

Хорошее соответствие между значениями k озонолиза хлористого триэтилсттанана в присутствии ДМФА, найденными экспериментально при -17°C и вычисленными по уравнению (11) (рис. 4) подтверждает образование комплекса хлористый триэтилсттанан — ДМФА состава 1 : 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Ind. and Eng. Chem., 45, 367 (1953).
2. H. Clasen, Angew. Chem., 70, 179 (1958).
3. A. J. Barry, H. W. Back, in Inorganic Polymers, ed. F. G. R. Stone, W. A. G. Graham, Acad. Press, N. Y., 1962, pp. 221, 236, 256, 296.
4. L. C. Willemse, G. J. Van der Kerk, J. Organomet. Chem., 15, 117 (1968).
5. Б. В. Емельянов, В. Н. Шваров, З. Н. Шемякина, Хим. пром-сть, 1968, 18.
6. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, сб. Химия элементоорганических соединений (г. Горький), вып. 4, 1976, стр. 16.
7. S. J. Goldberg, W. D. Loebel, T. T. Tidwell, J. Org. Chem., 32, 4070 (1967).
8. S. J. Goldberg, W. D. Loebel, Там же, 33, 7, 2971 (1968).
9. G. M. Sherrodd, W. L. Waters, Proc. Mont. Acad. Sci., 31, 135 (1972), РЖХим., 1972, 21Б1039.
10. P. E. Pike, P. G. Marsh, R. E. Erickson, W. L. Waters, Tetrahedron Letters, 1970, 2679.

11. W. L. Waters, P. E. Pike, J. G. Rivera, in *Ozone Reactions Organic Compounds*, Washington, 1972, p. 78—100, РЖХим., 1973, 6ЖК128.
12. Yu. A. Alexandrov, *Organomet. Chem. Rev.*, A, 6, 209 (1970).
13. L. Spialter, J. D. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4406 (1965).
14. L. Spialter, J. D. Austin, *Inorgan. Chem.*, 5, 1975 (1966).
15. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Ж. общ. химии, 39, 141 (1969).
16. Ю. А. Александров, Докт. дисс., Горьковский гос. ун-т, Горький, 1969.
17. Н. Г. Шеянов, Канд. дисс., Горьковский. гос. ун-т, Горький, 1973.
18. Ю. А. Александров, С. Д. Разумовский, Б. И. Тарунин, Ж. общ. химии, 40, 2137 (1970).
19. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов, Тезисы докладов. IV Всес. конф. по реакционной способности и превращению перекисей, Ереван, 1968.
20. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Ж. общ. химии, 44, 1335 (1974).
21. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов, Там же, 39, 986 (1969).
22. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов, Там же, 38, 1352 (1968).
23. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Ж. общ. химии, 36, 953 (1966).
24. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Там же, 40, 1907 (1970).
25. Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Труды по химии и хим. технологии, 1, 3 (1961).
26. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Ж. общ. химии, 40, 1664 (1970).
27. Б. И. Тарунин, Канд. дисс., Горьковский гос. ун-т, Горький, 1974.
28. Ю. А. Александров, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 140, 525 (1961).
29. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Ж. общ. химии, 39, 982 (1969).
30. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, В. А. Шушунов, ДАН СССР, 192, 91 (1970).
31. Yu. A. Alexandrov, J. Organomet. Chem., 55, 1 (1973).
32. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Ж. общ. химии, 37, 2137 (1967).
33. Ю. А. Александров, Н. Г. Шеянов, Там же, 40, 246 (1970).
34. R. J. Ouellette, D. L. Marks, J. Organomet. Chem., 11, 407 (1968).
35. L. Spialter, W. A. Swansiger, J. Am. Chem. Soc., 90, 2187 (1968).
36. L. Spialter, W. A. Swansiger, L. Pazdernik, M. E. Freeburger, J. Organomet. Chem., 27, C 25 (1971).
37. L. Spialter, W. A. Swansiger, L. Pazdernik, S. Bernstein, G. R. Buell, M. E. Freeburger, V. Intern. Conf. on Organomet. Chem. Moskow, 1971, v. 1, p. 388.
38. L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, J. Am. Chem. Soc., 93, 5682 (1971).
39. L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, *Ozone Reactions Organic Compounds*, Washington, 1972, p. 65; РЖХим., 1973, 9Б1113.
40. J. D. Austin, L. Spialter, *Adv. Chem. Ser.*, 1968, 26.
41. G. R. Buell, L. Spialter, J. D. Austin, J. Organomet. Chem., 14, 309 (1968).
42. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, В. А. Шушунов, Кинетика и катализ, 12, 898 (1971).
43. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, V Междунар. конф. по химии элементоорганических соединений, М., 1971, Тезисы докладов, стр. 49.
44. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Ж. общ. химии, 42, 717 (1972).
45. Ю. А. Александров, В. Н. Глушакова, Г. Н. Фигурова, Г. А. Разуваев, Б. И. Тарунин, А. Ф. Шушунова, Тезисы докладов II Всес. совещ. по механизму радикальных реакций окисления, Таллин, 1972, стр. 37.
46. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Тезисы докладов III Всес. конф. по жидкофазному окислению органических соединений, Минск, 1975, стр. 207.
47. W. Cordy, Phys. Rev., 69, 604 (1946).
48. Ю. А. Александров, В. Н. Глушакова, Г. Н. Фигурова, Б. И. Тарунин, Г. А. Разуваев, Тезисы докладов, XV Междунар. конгресса по координационной химии, М., 1973, стр. 613.
49. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Н. Г. Шеянов, Тезисы докладов, V Всес. конф. по химии органических перекисных соединений, Горький, 1973, стр. 19.
50. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, Ростов, 1966.
51. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Ж. общ. химии, 41, 241 (1971).
52. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, Тезисы докладов конф. по влиянию высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов, Рига, 1971, стр. 104.
53. А. Н. Егорочкин, Докт. дисс., ИХ АН СССР, Горький, 1971.
54. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, ДАН СССР, 212, 869 (1973).
55. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, В. Н. Глушакова, Г. Н. Фигурова, Тезисы докладов Всес. совещ. по проблеме «Механизмы гетеролитических реакций», Л., 1974, стр. 90.
56. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, М. Л. Переплетчиков, Тезисы докладов IV Меж-

- дунар. симпозиума по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, стр. 187.
57. H. W. Tompson, Spectrochim. Acta, 16, 238 (1960).
 58. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 185, 100 (1969).
 59. С. В. Зеленцов, Б. И. Тарунин, Р. Н. Щукин, Ю. А. Александров, Тезисы докладов VI Всес. совещ. по квантовой химии, Кишинев, 1975, № 3—91.
 60. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, М. Л. Переплетчиков, Кинетика и катализ, 16, 520 (1975).
 61. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», М., 1973.
 62. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Грановский, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», М., 1971.
 63. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 9, 722 (1968).
 64. Ф. Коттон, Д. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
 65. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 211, 859 (1973).
 66. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, М. Л. Переплетчиков, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1974, 85.
 67. М. Л. Переплетчиков, Б. И. Тарунин, Ю. А. Александров, Э. Г. Померанцева, Ж. общ. химии, 47, 1223 (1977).
 68. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.

Научно-исследовательский институт химии при
Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского
