

УДК 541.64:547.42:546.811

**РАСКРЫТИЕ ТРИОКСАНОВОГО ЦИКЛА
В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С МЕТИЛАЛЕМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ SnCl_4**

Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян

Исследована кинетика равновесного образования олигомеров $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ при взаимодействии избытка метилаля с триоксаном под действием SnCl_4 . Найденные кинетические закономерности интерпретированы в рамках карбоний-оксониевого механизма с обратимым образованием активных центров из комплекса $\text{SnCl}_4 \dots 2\text{M}$. На основании анализа распределения олигомеров по ходу реакции сделан вывод о том, что присоединение триоксана происходит без предварительного расщепления на формальдегид.

В настоящей работе изучена кинетика катализируемого SnCl_4 раскрытия триоксанового цикла при взаимодействии с метилалем. В качестве растворителя использован бензол; температура реакции 20° , раскрытие триоксанового цикла в этой системе протекает в гомогенных условиях.

Реакцию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере сухого аргона. Продукты реакции анализировали хроматографически на хроматографе ЛХМ-8. Перед взятием пробы на хроматографический анализ реакцию обрывали дозированным количеством триэтиламина. Исходные вещества – триоксан (TO), бензол очищали, так же как в работе [1]. Метилаль очищали по методу, описанному в [2]. Окончательную осушку этих веществ, а также использованных в работе олигомеров $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ осуществляли металлическим натрием. В работе использовали в качестве добавок α -хлорметиловый эфир, очищенный по методике [3], дистilledированную воду и метилформиат марки ч.д.а. Чистоту всех указанных веществ контролировали хроматографически. SnCl_4 , использованный как катализатор, кипятили в течение 6 час. в атмосфере аргона и перегоняли.

Взаимодействие TO с метилалем носит равновесный характер. Как видно из рис. 1, конечный состав продуктов не зависит от пути реакции; распределение в случае смеси TO с метилалем и эквивалентной (по CH_3 и OCH_2 -группам) смеси метилаля с олигомером $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ совпадают друг с другом. Типичные кинетические кривые образования олигомеров приведены на рис. 2. С увеличением концентрации метилаля наблюдается некоторое снижение скорости реакции (рис. 3, a). Зависимость скорости реакции от концентрации TO получена при постоянном отношении метилаль : TO (рис. 3, б). Учет влияния концентрации метилаля на скорость реакции (см. далее) приводит к спрямлению зависимости. Таким образом, реакция характеризуется первым порядком по концентрации триоксана. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации катализатора представляет собой кривую с изломом (рис. 3, в).

Энергия активации, оцененная по значениям скоростей реакции, полученных при $30, 20, 10^\circ$ и при $[\text{SnCl}_4]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, составляет ~ 11 ккал/моль.

Кинетику рассматриваемой реакции изучали также в присутствии добавок воды, метилформиата и α -хлорметилового эфира. Метилформиат при концентрации, равной концентрации катализатора, увеличивает скорость реакции в ~ 2 раза. Вода при такой же концентрации практически полностью ингибирует процесс, а при концентрации на порядок ниже ($4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) она не влияет на скорость.

Как видно из рис. 4, добавки α -хлорметилового эфира резко ускоряют процесс: при двухкратном избытке α -хлорметилового эфира по отношению

к катализатору максимальная скорость реакции увеличивается более чем в 10 раз.

Изменение относительной концентрации олигомеров по ходу реакции приведено на рис. 5, на котором собраны данные, полученные при разных условиях проведения опыта, в том числе с добавками метилформиата, воды и α -хлорметилового эфира. Как видно, все данные укладываются на одну кривую.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемой системе устанавливаются следующие равновесия:

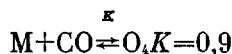


где M , Φ и O_n — метилаль, формальдегид и олигомер, получающийся в результате присоединения к метилалю ($n-1$) молекулы формальдегида.

Рис. 1. Равновесное распределение олигомеров $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$ (O_n) в бензоле при 20° (M — метилаль)

1 — исходные вещества — ТО и метилаль (1 и 5 моль/л соответственно); 2 — исходная смесь $CH_3O(CH_2O)_2CH_3$ и метилаль (3 и 2 моль/л соответственно)

Из рис. 1 следует, что при равновесии отношение $\alpha = ([O_2]/[M])/([O_3]/[O_2]) = K_1/K_2 \approx 0,4$. Кроме того, из равновесных концентраций олигомеров и ТО (0,052 моль/л при $[M]_0 = 5$, $[TO]_0 = 1$ моль/л) найдено, что константа равновесия



Из того, что равновесные концентрации олигомеров образуют геометрическую прогрессию, следует, что константы равновесий II—п равны друг другу, т. е. молекулярно-весовое распределение олигомеров, начиная с O_2 , близко к наиболее вероятному. Метилаль выпадает из общей закономерности, константа равновесного присоединения формальдегида к молекуле метилала почти в 2,5 раза меньше, чем соответствующие константы для более высоких олигомеров. Заметим, что при диспропорционировании $CH_3O(CH_2O)_2CH_3$ при 120° в работе [4] было найдено, что значения $[O_{n+1}]/[O_n]$ близки к 0,5 для всех O_n , включая $n=1$. Это свидетельствует о том, что K_1 и K_2 по-разному зависят от температуры.

Переходя к анализу кинетических закономерностей, прежде всего следует отметить, что отсутствие ускорения в случае добавки воды и небольшое увеличение скорости в случае метилформиата свидетельствуют о том, что для данной системы, по-видимому, не требуется сокатализатор.

Согласно развитым в последнее время представлениям [5—7], кислоты Льюиса в ацетальных средах находятся в основном в виде нейтральных комплексов. Образование активных центров носит обратимый харак-

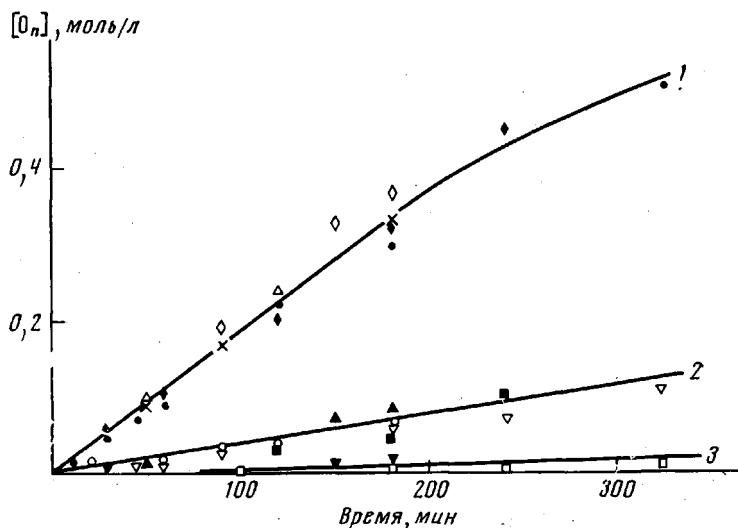


Рис. 2. Кинетические кривые накопления олигомеров в реакции ТО с метилалем (1 и 5 моль/л соответственно) в бензole при 20°, катализатор SnCl_4 ($5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

1 — $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$; 2 — $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$; 3 — $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$.
Значки на кривых — разные серии опытов

тер. Концентрация активных центров намного меньше исходной концентрации катализатора. В работах [8, 9] показано, что SnCl_4 образует с метилалем комплексы, имеющие состав 1:2. Поскольку метилаль вводится в избытке по отношению к ТО, а основности их равны 7,5 и 10,0 соответственно [10, 11], в системе практически весь исходный SnCl_4 должен находиться в комплексе $\text{SnCl}_4 \dots 2M$. В рассматриваемой системе

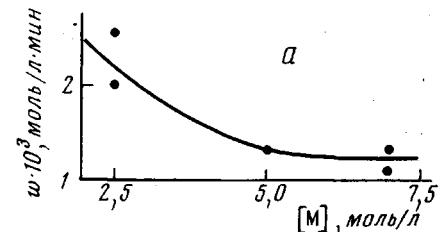
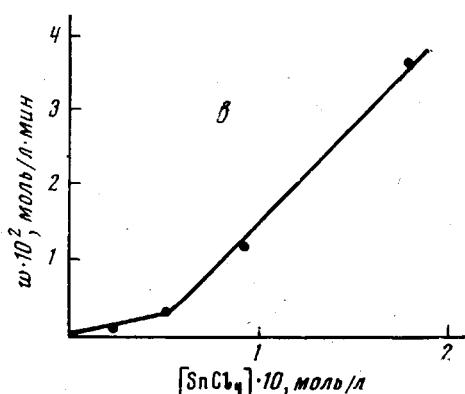
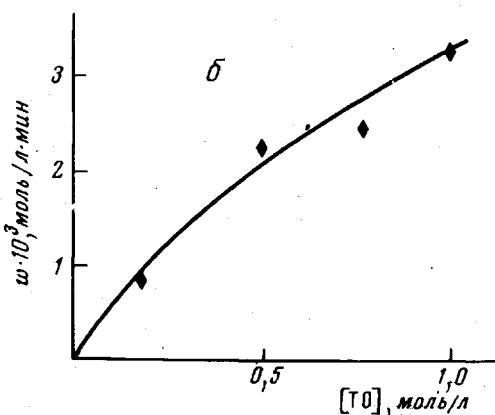


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции (в расчете на формальдегидные звенья) в бензole при 20° от концентрации:

а — метилаля ($[\text{TO}] = 0,5$ моль/л);
б — ТО ($[\text{M}] : [\text{TO}] = 5$) с $[\text{SnCl}_4] = 5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; в — катализатора ($[\text{TO}] = 1$; $[\text{M}] = 5$ моль/л)



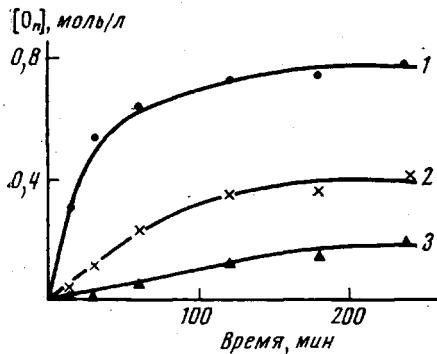


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые накопления олигомеров в реакции ТО с метилалем в присутствии α -хлорметилового эфира ($1,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л); условия проведения опыта и отнесение кривых см. рис. 2

Рис. 5. Зависимость параметра $\alpha = ([O_2]/[M])/([O_3]/[O_2])$ от степени превращения по ТО; бензол, 20°. Точки – данные для разных исходных концентраций ТО, метилала и SnCl_4

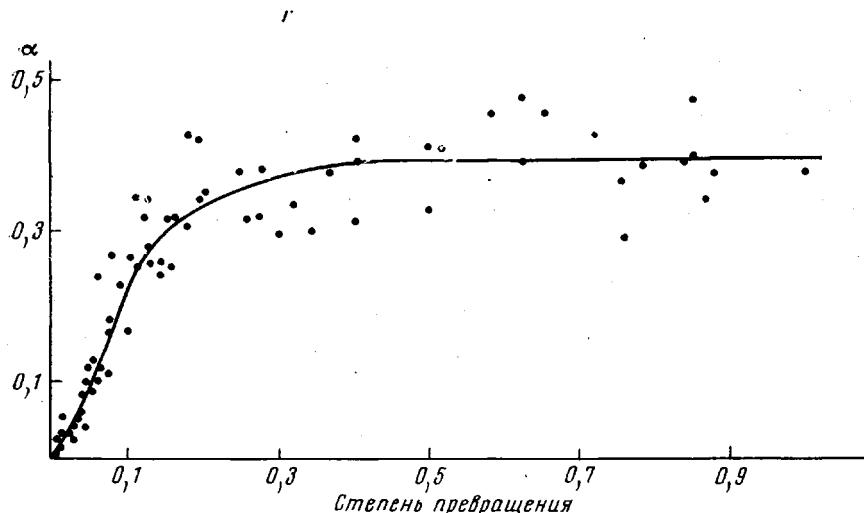


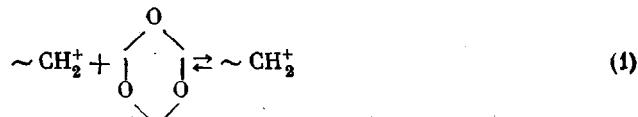
Рис. 5

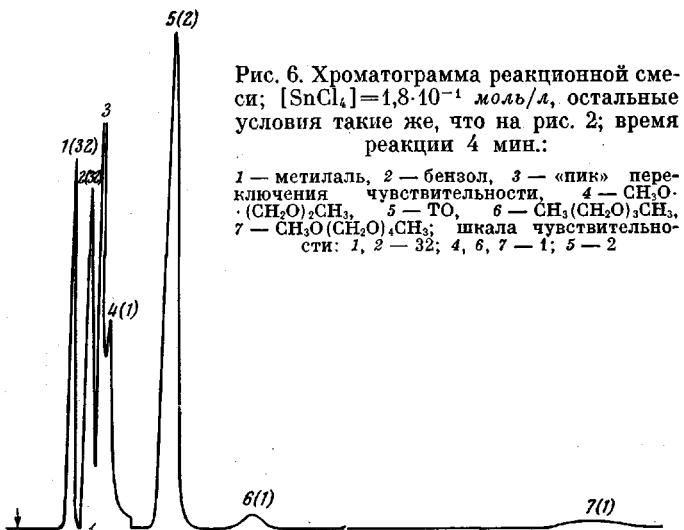
образование активных центров происходит по равновесной реакции типа



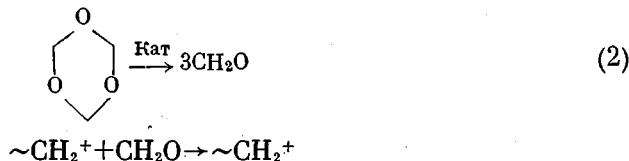
(A^- – противоион). В рамках такого механизма ускоряющее действие α -хлорметилового эфира (рис. 4) объясняется увеличением числа активных центров за счет замены противоиона $\text{SnCl}_4\text{OCH}_3$ на более устойчивый противоион SnCl_4 . По-видимому, образование устойчивых противоионов возможно и в отсутствие хлорметилового эфира при высоких концентрациях катализатора. Такое предположение объясняет экспериментально наблюдаемый излом в зависимости скорости реакции от концентрации катализатора (рис. 3, в).

Характерной особенностью изученной системы является установление в ней равновесий с участием молекул формальдегида, который образуется в результате раскрытия триоксанового цикла. В этой связи представляет интерес решение вопроса о том, как происходит образование олигомеров: в результате непосредственного взаимодействия ТО с активным центром





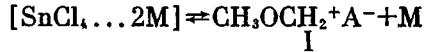
или через предварительный распад на молекулярный формальдегид



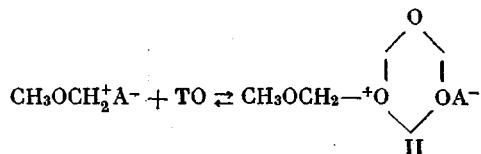
Ответ на этот вопрос оказывается возможным получить, исследуя изменение распределения олигомеров по ходу реакции. Возможны два случая: 1) образующиеся олигомеры быстро перераспределяются между собой (в результате межцепного обмена и реакций с участием формальдегида) в соответствии с константами равновесия K_1 и K_2 . В этом случае независимо от механизма (1) или (2), параметр α в ходе реакции должен быть постоянным, $\alpha = K_1/K_2$; 2) скорость перераспределения длин цепей олигомеров сравнима или медленнее, чем скорость реакции расходования ТО. Тогда на начальных стадиях реакции параметр α должен быть меньше равновесного значения в случае непосредственного присоединения ТО (механизм (1)) и больше равновесного значения в том случае, если преобладает предварительное расщепление ТО (механизм (2)). Как видно из рис. 5, на начальной стадии реакции α очень мало, что свидетельствует в пользу механизма (1). При больших концентрациях катализатора удается непосредственно регистрировать повышенное (по сравнению с равновесным) содержание олигомеров с тремя и двумя формальдегидными звеньями ($O_3 \approx O_2 \approx O_1$) (рис. 6) на начальных стадиях реакции, что является прямым подтверждением механизма (1).

Полная кинетическая схема (без учета диссоциации ионных пар на свободные ионы) имеет вид:

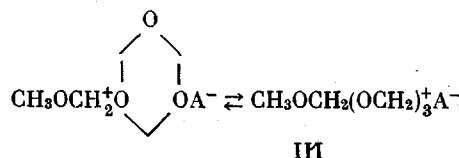
а) образование активных центров



б) присоединение ТО



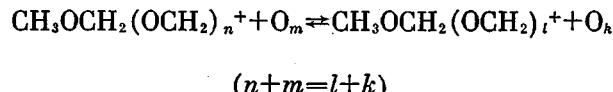
в) раскрытие ТО-цикла



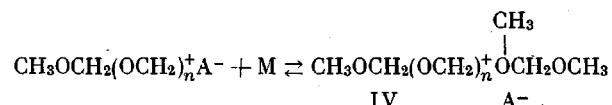
г) равновесная деполимеризация с отщеплением формальдегида



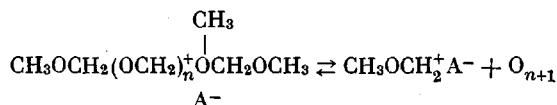
д) передача цепи с разрывом



е) присоединение метилала

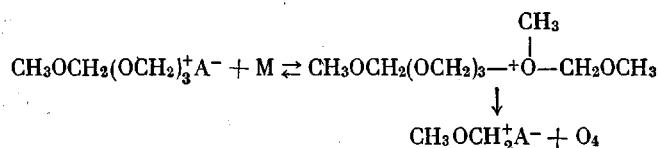


ж) образование олигомеров



Анализ полной кинетической схемы весьма затруднителен. Отметим здесь лишь тот факт, что в рамках приведенной схемы повышенное содержание O_4 по сравнению с равновесным на начальных стадиях (см. рис. 5, 6) означает, что отщепление формальдегида от активного центра $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{OCH}_2)_3^+\text{A}^-$ (реакция (г)) и присоединение к метилалю с образованием оксониевого иона IV (реакция (е)) происходят со сравнимыми скоростями.

Кинетический анализ начальной стадии реакции можно провести при следующих упрощающих предположениях: 1) реакции с участием формальдегида не учитываются; 2) в реакции принимается во внимание лишь образование O_4 , переход его в другие олигомеры в результате реакции с участием формальдегида или передачи цепи с разрывом не учитывается. Соответствующая схема включает реакции (а) — (в) и реакцию

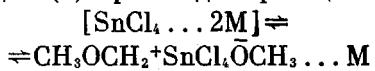


С учетом стационарности для активных центров I—IV нетрудно получить выражение для начальной скорости расходования ТО следующего вида:

$$-\frac{d[\text{TO}]}{dt} = \frac{a'[\text{M}][\text{I}][\text{TO}]}{b+d[\text{M}]} = \frac{ac_0[\text{TO}]}{b+d[\text{M}]}$$

(c_0 — концентрация катализатора, a' , a , b , d — постоянные).

Это выражение соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости скорости от концентрации ТО (рис. 7). В то же время характер экспериментальной зависимости скорости от метилала несколько отличается от теоретического тем, что при больших $[M]$ величина w слабо зависит от $[M]$. Причина этого может заключаться в образовании двух типов противоионов: $\text{SnCl}_4\text{OCH}_3$ и $\text{SnCl}_4\text{OCH}_3 \dots M$. В первом случае координационная сфера Sn (с координационным числом 6) заполняется за счет двух свободных электронных пар O^- , а во втором — за счет электронной пары O^- и электронной пары молекулы метилала. В соответствии с этим при больших концентрациях метилала вместо реакции (а) преобладает реакция



С учетом этого для больших $[M]$ получается выражение для скорости, соответствующее экспериментальной зависимости

$$-\frac{d[\text{TO}]}{dt} = \frac{ac_0[\text{TO}][M]}{b+d[M]}$$

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 203, 885, 1972.
2. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 183, 1335, 1968.
3. Б. Ф. Пшикамадзе, Ш. Д. Гассанова, Азерб. химич. ж., 1960, № 1, 39.
4. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1830, 1965.
5. Н. С. Ениколопян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Бостон, 1971.
6. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Г. М. Таракова, И. С. Морозова, О. А. Плечова, В. П. Волков, Ю. С. Смирнов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б14, 734, 1972.
7. И. С. Морозова, Н. С. Веденяпина, Г. М. Таракова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 57.
8. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 186, 625, 1969.
9. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 191, 388, 1970.
10. S. Stambowski, P. Kubisa, S. Penczek, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Helsinki, 1972.
11. T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsubi, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2121, 1966.