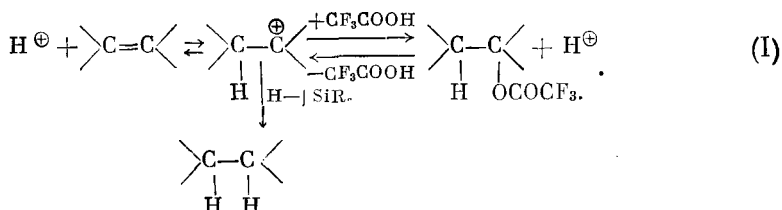


Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ, З. Н. ПАРНЕС,
В. А. ЦЫРЯКИН, Р. В. КУДРЯВЦЕВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ИОННОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Ранее было показано, что при действии на олефины и циклоолефины трифторуксусной кислоты и силана происходит гидрирование этих веществ с образованием парафинов и циклопарафинов соответственно ⁽¹⁾. Для объяснения механизма этой реакции, названной реакцией ионного гидрирования, предложена следующая схема:



Эта схема включает обратимое присоединение трифторуксусной кислоты к олефину, протекающее с участием иона карбония. Взаимодействие с присутствующим в реакционной среде донором гидрид-иона (например, с триэтилсиланом) выводит ион карбония из этого равновесия и в результате происходит гидрирование олефина. Силан при этом превращается в трифторацетат силанола. В пользу приведенной выше схемы можно указать следующие факты: 1) установлено, что в реакцию ионного гидрирования вступают не все олефины, а только такие, которые способны давать относительно легко образующиеся ионы карбония, стабилизированные либо тремя алкильными группами, либо сопряжением с бензольным ядром ⁽¹⁾; 2) экспериментально установлено наличие трифторацетата 1-метилциклогексанола в реакционной смеси ⁽²⁾; 3) показано, что в трифторуксусной кислоте трифторацетаты только третичных спиртов вступают в реакцию изотопного обмена водорода, что говорит о существовании равновесия между трифторацетатами спиртов и соответствующими олефинами, протекающего, по-видимому, через стадию иона карбония ⁽³⁾. Возможность образования алифатических третичных ионов карбония в растворе трифторуксусной кислоты подтверждается также наличием цис-транс-изомеризации 4-трет-бутил-1-фенил-циклогексанола в среде трифторуксусной кислоты ⁽⁴⁾.

В настоящей работе мы исследовали кинетику ионного гидрирования с целью более глубокого изучения механизма этой реакции. Ионное гидрирование олефина силаном изучалось на примере 1-метилциклогексена и триэтилсилана. Ранее было показано, что 1-метилциклогексен вступает в реакцию с триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте, образуя при этом метилциклогексан с выходом, близким к количественному ⁽²⁾. Выход метилциклогексана в опытах, в которых определяли константы скоростей в различных условиях, равен или близок 100%, что говорит об отсутствии побочных процессов. Для проверки схемы (I), согласно которой олефин находится в равновесии с трифторацетатом соответствующего спирта, в качестве исходного соединения также использовали трифторацетат 1-метилциклогексанола. Поскольку гидрирование субстрата протекает слишком быстро в среде трифторуксусной кислоты, в кинетических опытах в каче-

стве растворителя использовали смеси трифторуксусной кислоты с четыреххлористым углеродом. За скоростью реакции следили по накоплению в растворе метилциклогексана методом г.ж.х. В результате исследования найдено, что в обоих случаях, когда исходным соединением является 1-метилциклогексан и когда в качестве исходного брали трифторацетат 1-метилциклогексанола, скорость накопления метилциклогексана хорошо описывается уравнением второго порядка, первого по каждому из реагентов:

$$d[C_7H_{14}]/dt = k_{\text{набл}}[H\text{SiEt}_3][\text{субстрат}].$$

Под концентрацией субстрата здесь мы понимаем суммарную молярную концентрацию 1-метилциклогексена и трифторацетата 1-метилциклогексанола, поскольку они, согласно схеме (I), находятся в состоянии равновесия: $k_{\text{набл}}$ — наблюдаемая константа скорости реакции ионного гидрирования. На основании полученных данных был построен график зависимости логарифма наблюдаемой константы скорости реакции ионного гидрирования 1-метилциклогексена от концентрации трифторуксусной кислоты в растворе (рис. 1). Наблюдаемые константы скорости реакции ионного гидрирования трифторацетата 1-метилциклогексанола

полностью укладываются на эту кривую. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые константы скорости накопления метилциклогексана в том случае, когда исходили из 1-метилциклогексана, и в том случае, когда исходили из трифторацетата 1-метилциклогексанола, равны во всем изученном интервале изменения концентрации трифторуксусной кислоты. Равенство наблюдаемых констант скоростей в опытах, где исходным служил эфир и олефин, наводит на мысль о том, что в действительности гидрированию подвергается равновесная смесь эфира и олефина, причем равновесие между этими компонентами устанавливается достаточно быстро по сравнению с гидрированием.

Далее мы предприняли попытку изучить положение равновесия между 1-метилциклогексеном и трифторацетатом 1-метилциклогексанола в использованном нами растворителе (смесь трифторуксусной кислоты и четыреххлористого углерода). Оказалось, что при проведении хроматографического анализа на колонках при температуре выше 90° С в испарителе и в самой хроматографической колонке происходит разложение трифторацетата 1-метилциклогексанола с образованием 1-метилциклогексена. При температуре до 90° разложения трифторацетата 1-метилциклогексанола не наблюдается. Специальные опыты показали также, что в условиях хроматографического анализа не происходит взаимодействия 1-метилциклогексена с адсорбированной наполнителем хроматографической колонки трифторуксусной кислотой с образованием трифторацетата 1-метилциклогексанола. Таким образом, хроматографический анализ при температуре ниже 90° позволяет корректно определить равновесное содержание трифторацетата 1-метилциклогексанола и 1-метилциклогексена в реакционной смеси. Используя методику г.ж.х. для изучения положения равновесия 1-метилциклогексен — трифторацетат 1-метилциклогексанола, мы показали, что в том случае, когда исходили из 1-метилциклогексена и когда исходным соединением являлся трифторацетат 1-метилциклогексанола, в реакционной смеси для всех изученных концентраций кислоты найдено содержание трифторацетата 1-метилциклогексанола больше 95%, считая на суммарное число молей эфира и олефина в растворе (концентрацию субстрата; см. табл. 1). Этот результат показывает, что равновесие между 1-метилциклогексаном и трифторацетатом 1-метилциклогексанола смещено в сторону образования

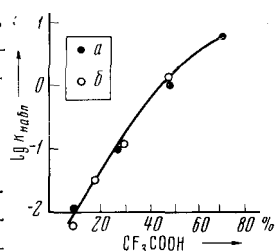


Рис. 1. Зависимость относительных значений констант скоростей ($k_{\text{набл}}$) от состава раствора ($\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CCl}_4$) при 25° С. а — трифторацетат 1-метилциклогексанола, б — 1-метилциклогексен

(см. схему (I)) и что 1-метилциклогексен в условиях проведения реакции ионного гидрирования быстро и полностью переходит в трифторацетат 1-метилциклогексанола. Так как равновесие смещено в сторону образова-

Т а б л и ц а 1

Изучение положения равновесия между 1-метилциклогексеном и трифторацетатом 1-метилциклогексанола в растворе $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CCl}_4$ при 25°C

Исходное соединение	Конц. субстрата в р-ре, (г-мол/л) $\cdot 10^2$	Конц. CF_3COOH в р-ре, %	Конц. трифторацетата 1-метилциклогексанола в р-ре, %
Олефин	7	48	97
Эфир	7	48	95
Олефин	5	30	95
Эфир	3	30	95
Олефин	7	10	95
Эфир	9	10	94

ния эфира и устанавливается быстро, то наблюдаемые константы скорости реакции ионного гидрирования для 1-метилциклогексена и трифторацетата 1-метилциклогексанола должны быть равны для всех изученных концентраций трифторуксусной кислоты. Это и наблюдается (см. табл. 2, рис. 1).

Сообщение о том, что в реакционной смеси присутствует в основном oleфин⁽⁵⁾, вероятно, ошибочно и, возможно, вызвано разложением трифторацетата спирта в ис-

парителе или хроматографической колонке под действием высокой температуры.

Схема (I), предполагает участие протона в реакции. Оказалось, что наблюдаемая константа скорости реакции растет с увеличением концентрации кислоты (см. табл. 1 и рис. 1). Зависимость константы скорости от кон-

Т а б л и ц а 2

Относительные значения наблюдаемых констант скоростей ($k_{\text{набл}}$) второго порядка реакции ионного гидрирования 1-метилциклогексена и трифторацетата 1-метилциклогексанола в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CCl}_4$ при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$

Исходное вещество	Соотношение субстрат : силан : кислота	Концентрация CF_3COOH в растворе, %	$k_{\text{набл}}$	Доверительный интервал * для $k_{\text{набл}}$
Эфир	1 : 3,6 : 350	68,6	5,64	0,26
	1 : 4 : 164	48,25	1,00	0,04
	1 : 1 : 40	25,7	0,08	0,006
	1 : 3,5 : 15	9,4	0,010	0,001 **
Олефин	1 : 3 : 150	48,25	1,1	0,1
	1 : 4 : 80	28,7	0,102	0,010
	1 : 4 : 40	18,9	0,032	0,004 **
	1 : 4 : 12	8,76	0,0055	0,0006

* Доверительная вероятность 0,95.

** Доверительный интервал определен с доверительной вероятностью 0,90.

центрации кислоты согласуется с представлением об ионном механизме реакции ионного гидрирования.

Экспериментальные результаты настоящей работы подтверждают принятую схему механизма реакции ионного гидрирования (схема (I)). Из того факта, что наблюдаемые константы скорости для 1-метилциклогексена и трифторацетата 1-метилциклогексанола равны, можно сделать заключение, что гидрирование 1-метилциклогексена и трифторацетата 1-метилциклогексанола протекает через одну и ту же лимитирующую стадию реакции. Поскольку найден первый порядок по триэтилсилану и первый порядок по субстрату, то следует полагать, что этой лимитирующей стадией реакции является переход гидрид-иона от силана к иону карбония.

Количественное определение метилциклогексана проводили на хроматографе Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой, длиной 2,5 м и внутренним диаметром 4 мм с 20% твина-80 на носителе С-22. Температура колонки 70°, давление газа-носителя (азот) 0,9 ати. Количественное определение трифторацетата 1-метилциклогексанола проводили на хроматографе Хром-2 и колонках: первая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 6 мм с 15% диизодецилфталата на хромосорбе, вторая — длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм с 15% диэтиленгликольсукцината на целите 545. Температура колонок 78°, давление газа-носителя 0,9 ати.

Расчет констант проводили по уравнению:

$$k_{\text{набл}} = \frac{1}{t([A_{01}] - [A_{02}])} \ln \frac{[A_{02}]}{[A_{01}]} \frac{[A_{01}] - X}{[A_{02}] - X},$$

где $[A_{01}]$ и $[A_{02}]$ — исходные концентрации реагирующих веществ; $5 \cdot 10^{-2}$ г-мол/л субстрата и $1,5 \cdot 10^{-1}$ г-мол/л триэтилсилана (общая методика). X — концентрация каждого из веществ, прореагировавших к моменту времени t . Полученные данные приведены в табл. 2.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Усп. хим., **38**, 1784 (1969). ² D. N. Kursa-
nov, Z. N. Parnes et al., Tetrahedron, **23**, 2235 (1967). ³ Н. В. Фок, Д. Н.
Курсанов и др., Реакционная способность орг. соед. (Тарту), **3**, (3), 178 (1966).
⁴ F. A. Carey, H. S. Tremper, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2578 (1968). ⁵ F. A. Carey,
H. S. Tremper, J. Org. Chem., **36**, 758 (1971).