

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut

Oleg Golubev

**Kvantitatiivsete efektide uurimine silaanide
reaktsioonis Grignard'i reaktiiviga**

Magistritöö

Juhendaja: teadur Dmitri Panov, PhD

Tartu 2007

SISUKORD

Kasutatud lühendid.....	4
1. Sissejuhatus.....	6
2. Kirjanduse ülevaade.....	7
2.1. Reaktsioonid silaanidega.....	7
2.2. Polaarsed efektid.....	8
2.3. Steeriline mõju.....	8
2.4. Korrelatsioonivõrrandid.....	9
3. Eksperimentaalne osa.....	11
3.1. Materjalid.....	11
3.1.1. Kasutatud reaktiivid ja nende puhastamine.....	11
3.1.2. Kasutatud reaktiivide füüsikalised konstandid.....	13
3.2. Grignard'i reaktiivid.....	14
3.2.1. Grignard'i reaktiivi üldine sünteesimeetodika.....	15
3.2.2. Fenüülmagneesiumkloriidi (PhMgCl) sünteesimeetodikast.....	16
3.2.3. Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine.....	16
3.2.4. Halogeniidiooni määramine argentomeetriselt.....	17
3.2.5. Aktiivse magneesiumi kontsentratsiooni määramine.....	18
3.3. Silaanid.....	19
3.3.1. Silaanide sünteesimeetodikast.....	19
3.3.2. Silaanide analüüsimetodikast.....	20
3.3.3. 4-Metoksüfenüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	20
3.3.4. 3-Metoksüfenüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	21
3.3.5. 4-Klorofenüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	22
3.3.6. 3-Klorofenüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	23
3.3.7. 4-Metüülfenüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	24
3.3.8. Etüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	24
3.3.9. <i>iso</i> -Propüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	25
3.3.10. <i>iso</i> -Butüülmetüüldiklorosilaani süntees.....	26
4. Kineetilised mõõtmised.....	27
4.1. Diklorosilaanide reaktsioonid fenüülmagneesiumkloriidiga.....	27
4.2. Proovide ettevalmistamine.....	28

4.3. Kromatogrammide töötlemine.....	29
4.4. Termograafiline meetod.....	31
4.5. Kiiruskonstantide arvutamine.....	31
4.6. Alküülasendajate sterilised efektid.....	33
4.7. Alküülasendajate polaarsed efektid.....	36
4.8. Tulemuste arutelu.....	39
5. Kokkuvõte.....	40
6. Summary.....	41
7. Kasutatud kirjanduse loetelu.....	42

KASUTATUD LÜHENDID

Silaanid

3-CH ₃ OC ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	3-metoksüfenüülmetüüldiklorosilaan
3-ClC ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	3-klorofenüülmetüüldiklorosilaan
4-CH ₃ C ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	4-metüülfenüülmetüüldiklorosilaan
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	4-metoksüfenüülmetüüldiklorosilaan
4-ClC ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	4-klorofenüülmetüüldiklorosilaan
(C ₆ H ₅) ₂ SiCH ₃ OEt	difenüülmetüületoksüsilaan
C ₆ H ₅ SiCH ₃ (OEt) ₂	fenüülmetüüldietoksüsilaan
i-C ₄ H ₉ Si(CH ₃)Cl ₂	isobutüülmetüüldiklorosilaan
i-C ₃ H ₈ Si(CH ₃)Cl ₂	isopropüülmetüüldiklorosilaan
C ₂ H ₅ Si(CH ₃)Cl ₂	etüülmetüüldiklorosilaan
CH ₃ SiCl ₃	metüültriiklorosilaan
C ₆ H ₅ Si(CH ₃)Cl ₂	fenüümetüüldiklorosilaan
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	dimetüüldiklorosilaan

Asendusriihmad

3-ClPh-	3-klorofenüül-
3-MeOPh-	3-metoksüfenüül-
4-MeOPh-	4-metoksüfenüül-
4-MePh-	4-metüülfenüül-
4-ClPh-	4-klorofenüül-
Et-	etüül-
Me-	metüül-
Ph-	fenüül-
n-Bu-	n-butüül-
i-Bu-	isobutüül-
i-Pr-	isopropüül-

Teised reaktiivid

C ₆ H ₅ Cl	klorobenseen
(C ₂ H ₅) ₂ O	dietüüleeter

BuOH	butanool
EtOH	etanool
Et ₂ O	dietüüleeter
RMgCl	alküül-, arüülmagneesiumkloriid
PhMgCl	fenüülmagneesiumkloriid
RMgHal	alküül-, arüülmagneesiumhalogeniid
sec-BuOH	2-butanool

1. SISSEJUHATUS

Keemiatööstuses on kasvav vajadus silaanide tootmise järele, mille peamiseks tarbijaks on silikoonitööstus, leides rakendust tavatarbija vajadustest kuni sõja- ja kosmosetehnoloogiani välja. Tänapäeval on Grignard'i ühendite keemia väga levinud ja tihti universaalne meetod räniorgaaniliste ühendite sünteesiks [1]. Hoolimata nn. Grignardi tehnoloogia elujõulisusest räniorgaaniliste ühendite tootmisel, on reaktsiooni kvantitatiivseid aspekte vähe uuritud. Avaldatud on ainult mõned kineetilised mõõtmised Grignard'i reaktsioonide kohta [2-10]. Samuti on tehtud vähe uuringuid räniorgaaniliste ühendite struktuuri ja reaktsioonivõime suhete käsitlemiseks.

Meie uurimisgrupp on alustanud reaktsioonivõime kvantitatiivsete aspektide kineetilisi uuringuid Grignard'i reaktsioonis silaanidega, mis hõlmavad steerilisi ja polaarseid efekte [6-10].

Minu magistritöö peamiseks eesmärgiks on uurida struktuuri ja reaktsioonivõime vahelisi suhteid magneesiumorgaaniliste ühendite reaktsioonides diklorosilaanidega. Magneesiumorgaanilise ühendi reaktsioon silaanidega on räni tsentriga toimuva nukleofiilse asendusreaktsiooni spetsiifiline juhtum, sest Grignard'i reagent on üks tugevamatest nukleofiilidest sellistes reaktsioonides. Töö käigus uuritakse asendajate steerilisi ning polaarsed efekte. Resonantsiefekti kindlaksmääramiseks mõõdetakse Grignard'i reaktsiooni kineetikat diklorosilaanidega erinevate polaarsete asendajate korral fenüülrühmas. Steerilise efekti kindlaksmääramiseks kasutatakse Grignard'i reaktsiooni alküülmetüüldiklorosilaanidega.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Reaktsioonid silaanidega

Diklorosilaanide suurim tarbija on silikoonitööstus. Praegu on räniorgaaniliste ühendite tootmine otsesel meetoditel laialdasemalt kasutusel, kui Grignardi meetodiga. Siiski jääb viimane neist oluliseks paljude spetsiaalsete silaanide valmistamisel. Hoolimata Grignardi tehnoloogia elujõulisusest räniorgaaniliste ühendite tootmisel, on reaktsiooni kvantitatiivseid aspekte vähe uuritud. Siiski on selle protsessi kineetilisi parameetreid vaja detailselt kontrollida, et valmistada kindla koostisega monomeeride segusid [1]

Põhilised kineetilised uuringud on tehtud eelnevalt Tartu Ülikooli *keemia osakonna* laboratooriumites, kus on uuritud silaanide kiiruskonstantide ja alküülasendajate parameetrite vastastikuseid seoseid. Kirjandusest on saadud räniorgaaniliste reaktsioonide kvantitatiivseid andmeid ning neid on korreleeritud vastavate steeriliste konstantide väärtustega. Käsitleti alküülasendajate steerika konstantide nelja erinevat skaalat. Töö käigus saadi puuduvate parameetrite kvantitatiivsed väärtused. Statistilise analüüsi teel saadud tulemused kinnitavad olemasolevat hüpoteesi: (i) räniorgaanilistes ühendites alküülasendajad annavad oma panuse reaktsioonivõimesse ainult steerilise efekti kaudu, ning (ii) räniorgaanilistes ühendites steerilised efektid on aditiivsed [11].

Mõõdeti metüülvinüüldiklorosilaani ning tetraetoksüsilaani ja alküülmagneesiumkloriidide RMgCl ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}, i\text{-Pr}, s\text{-Bu}, t\text{-Bu}$) vahelisi reaktsioonide kiiruskonstandid dietüüleetris. Saadi head metüülvinüüldiklorosilaani kiiruskonstandi korrelatsioonid alküülrühmade steeriliste $\text{Es}(\text{Si})$ konstantidega. Tetraetoksüsilaani reaktsiooni korral on saadud murdepunktidega lineaarsed korrelatsioonid, mis võib olla tingitud reaktsiooni mehhanismi muutusest [10].

Kirjanduse andmete põhjal sai uuritud, kuidas resonants avaldab mõju fenüülrühmas asendatud räniorgaaniliste ühendite reaktsioonivõimele. Polaarsete asendajate kvantitatiivsed parameetrid korreleeriti vastavate ühendite kiiruskonstantidega. Statistilise analüüsi põhjal järeldati, et resonantsiliige osutub antud korrelatsioonides ebaoluliseks. Samas on kirjanduses häid kineetilisi andmeid

räniorgaaniliste reaktsioonide kohta hetkel liiga vähe, et polaarsete asendajate steerika konstante pidada usaldusväärseteks [11].

2.2. Polaarsed efektid

Polaarsed efektid on tänapäeva käsitluseks induktsiooniefekt ja resonantsiefekt.

Aatomite elektronegatiivsuste erinevus ei mõjusta mitte ainult nende omavahelist sidet, vaid ka kaugemaid sidemeid. Elektronegatiivse aatomi mõju edasikandumist mööda σ -sidemeid nimetatakse *induktsiooniks*.

Mittepolaarseks resonantsiks nimetatakse sidemete kordsuse osalist või täieliku ühildumist π -elektronipaaride ümberjaotumise tulemusena. See põhjustab p-elektronide omadusel moodustada sidemeid mitme naaber- π -elektroniga ja jääda osaliselt vabaks.

Polaarseteks resonantsiks nimetatakse vabade laengute ümberjaotumist ja sidemete kordsuse ühtlustumist π -elektronipaaride ühesuunalise nihkumise tulemusel. Kõrvuti π -sidemete süsteemiga osaleb polaarsetes konjugatsioonides alati p-elektronipaar või asustamata orbitaal.

Polaarsete asendajate mõju orgaanilistes molekulides arvutatakse mingi standardi suhtes. Tavaliselt standardiks loetakse vesinik, mille suhtes käsitletatakse polaarsete rühmade mõju [12,13].

2.3. Steeriline mõju

Üksikute struktuurimõjude osatähtsus sõltub uuritavast reaktsioonist ja vaadeldavatest asendajatest. Steerilise efekti käsitlemiseks tuleks eraldada asendusrühmade polaarne ning steeriline mõju reaktsiooni kiirusele. Steerilise efektiga on reaktsioonid, kus asendusrühmade mõju on määratud ainult ühe struktuurimõjuga. Steerilise konstandi arvuline väärtus sõltub asendusrühma ruumalast reaktsioonitsentri lähikonnas. Seepärast avaldab sellele eriti suurt mõju ahela hargnemine asendaja esimesel aatomitel, asendaja piknemine mõjutab aga E_s -konstandi vähe [12].

Asendusrühmade steerilist mõju kirjeldavad konstandid on defineeritud (R.W.Taft, 1952) estrite RCOOC_2H_5 happelise hüdrolüüsi kiiruskonstanditega vee ja atsetooni segus temperatuuril $25\text{ }^\circ\text{C}$, kusjuures võrdlusühendiks oli valitud etüületanaat, standardasendajaks on valitud metüülrühm ($\text{R} = \text{CH}_3$). Kui aga standardasendajaks valida vesinik, nagu see on tarvis teiste asenduskonstantide skaalas, siis kogu steeriliste konstantide skaala nihkub 1,24 ühiku võrra. Antud juhul happelise hüdrolüüsi kiiruskonstant sõltub ainult asendaja efektiivsest van der Waalsi raadiusest. Et aatomite ruumiline paigutus aktiveeritud oleku moodustumisega tiheneb, siis iga vesinikust mahukam rühm aeglustab reaktsiooni ja kõigi asendajate steerilised konstandid on negatiivsed [13].

2.4. Korrelatsioonivõrrandid

Asenduskonstantide skaalade kasutamine orgaaniliste ühendite reageerimisvõime kirjeldamisel tugineb põhimõttele, et reaktsiooni Gibbsi või aktiveerimise energia summaarse muutuse võib lahutada üksikuteks struktuurimõjudeks, mis on võrdelised vastavate asenduskonstantidega. Asendaja mõju reaktsiooni Gibbsi või aktiveerimise energiale on võrdeline asendatud ja asendamata ühendi osavõtul toimuvate reaktsioonide tasakaalukonstantide (või kiiruskonstantide) logaritmidest vahega, s.o. nende konstantide suhte logaritmiga. Seepärast kasutatakse reageerimisvõime iseloomustamiseks harilikult mitte Gibbsi energia, vaid reaktsioonikonstantide logaritmilist skaalat. Tasakaalu- ja kiiruskonstante kirjeldavat matemaatilist seost nimetatakse korrelatsioonivõrrandiks [12.13].

Benseeni derivaateid reageerimisvõimet kirjeldatakse tavaliselt Hammeti võrrandiga

$$\log k = \log k_0 + \sigma \rho \quad (1)$$

k - on vaadeldava reaktsiooni kiirus või tasakaalukonstant

k_0 - asendamata derivaadi kiiruskonstant

ρ - reaktsiooniseeria tundlikkus asendaja R induktsiooni- ja konjugatsioonimõju suhtes

σ - asendaja R konstant.

Hammeti võrrandi kasutamisel tuleb paraku arvestada σ -konstantide summaarset iseloomu. Kui induktsiooni ja resonantsmõju vahetõrge on erinev, kasutatakse Yukawa-Tsuno võrrandit [12]. Selle modifitseeritud kuju [14], mis eraldab üksteisest induktsiooni ning resonantsi mõju on järgmine:

$$\log k = \log k_o + \sigma^o \rho^o + \sigma_R \rho_R \quad (2)$$

k - uuritava reaktsiooni kiiruskonstant

k_o - standardreaktsiooni kiiruskonstant

$\sigma^o \rho^o$ - induktsiooni liige

$\sigma_R \rho_R$ - resonantsi liige

σ_R saadakse võrrandist:

$$\sigma_R = \sigma^+ - \sigma^o$$

σ^+ -tähistab Browni asendus konstanti

σ^o -on Tafti induktsioonikonstant, aromaatses rea jaoks, mis ei sisalda resonantsefekti.

Alifaatsete ühendite reageerimisvõime kirjeldamiseks on Tafti võrrand (3).

$$\log k = \log k_o + \sigma^* \rho^* + \delta E_S \quad (3)$$

Kus k kujutab vaadeldava reaktsiooni tasakaalu või kiiruskonstanti ja k_o standardreaktsiooni tasakaalu või kiiruskonstant, ρ^* ja δ -kujutavad reaktsiooniseeria tundlikkust asendaja induktsioonivõime ja sterilise efekti suhtes, σ^* ja E_S -asendaja R vastavaid konstante.

Estrite happelise hüdrolyüsi reaktsiooniseeriade tundlikkus asendajate induktsioonilise mõju suhtes on sedavõrd väike, et seda tuleb võrdseks lugeda nulliks (4). Mis on väga sobiv ka asendajate E_S -steriliste konstantide määramiseks [12,13].

$$\log k = \log k_o + \delta E_S \quad (4)$$

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Materjalid

3.1.1. Kasutatud reaktiivid ja nende puhastamine

Kõik reaktiivid olid korralikult puhastatud ning kuivatatud. Reagente ja solvente töödeldi kuiva argooni all, kasutades süstlaid. Sünteesitud reagentid joodeti ampullidesse.

Metüültriklorosilaan, dimetüüldiklorosilaan, fenüülmetüül-, ning metüülvinüüldiklorosilaan saadi Dow Corning Corp-lt. Klorometüülmetüüldiklorosilaan telliti Flukast. Metüületüül-, metüülisobutüül-, ning metüülisopropüüldiklorosilaanid sünteesiti vastavate alküülmagneesiumhalogeeniidide ning triklorosilaani vahelise reaktsiooniga. 4-Metoksüfenüül-, 3-metoksüfenüül-, 4-klorofenüül-, 3-klorofenüül-, 4-metüülfenüül-, 3-metüülfenüülmetüüldiklorosilaan sünteesiti vastavatest asendatud fenüülmagneesiumbromiididest ning metüültriklorosilaanist. Alküülmagneesium halogeniidid ning asendatud fenüülmagneesiumkloriidid valmistati dietüüleeris vastavatest halogeeniühenditest (vt. lk 20-26).

Reaktiivide puhastamine

Etanool	-hoiti kaltsiumhüdriidil ning destilleeriti. Seejärel lisati magneesiumi laaste ja kristallike joodi, keedeti 10-12 tundi argooni atmosfääris ning destilleeriti.
Etüüleeter	-hoiti 24 tundi naatriumhüdrosiidi laastudel, kuivatati P ₂ O ₅ , filtreeriti ja destilleeriti naatriumi tükkidelt argooni atmosfääris.
Etüülbromiid	- kuivatati P ₂ O ₅ -ga, ning destilleeriti
Isobutüülbromiid	- kuivatati P ₂ O ₅ -ga, ning destilleeriti
Isopropüükloriid	- kuivatati P ₂ O ₅ -ga, ning destilleeriti.
Magneesium	- kasutati pulbrit, (Aldrich,-50 mesh, 99+%)
Klorobenseen-	- destilleeriti.

Tabel 1. Tiitrimisel kasutatud lahused ja indikaatorid

Aine	Valem	Tiitrimislahuse kont.
naatriumhüdroksiid	NaOH	0.1N lahus fiksaanalist
väävelhape	H ₂ SO ₄	0,1N
hõbenitraat	AgNO ₃	0,0926 M
2-butanool	sec-BuOH	1M lahus toluenis
<i>Indikaatorid</i>		
α-fenantroliin	C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	
N-(1-naftüül)-aniliin	C ₁₂ H ₈ N ₂	

3.1.2. Kasutatud reaktiivide füüsikalised konstandid

Tabel 2. Kasutatud reaktiivide füüsikalised konstandid

Aine	M (g/mol)	st °C	kt °C	d (g/cm ³)
1-bromo-3-klorobenseen	191,45	-	196	1,63
1-bromo-4-klorobenseen	191,45	-	196	1,42
1-bromo-3-metoksübenseen	187,03	-	211	1,477
1-bromo-4-metoksübenseen	187,03	12-14	223	1,494
3-bromotolueen	171,03	-40	183	1,41
4-bromotolueen	171,03	-29	184	1,39
detüüleeter	74,12	-116	34,5	0,7135
dmetüüldiklorosilaan	129,06	-76	70	1,09
etanool	78,1	-114,1	46	0,785
etüülmetüüldiklorosilaan	143,09	-	100	1,061
etüülbromiid	108,97	-119	37-40	1,46
fenüümetüüldiklorosilaan	191,13	-	205	1,187
isobutüülkloriid	92,57	-123,1	68	0,883
isobutüülmetüüldiklorosilaan	171		132	
isopropüülkloriid	78,54	-117,2	36	0,859
isopropüülmetüüldiklorosilaan	157,11		116	1,033
jood	126		-	
kaltsium hüdriid	42,10		-	1,900
klorobenseen	112,56	-45	132	1,107
3-klorofenüülmetüüldiklorosilaan	225	-	17 mm/Hg -109	
4-klorofenüülmetüüldiklorosilaan	225	-	17 mm/Hg -107	
magneesium	24,3	-	-	
4-metoksüfenüülmetüüldiklorosilaan	221	-	18 mm/Hg -129	
3-metoksüfenüülmetüüldiklorosilaan	221	-	13 mm/Hg -109	
4-metüülfenüülmetüüldiklorosilaan	205	-	16 mm/Hg -103	
metüültriklorosilaan	149,48	-	66	1,273
metüülvinüüldiklorosilaan	141	-	92	1,080
püridiin	79	-42	115	0,978
tridekaan	184,37	-6- -4	234	0,756

3.2. Grignard'i reaktiivid

3.2.1. Grignard'i reaktiivi üldine sünteesimetoodika

Kahe kaelaga, püstjahuti ning tilklehtriga varustatud kolbi paigutatakse magneesiumilaastud või -pulber ja kristallike joodi. Lisatakse ~2 ml halogeeniühendit ja absoluutset eetrit nii palju, et magneesium oleks vedelikuga kaetud. Kui reaktsioon mõne minuti järel ei alga, soojendatakse kolbi veevannil seni, kuni algab mullikeste intensiivne eraldumine magneesiumi pinnalt.

Käivitatakse segaja ning lisatakse tilkhaaval halogeniidi lahus eetris. Vajadusel jahutatakse kolbi väljastpoolt jääveega. Kogu halogeniidi lahus lisatakse 30-40 min jooksul, sellise kiirusega, et eeter ei keeks välja. Tuleb hoiduda liiga tormilisest reaktsioonist. Kui kogu halogeniidi lahus on lisatud, jätkatakse segamist soojal veevannil (eeter keegu nõrgalt) seni, kuni ei ole enam märgata magneesiumi hulga vähenemist (magneesiumi võetakse väikeses liias). Sünteesiks kuulub 2-6 tundi, sõltuvalt halogeeniühendi iseloomust [15].

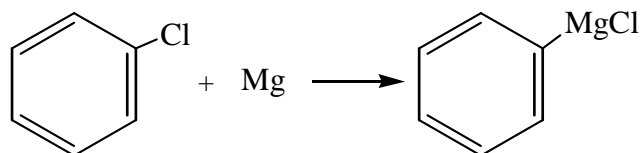
Alküülbromiidid reageerivad magneesiumiga tavatingimustes kiiresti [16]. Lahus filtritakse argooni keskkonnas magneesiumi jääkidest ning analüüsitakse atsüdimeetriliselt (vt. peatükk 3.2.3.) ning argentomeetriliselt (vt. peatükk 3.2.4.).

Asendatud fenüülbromiidide korral tuleb reaktiivid eriti hästi kuivatada ning enne kasutamist destilleerida. Erinevalt alküülbromiididest vajavad asendatud arüülbromiidide reaktsioonid magneesiumiga välist energiat (kuumutamine veevannil). Reaktsioonidele on iseloomulik suhteliselt pikk induktsiooniperiood. Reaktsiooni käigus moodustub kolvis suspensioon. Produkti analüüsitakse atsüdimeetriliselt ning argentomeetriliselt.

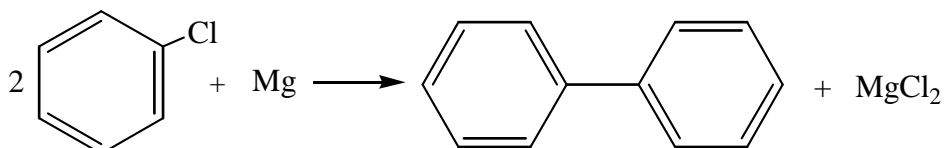
Klorobenseen ei reageeri magneesiumiga isegi keevas dietüüleetris. Fenüülmagneesiumkloriidi eetrilahus valmistati autoklaavis temperatuuril 130 °C [17].

3.2.2. Fenüülmagneesiumkloriidi (PhMgCl) sünteesimetoodikast

Fenüülmagneesiumkloriid moodustub klorobenseeni reageerimisel metalse magneesiumiga:



kusjuures paralleelselt toimub kõrvalreaktsioon. (Würtz'i reaktsioon)



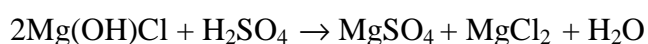
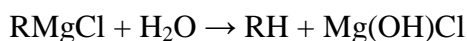
Fenüülmagneesiumkloriidi sünteesil kasutati solvendina dietüületrit. Klorobenseen ei reageeri magneesiumiga tavalistes tingimustes. Reaktsiooni teostamiseks on vaja karmimaid tingimusi. (rõhk, aeg, temperatuur). Süntees teostati roostevabast terasest autoklaavis, mis kujutab endast roostevabast terasest silindrit. Autoklaavi asetati mõõdetud kogused fenüülkloriidi, magneesiumi ja eetrit. Induktsiooniperioodi lühendamiseks lisati mõned joodikristallid. Autoklaav täideti argooniga, suleti hermeetiliselt ning pandi soojendusega magnetsegaja peale. Süntees teostati rõhul 8-12 atm temperatuuril 130-140 °C. Soovitav reaktsiooni aeg tavaliselt 5-6 t [17].

Reaktsiooni lõppedes lastakse autoklaavil jahtuda. Enne autoklaavi avamist tuleb veenduda, et manomeetri näit on nullasendis. Kui sees on rõhk, ei tohi autoklaavi avada. Autoklaav avatakse ning sisu kannuleeritakse argooni survega kolbi. Kolb tuleb kiiresti sulgeda, sest produkt laguneb õhuniiskuse toimel. Saadud fenüülmagneesiumkloriidi lahust tiitriti, bifenüüli kogused määrati gaasikromatograafiliselt [16].

3.2.3. Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine

Grignard'i reaktiivi kontsentratsiooni määramiseks kasutati tagasitiitrimise võtet. Selleks mõõdeti kalibreeritud pipeti abil 1-2 ml Grignard'i reaktiivi ja paigutati keeduklaasi, kuhu lisati pipetiga 10 ml 0,1 N H₂SO₄ lahust. Segamiseks kasutati magnetsegajat.

Tiitrimisel toimuvad reaktsioonid:



R on -Alk; -Ar

Reageerimata jäänud hape tiitriti tagasi kindla kontsentratsiooniga naatriumhüdroksiidi lahusega fenoolftaleiini juuresolekul.

$$N_{Gr} = (N_h V_h - N_a V_a) / V$$

Grignard'i reaktiivi kontsentratsiooni arvutamiseks kasutatakse järgmist valemit:

N_{Gr} - Grignard'i reaktiivi normaalsus

N_h - väävelhappe normaalsus

V_h - väävelhappe lahuse hulk (ml)

N_a - naatriumhüdroksiidi normaalsus

V_a - naatriumhüdroksiidi hulk (ml)

V - tiitrimiseks võetud Grignard'i reaktiivi ruumala (ml)

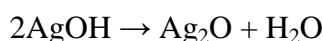
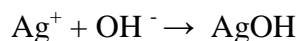
3.2.4. Halogeniidiooni määramine argentomeetriliselt

Halogeniidiooni määramiseks tuntakse mitut meetodit. Selles töös kasutatakse Mohri meetodit, [16] sest Volhardi meetodil (AgNO₃ tagasitiitrimine KSCN -ga või NH₄SCN -ga Fe³⁺ juuresolekul) on raske määrata ekvivalentpunkti. Mohri meetod on

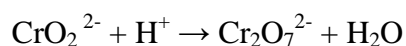
parem ka seepärast, et reaktiivi kadu on viidud miinimumini, kuna analüüsi esimeses etapis toimub atsidimeetiline tiitrimine ning halogeniidi määratakse samas segus.

Mohri meetodil halogeniidioon sadestatakse hõbenitraadiga väikese koguse kromaatiooni juuresolekul. Ekvivalentpunktis moodustub punakas-oranž Ag_2CrO_4 sade.[16]

Mohri meetodit saab kasutada pH vahemikus 6,5 kuni 10. Kõrgetel pH-väärtustel esineb hõbeoksiidi või hõbehüdrosiidi sadenemise oht.



Happelises keskkonnas toimub kromaadi protoneerimine. [16]

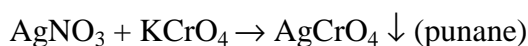
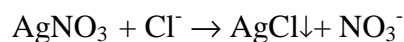


Saadud hüdrokromaatianioon dimeriseerub ja moodustub bikromaat.



Selle tulemusel indikaatori tundlikkus langeb. Kuna esimeses etapis toimub neutraliseerumisreaktsioon, siis pH on 7 ja sobib tiitrimiseks Mohri meetodil.

Neutraliseeritud reaktsioonisegule lisati 2-3 tilka KCrO_4 lahust. Tiitrimine lõpetati siis, kui lahus muutus punakas-oranžiks.



Halogeniidiooni kontsentratsiooni määrati järgmise valemiga:

$$C_{\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{Gr}}$$

C_{Cl^-} - kloriidioonide kontsentratsioon (M)

V_{AgNO_3} - kasutatud titrandi ruumala (hõbenitraadi ruumala) (ml)

C_{AgNO_3} - titrandi kontsentratsioon (hõbenitraadi kontsentratsioon) (M)

V_{Gr} - tiitrimiseks võetud Grignard'i reaktiivi ruumala (ml)

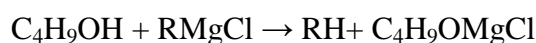
3.2.5. Aktiivse magneesiumi kontsentratsiooni määramine

Atsidimeetriliselt tiitritakse kõiki lagunemisprodukte (magneesiumhüdroksiidi, alkoholaati, jmt), kuid reaalne Grignard'i reaktiivi kontsentratsioon on väiksem. Aktiivseks magneesiumiks nimetatakse reaktsioonivõimelist organomagneesiumhalogeniidi osa. Sellepärast määratakse tõeline Grignard'i reaktiivi sisaldus süsteemis.

Aktiivse magneesiumi määramiseks viidi läbi Grignard'i reaktiivi reaktsioon *sec*-butanooliga, indikaatori juuresolekul. Prooviti kasutada kahte indikaatorit: α -fenantroliini ja N-(1-naftüül)-aniliini. Tiitrimisel kasutati siiski α -fenantroliini, sest tema värvus muutub intensiivsemalt võrreldes N-(1-naftüül)-aniliiniga, mis annab võimaluse täpsemalt kindlaks määrata stöhhiomeetrist punkti. α -Fenantroliini bordoovärvus kaob ekvivalentpunktis.

Septumiga kinnitatud viaali sisse asetati fenantroliini eetrilahus, kuhu lisati vastavalt 1 või 2 ml Grignard'i reaktiivi. Grignard'i reaktiivi tiitriti 1M *sec*-butanooli lahusega toluenis. Stöhhiomeetrist punktis lahuse bordoovärvus kaob. Tiitrimisel kasutati büreti asemel kalibreeritud süslaid, et vältida reaktiivi kokkupuudet õhuga.

Fenüülmagneesiumkloriid reageerib alkoholiga benseeni ja alkoholaadi moodustumisega:



Aktiivse magneesiumi kontsentratsioon määrati järgmise valemiga:

$$C_{Mg^*} = (C_{BuOH} \times V_{BuOH}) / V_{Gr}$$

C_{Mg^*} - aktiivse magneesiumi kontsentratsioon (Grignard'i reaktiivi aktiivne kontsentratsioon) (M)

C_{BuOH} - titrandi kontsentratsioon (butanooli kontsentratsioon) (M)

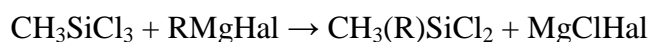
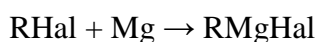
V_{BuOH} - kasutatud titrandi ruumala (butanooli ruumala) (ml)

V_{Gr} - tiitrimiseks võetud Grignard'i reaktiivi ruumala (ml)

3.3. Silaanid

3.3.1. Silaanide sünteesimetoodikast

Töös kasutatud diklorosilaanide süntees Grignard'i reaktiivi kaudu koosneb järgmistest etappidest: Grignard'i reaktiivi süntees ning selle reaktsioon metüültriklorosilaaniga [14].



R on -Alk; -Ar.

Jäävannis jahutatavale metüültriklorosilaani lahusele absoluutses eetris või toluenis (1:1 kuni 1:3), lisatakse hästi segades, tilkhaaval Grignard'i reaktiivi. Reaktsioon on eksotermiline! Kõrvalproduktide (triasendatud silaanide) moodustumise vältimiseks, võetakse metüültriklorosilaani väikeses liias, ning kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisatakse poole tunni jooksul. Reaktsiooni kiirus sõltub tugevasti asendajatest Grignard'i reaktiivis.

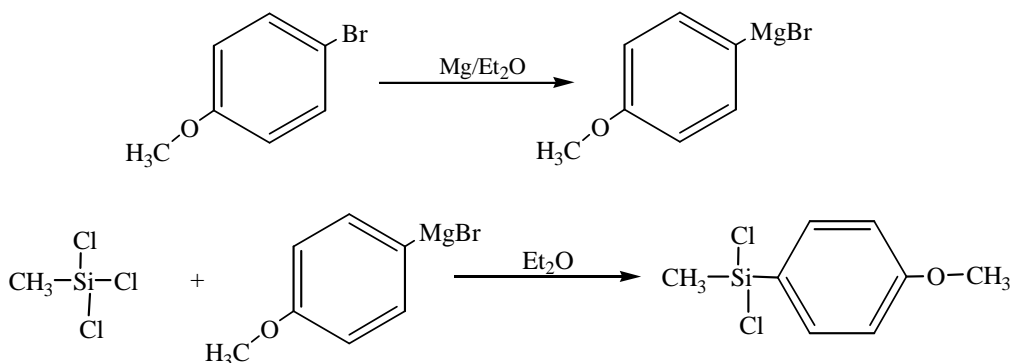
Arüüldiklorosilaanide sünteesiks kasutatakse sageli Grignard'i reaktiivi suspensiooni. Kolb varustatakse mehhaanilise segajaga ning jahutatakse väljastpoolt jääveega, et Grignard'i reaktiivi temperatuur oleks ~ 0 °C. Valmistatakse triklorosilaani lahus kuivas eetris, mida jahutatakse eelnevalt külmkapis. Triklorosilaani võetakse väikeses ülehulgas. Käivitatakse mehhaaniline segaja ning metüültriklorosilaani lahust lisatakse kiiresti väikeste portsjonite kaupa. Reaktsioonisegu lastakse soojeneda toatemperatuurini ning segatakse veel 4-5 tundi.

Reaktsiooni jooksul moodustub kolvis tihe magneesiumhalogeniidi sade. Väljasadenev MgHal_2 on solvateeritud eetriga ning reaktsiooni lõpus eetri faas praktiliselt kaob. Eetrilahus eraldatakse filtrimisel rõhu all, sade ekstraheeritakse eetriga. Ühendatud eetrilahused aurutatakse kokku, ning produkt (asendatud diklorosilaan) destilleeritakse vaakumis. Silaane keemistemperatuuriga üle 130 °C on soovitatav destilleerida vaakumis. Silaanide puhtust kontrollitakse gaasikromatograafiliselt

3.3.2. Silaanide analüüsimetoodikast

Silaanide puhtust kontrolliti gaasikromatograafiliselt. Kuna klorosilaanid hüdrolüüsuvad kergesti õhuniiskuse toimel ja ummistavad mikrosüstlaid, siis viidi läbi nende derivatiseerimine etoksüsilaanideks. Selleks lahustati proov dietüületris ning pandi reageerima etanooliga, vesinikkloriidi neutraliseerimiseks lisati kindel hulk püriidini. (Happeline keskkond võib põhjustada polümerisatsiooniprotsesse). Proov jäeti seisma külmkappi 12 tunniks, seejärel pesti veega ja tekkinud emulsioon viidi tsentrifuugiküveti. Peale tsentrifuugimist eraldati orgaaniline kiht, mis kuivatati magneesiumsulfaadiga. Sellega oli proov gaasikromatograafiliseks analüüsiks valmis.

3.3.3. 4-Metoksüfenüülmetüüldiklorosilaani süntees

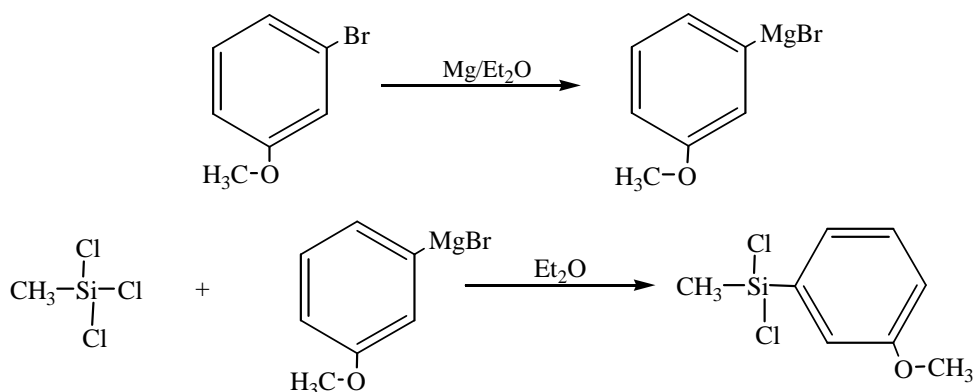


Reaktsioonis kasutati 5,5 g magneesiumi pulbrit, 170 ml absoluutset dietüületrit ning 36 g (0,19 mooli) 4-bromoanisooli. Antud reaktsiooni induktsiooniperiood on ~30 min. Reaktsiooni segati 5 tundi. Reaktsiooni lõpus tekkis sade, mis filtriti argooni keskkonnas ning analüüsiti titrimetriliselt. Reaktsiooni saagis oli 75,8 %. (0,144 mooli 4-metoksüfenüülmagneesiumbromiidi, kusjuures 0,0046 mooli 4-bromoanisooli kulus Würtz'i reaktsiooniks)

Jääga jahutatavale (0 °C) Grignard'i reaktiivile lisati hästi segades väikeste portsjonite kaupa 21 g metüültriklorosilaani 25 ml absoluutses eetris, jälgides et reaktsioonisegu temperatuur ei ületaks 30 °C. Pärast eetri lisamist segati reaktsioonisegu

intensiivselt toatemperatuuril veel 6 tundi. Reaktsiooni käigus tekkis mahukas sade nii, et eetri kiht praktiliselt kadus. Sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleetriga. Eetrilahused ühendati, ning aurutati kokku normaalarõhul. Jääk destilleeriti vaakumis deflegmaatoriga mikrodestillatsiooniseadmel. 4-Metoksüfenüülmetüüldiklorosilaani keemistemperatuur oli 18 mm Hg juures 129 °C. Puhta produkti mass oli 4,34 g, mis on 14 % teoreetilisest.

3.3.4. 3-Metoksüfenüülmetüüldiklorosilaani süntees

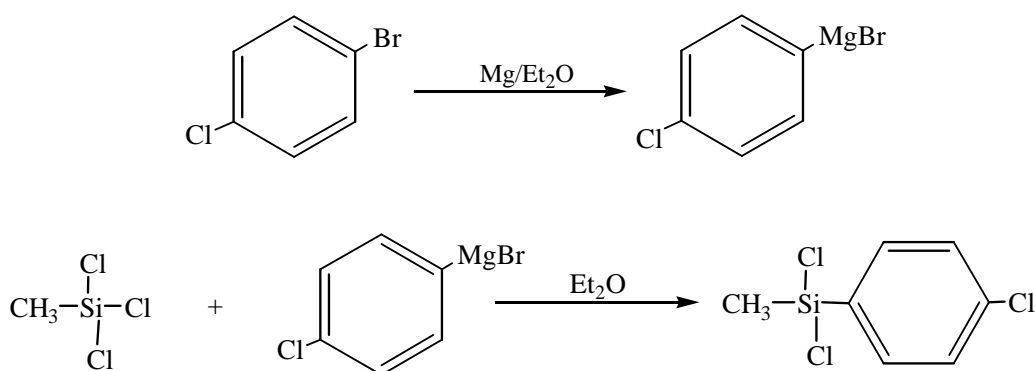


250-ml seisukolvis valmistati Grignard'i reaktiiv: 5,5 g magneesiumit, 170 ml absoluutset dietüüleetrit ning tilklehtriga lisati 36 g (0,19 mooli) 3-bromoanisooli. Reaktsioon algas poole tunni pärast ning kestis 5-6 tundi. Reaktsiooni lõpus tekkis sade, mis filtriti argooni keskkonnas ning analüüsiti tiitrimetriliselt. Reaktsiooni saagis on 76,3 % (0,145 mooli) 3-metoksümagneesiumbromiidi, kus (0,005 mooli) on Würtz'i reaktsiooni osakaal.

Jääga jahutatavale (0 °C) Grignard'i reaktiivile lisati hästi segades väikeste portsjonite kaupa 21 g metüültriklorosilaani 25 ml absoluutses eetris jälgides, et reaktsioonisegu temperatuur ei ületaks 30 °C. Pärast eetri lisamist segati reaktsioonisegu toatemperatuuril veel intensiivselt 6 tundi. Reaktsiooni käigus tekkis mahukas sade, nii

et eetri kiht praktiliselt kadus. Sade filtreeriti argooni keskkonnas ning pesti dietüüleetriga. Eetrilahused ühendati ning aurutati kokku normaalrõhul. Jääk destilleeriti vaakumis deflegmaatoriga mikrodestillatsiooniseadmel. 3-Metoksüfenüülmetüül-diklorosilaani keemistemperatuur oli 13 mm Hg juures 109 °C. Puhta produkti mass oli 5,08 g, mis on 28,7 % teoreetilisest.

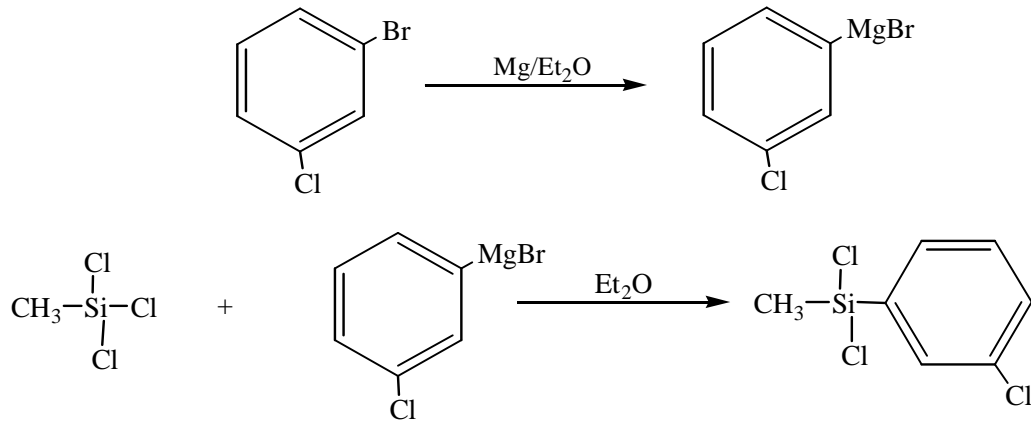
3.3.5. 4-Klorofenüülmetüüldiklorosilaani süntees



Sünteesiks kasutati 4,0 g magneesiumi pulbrit, 150 ml absoluutset dietüületrit ning tilklehtriga lisati 28,7 g (0,15 mooli) 1-bromo-4-klorobenseeni. Reaktsiooni induktsiooni periood on ~30 min. Reaktsioon kestab 5 tundi. Reaktsiooni käigus tekkis suspensioon, mida analüüsiti tiitrimetriliselt. Reaktsiooni saagis oli 86,6 %. (0,13 mooli) 4-klorofenüülmagneesiumbromiidi ning 0,01 mooli 1-bromo-4-klorobenseeni kulus Würtz'i reaktsiooniks.

Kolvi paigutati 14 g metüültriklorosilaani lahjendatult kuiva eetriga (1:1). Hästi segades lisatati väikeste portsjonite kaupa Grignard'i reaktiiv, jälgides et reaktsioonisegu ei hakkaks keema. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisati 30 min jooksul. Reaktsioon lõppes 6 tunni järel. Kolvis tekkinud sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleetriga. Eetrilahused ühendati ja eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti vaakumis 17 mm Hg juures 107 °C deflegmaatoriga. Produkti mass oli 7,36 g mis on 35,3 % teoreetilisest.

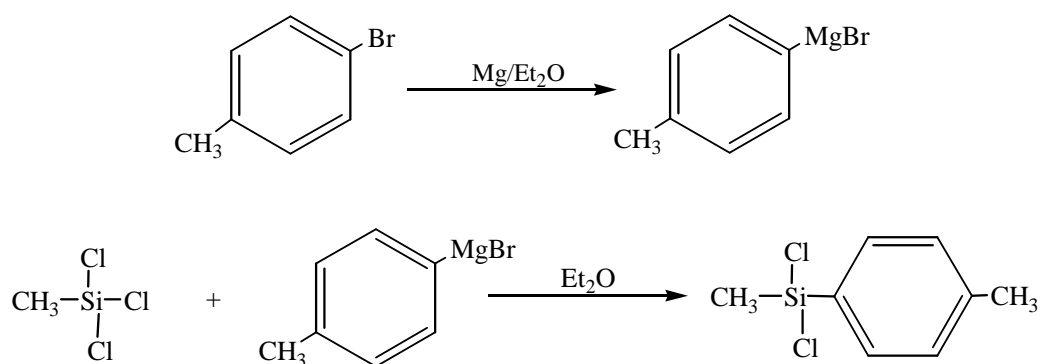
3.3.6. 3-Klorofenüülmetüüldiklorosilaani süntees



Reaktsiooniks kasutati 4,0 g magneesiumi pulbrit, 130 ml absoluutset dietüületrit ning tilklehtriga lisati 28,7 g (0,15 mooli) 1-bromo-3-klorobenseeni. Reaktsiooni induktsiooniperiood on ~30 min. Reaktsioon kestis 5 tundi. Reaktsiooni käigus tekkis suspensioon, mida analüüsiti tiitrimetriiliselt. Reaktsiooni saagis oli 78,5 %. (0,118 mooli) 3-klorofenüülmagneesiumbromiidi ning 0,017 mooli 1-bromo-3-klorobenseeni kulus Würtz'i reaktsiooniks.

Kolvi paigutati 12 g metüültriklorosilaani lahjendatult kuiva eetriga (1:1). Hästi segades lisati väikeste portsjonite kaupa Grignard'i reaktiiv, jälgides et reaktsioonisegu ei hakkaks keema. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisati 30 min jooksul. Reaktsioon lõppes 6 tunni pärast. Kolvis tekkinud sade filtreeriti argooni keskkonnas ning pesti dietüületriga. Eetrilahused ühendati, eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti vaakumis 17 mm Hg 109 °C juures deflegmaatoriga. Puhta produkti mass oli 5,08 g, mis on 28,7 % teoreetilisest.

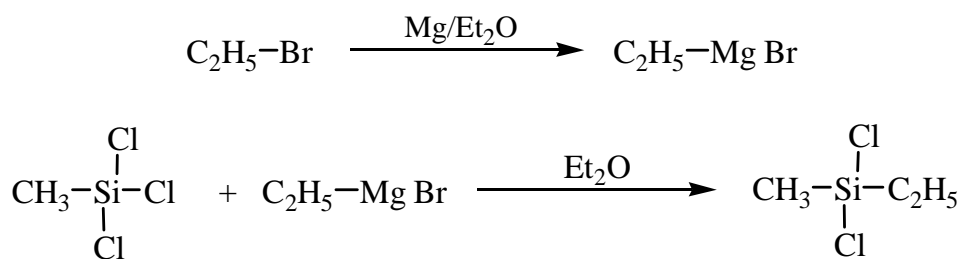
3.3.7. 4-Metüülfenüülmetüüldiklorosilaani süntees



Reaktsiooniks kasutati 4,5 g (0,15mooli) magneesiumi pulbrit, 130 ml absoluutset dietüületrit ning tilklehtriga lisati 25,6 g (0,15 mooli) 4-bromotolueeni. Reaktsiooni induktsiooniperiood oli ~30 min. Reaktsioon kestis 5 tundi. Reaktsiooni käigus tekkis suspensioon, mida analüüsiti tiitrimetriliselt. Reaktsiooni saagis oli 82 %. (0,123 mooli) 4-metüülfenüülmagneesiumbromiidi, ning 0,015 mooli 4-bromotolueeni kulus Würtz'i reaktsiooniks.

Kolvi paigutati 18,5 g metüültriklorosilaani lahjendatult kuiva eetriga (1:1). Hästi segades lisati väikeste portsjonite kaupa Grignard'i reaktiiv, jälgides et reaktsioonisegu ei hakkaks keema. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisati 30 min jooksul. Reaktsioon lõppes 6 tunni pärast. Kolvis tekkinud sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleetriga. Eetrilahused ühendati, eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti vaakumis 16 mm Hg 103 °C deflegmaatoriga. Puhta produkti mass oli 10 g, mis on 39,8 % teoreetilisest.

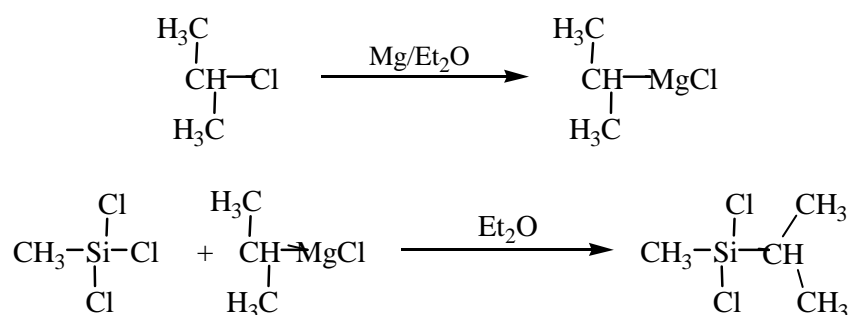
3.3.8. Etüülmetüüldiklorosilaani süntees



0,25-l kolvis valmistati Grignard'i reaktiiv 4 g magneesiumist, 20 g broometaanist ja 50 ml absoluutsest eestrist.

Valmistati 22 g metüültriiklorosilaani lahus 20 ml absoluutses dietüüleetris. Jääveega jahutatavale metüültriiklorosilaanile lisatati tilkhaaval Grignard'i reaktiiv. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisatakse 20 min jooksul. Reaktsiooni aeg 2-3 t. Tekkiv sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleetriga. Eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti normaalarõhul 100 °C juures deflegmaatoriga. Puhta produkti mass oli 8,2 g mis, on 39 % teoreetilisest.

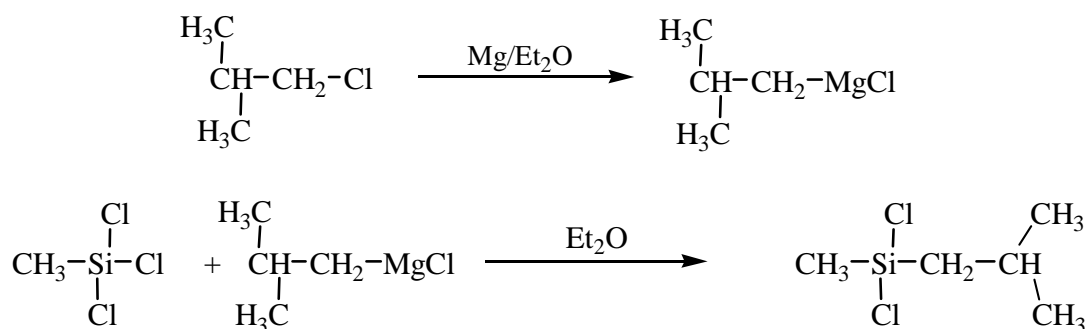
3.3.9. *iso*-Propüülmetüüldiklorosilaani süntees



0,25-l kolvis valmistati Grignard'i reaktiiv 6,5 g magneesiumist, 20 g isopropüülkloriidist ja 80 ml absoluutsest eestrist.

Valmistati 33,5 grammist metüültriiklorosilaanist lahus 50 ml absoluutses dietüüleetris. Jääveega jahutatavale metüültriiklorosilaanile lisati tilkhaaval Grignard'i reaktiiv. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisati 20 min jooksul. Reaktsiooni aeg oli 3 t. Tekkiv sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleetriga. Eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti normaalarõhul 116 °C juures deflegmaatoriga. Produkti mass oli 7,3 g, mis on 21 % teoreetilisest.

3.3.10. *iso*-Butüülmetüüldiklorosilaani süntees



0,25-l kolvis valmistati Grignard'i reaktiiv 6,5 g magneesiumist, 23 g. isobutüülkloriidist ja 80 ml absoluutsest eestrist.

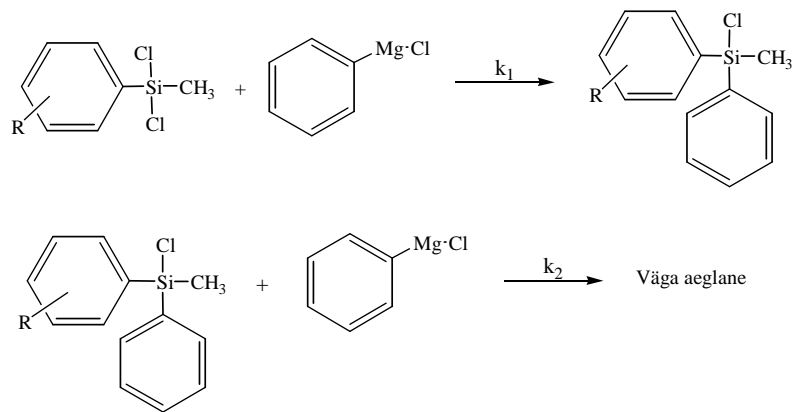
Valmistati 32 g metüültrikloorsilaani lahus 30 ml absoluutses dietüüleestris. Jääveega jahutatavale metüültriklorosilaanile lisati tilkhaaval Grignard'i reaktiiv. Kogu Grignard'i reaktiivi hulk lisati 20 min jooksul. Reaktsiooni aeg oli 3-4 t. Tekkinud sade filtreeriti argooni keskkonnas, ning pesti dietüüleestriga. Eeter destilleeriti veevannil. Produkt destilleeriti normaalrõhul 123 °C juures mitu korda. Puhta produkti mass oli 9,0 g, mis on 24 % teoreetilisest.

4. KINEETILISED MÕÕTMISED

4.1. Diklorosilaanide reaktsioonid fenüülmagneesiumkloriidiga

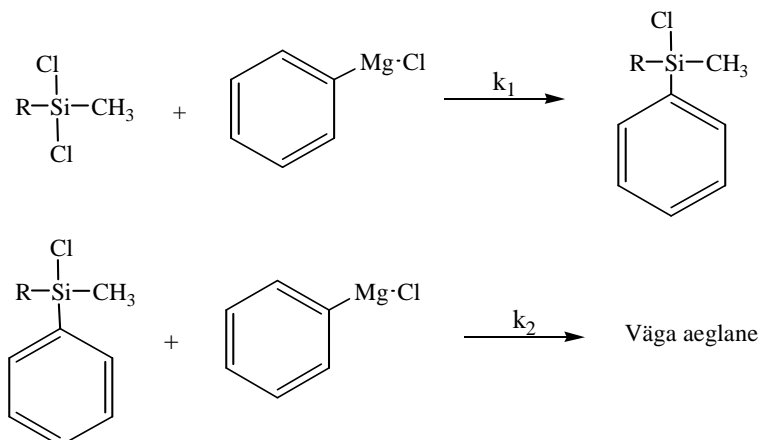
Kineetiliste uuringute eesmärgiks oli leida räniorgaaniliste reaktsioonide kiiruskonstantide väärtused ning kasutada neid korrelatsioonianalüüsis. Soovisime selgitada, kas asendatud fenüülrühm, mis on otseselt ränitsentriga seotud, avaldab resonantsiefekti näol toimet räniorgaanilistele reaktsioonidele või mitte.

Reaktsioonides kasutati kahte tüüpi räniorgaanilisi reagente: asendatud arüülmetüüldiklorosilaanid



R on *m*-Cl; *m*-OCH₃; *m*-CH₃; *p*-Cl; *p*-OCH₃; *p*-CH₃

ja alküülmetüüldiklorosilaanid.



R on -MeCl; -Vi; -Me; -Et; *i*-Pr; *i*-Bu;

Asendajad fenüülrühmas ja alküülrühmad olid võetud sellised, et katta võimalikult lai asenduskonstantide vahemik. Kasutada ei saanud asendajaid, mis reageerivad Grignard'i reaktiiviga.

Grignard'i reaktiiv - fenüülmagneesiumkloriid, oli valmistatud eetrilahusena autoklaavis kõrgendatud rõhu all [16].

Fenüülmagneesiumkloriidi reaktsiooni silaanidega uuriti termograafiliselt ning proovide võtmise meetodil, gaasikromatograafia abil.

4.2. Proovide võtmise meetod

Termostateeritud kahekaelaline kolb, mis oli varustatud termomeetriga ja magnetsegajaga puhuti läbi argooniga mõne minuti jooksul, siis lisati 50 ml 0,5 M fenüülmagneesiumkloriidi ning kolb suleti septumiga. Oodati, kuni süsteemi temperatuur stabiliseerus 20 °C juures, siis lisati pipetiga 25 mmoli silaani. Fenüülmagneesiumkloriidi kontsentratsioon oli fikseeritud 0,5 M juures ning ületas kümme korda silaani kontsentratsiooni. Igat katseseeriat teostati 2-3 korda ja seejärel arvutati keskmine tulemus.

Proovid võeti süstla abil kindla ajaintervali järel. Reaktsioonide peatamiseks kasutati viaale mis olid täidetud kuiva püridiin/etanol seguga, Fenüülmagneesiumkloriidi lagundamisel etanooliga eraldub palju soojust. Eetri aurumise vältimiseks jahutati viaali väljastpoolt jääveega. Tahke ja orgaanilise faasi eraldamiseks kasutati lauatsentrifuugi. Orgaaniline faas eraldati süstlaga ja kuivatati magneesiumsulfaadiga. Kuiv orgaaniline faas lahjendati dietüüleetriga ning asetati puhtasse viaali edaspidiseks gaaskromatograferimiseks.

Mõõtmised teostati gaasikromatograafil „HP 5880A“. Kasutati täidiskoloni mõõtmetega 2,5 m × 2 mm, vedelfaasiks oli OV-1 3% kandjal CHROMATON N-SUPER fraktsiooniga 0,125-0,160 mm. Kandevgaasiks oli lämmastik. Detektorina oli kasutusel leekionisatsioonidetektor.

Termostaadi temperatuur:	Alg temp.	90 °C	1 min
	Temp.tõus	10 °C/min	
	Lõpp temp.	160 °C	15 min

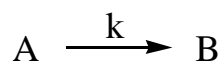
Aurusti temperatuur 230 °C

Detektori temperatuur 250 °C

Analüüsiks võetud proovi suurus oli 0,2-0,3 µl

4.3. Kromatogrammide töötlemine

Grignard'i reaktiivi reaktsioon silaanidega allub teisele kineetilisele järgule. Grignard'i reaktiivi kontsentratsiooni määramisega kaasnevad mitmed tehnilised raskused. Reaktsiooni käigus eraldub sageli märgatav hulk soojust, mis raskendab temperatuuri kontrolli. Väljasadenev magneesiumkloriid, mis on eetriga solvateeritud, raskendab segamist ning vähendab reaktsiooni segus eetri sisaldust, mille tõttu reaktsioonis osalevate ainete kontsentratsioon muutub. Kõik see viib kõrvalekaldumistele lihtsast matemaatilisest mudelist, raskendades kineetilist analüüsi. Matemaatilise mudeli lihtsustamiseks teostati reaktsioonid pseudo-esimest järku tingimustes. Lähteainete kogus valiti selline, et oleks kindlustatud vähemalt 10 kordne fenüülmagneesiumkloriidi ülehulk diklorosilaanide suhtes. Pseudo-esimest järku tingimustes Grignard'i reaktiivi kontsentratsioon praktiliselt ei muutu ja reaktsiooni kiirus oleneb ainult silaani kontsentratsioonist. Matemaatiline avaldis lihtsustub:



$$v = kC_A = -kC_b$$

Esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid arvutati integraalmeetodiga, kasutades valemit:

$$kt = \ln(a-x)$$

a - lähtesilaani A algkontsentratsioon.

k - reaktsiooni kiiruse konstant.

x - reageerinud lähteaine kontsentratsioon, ajamomendiks t

Gaasikromatograafi detektorit kalibreeriti $C_6H_5SiCH_3(OEt)_2/(C_6H_5)_2SiCH_3OEt$ seguga ning leiti, et tundlikkus praktiliselt ei erine, st. kalibreerimiskoeffitsient on lähedane ühega. Selletõttu edaspidistes arvutustes koeffitsienti ei kasutatud.

Saadud kromatogrammidel olid juba lähteaine ja produkti piikide pindalad gaasikromatograafi integraatoriga automaatselt arvutatud. Kiiruskonstandi k leidmiseks arvutati lähteaine piigi pindala suhe produkti ja lähteaine piikide pindalade summasse, ehk produkti ja lähteaine moolimurd ajamomendil t .

$$n = A/(A + B)$$

n - moolimurd.

A - lähteaine hulk ajamomendil t .

B - produkti hulk ajamomendil t .

Sirge tõus graafikul on reaktsiooni kiiruskonstandi arvväärtus:

$$k = -\tan\alpha$$

Teades silaani algkontsentratsiooni, leiame lähteaine A ja produkti P kontsentratsiooni mingilajamomendil t , sõltuvustest:

$$C_A = an$$

$$C_p = a(1-n)$$

C_A - lähteaine kontsentratsioon ajamomendil t .

C_p - produkti kontsentratsiooni muut ajamomendil t .

4.4. Termograafiline meetod

Dimetüüldiklorosilaani reaktsioon fenüülmagneesiumkloriidiga on väga kiire ning raske analüüsida proovivõtmise meetodil. Reaktsiooni poolestusaja pikkus on ainult mõni minut. Kuna reaktsiooni käigus eraldub märgatav hulk soojust, saab reaktsiooni jälgida termograafilisel meetodil, ehk mõõta eralduva soojuse hulka.

Reaktsioonirakk kujutab endast 20 ml klaasviaali, mis on varustatud spetsiaalse konstruktsiooniga korgiga. Korgi sisse on monteeritud termistor ning lisaks on olemas ava reagentide lisamiseks. Reaktsioonisegu segamiseks kasutati magnetsegajat, segamiskiirus valiti selline, et termistor ei jääks koonuse sisse, mis tekib segaja suurte pöörete korral.

Argooniga läbi puhutud viaali valati 16 ml 0,5 M fenüülmagneesiumkloriidi ning termostateeriti 19,5 °C juurde. Peale temperatuuri stabiliseerumist lisati mikropipetiga 0,03 ml (8 mmol) silaani. Temperatuuri muutus registreeriti arvutis. Kui lahus viaalis oli jahtunud esialgse temperatuurini, süstiti reaktsioonisegusse veelkord sama suur hulk diklorosilaani ning võeti termogramm. Katset teostati kolm korda, siis arvutati välja keskmine tulemus. Kineetilise kõvera parameetrid arvutati valemiga:

$$T = T_{\max} (1 - e)^{-kt}$$

Kus koefitsiendi T_{\max} füüsiline sisu on maksimaalne temperatuur; k on kiiruskonstant; t on aeg, T on jooksev temperatuur andud ajamomendil. Temperatuuri muut on proportsionaalne silaani kontsentratsiooni muuduga.

4.5. Kiiruskonstantide arvutamine

Allpool on toodud näitena 3-klorofenüülmagneesiumklorosilaani ja fenüülmagneesiumkloriidi vahelise reaktsiooni kiiruskonstandi arvutuskäik. Sirgjooneline sõltuvus näitab, et reaktsioon allub esimest järku tingimustele. Sirge tõus graafikul on antud reaktsiooni kiiruskonstandi arväärtus.

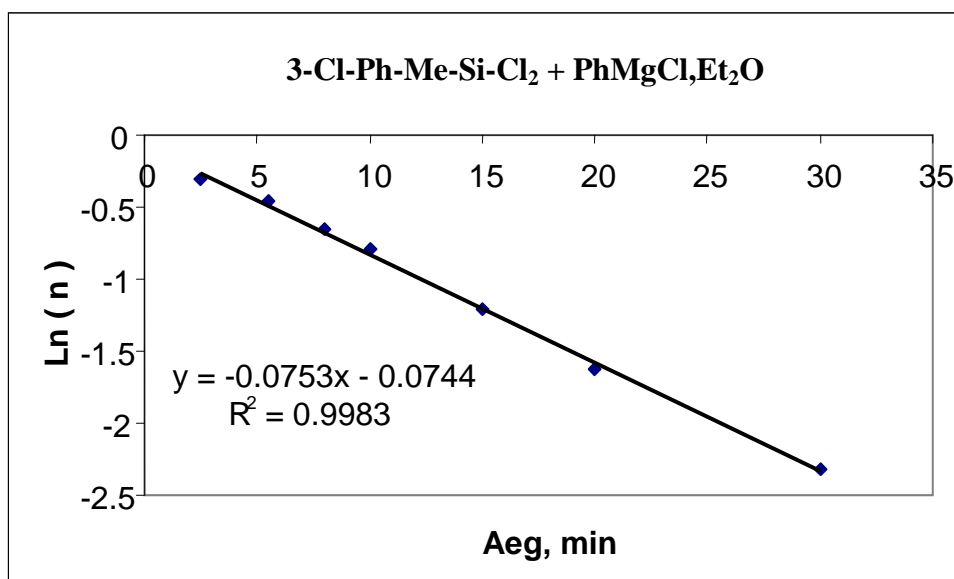
Tabel 3. m-Klorofenüülmetüüldiklorosilaani reaktsioon fenüülmagneesiumkloriidiga dietüleertris 20 °C juures.

Proovi №	Aeg, min	A	B	n	Ln (n)
1	2,5	98184	53167	0,736707	-0,30557
2	5,5	48625	43620	0,628115	-0,46503
3	8,0	44509	62752	0,517996	-0,65779
4	10	44252	81651	0,450899	-0,79651
5	15	16550	58577	0,29976	-1,20477
6	20	17685	108402	0,198195	-1,6185
7	30	5555	77357	0,041706	-2,3215

A - lähteaine piigi pindala (3-Cl-Ph-Me-Si-Cl₂)

B - produkti piigi pindala (3-Cl-Ph-Me-Ph-Si-Cl)

n - moolimurd $n = A/(A+B)$



Joonis 1. 3-klorofenüülmetüüldiklorosilaani ning fenüülmagneesiumkloriidi vahelise reaktsiooni kineetiline kõver. Graafiline sõltuvus $y=kx+b$. Reaktsiooni kiiruskonstant: $k=0,0753 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Igat katset teostati mitu korda, siis arvutati välja kiiruskonstandi keskmine väärtus, mida kasutati korrelatsioonianalüüsis. Kiiruskonstantide arväärtused on toodud tabelis 4.

Tabel 4. Reaktsioonide kiiruskonstandid. Numbrid I-III tähistavat paralleeleksperemendi.

Reaktsioon	I	II	III	$k_{\text{kesk}} \text{ L}^* \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	$k_{\text{kesk}} \text{ L}^* \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Me-Ph-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0246	0,264	-	0,0255	4,25
4-Tol-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0199	0,0223	0,0190	0,0204	3,33
4-MeO-Ph-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0195	0,0179	0,0187	0,0187	3,11
3-MeO-Ph-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0331	0,0341	0,0408	0,036	6,00
4-Cl-Ph-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0745	0,0657	0,0650	0,068	11,33
3-Cl-Ph-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0753	0,0864	0,0813	0,081	13,5
Me ₂ -Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0632	0,0610	0,0618	0,062	10,33
Et-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0390	0,0470	0,0490	0,045	7,58
i-Pr-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0264	0,0282	0,0204	0,025	4,17
i-Bu-Me-Si-Cl ₂ + PhMgCl, Et ₂ O	0,0309	0,0390	0,0321	0,034	5,72

4.6. Alküülasendajate steerilised efektid

Struktuuriefektide korreleerimiseks keemiliste või füüsikaliste omadustega tuleb eraldada üksteisest steerilised ning elektroonilised (polaarsed) efektid. Elektroonsete efektide hulka kuuluvad resonantsi- ning induktsiooniefekt. Steeriline efekt on lisaefekt, mis ei ole seotud polaarse efektidega.

Kuna alküülrühmadel polaarne efekt puudub ($\sigma^* \rho^*=0$) siis uuritava räniorgaanilise reaktsiooni steerilise tundlikkusparameetri δ saame, kui korreleerime antud reaktsiooniseerias rüni tsentri juures varieeritud alküülasendajate kiiruskonstante k vastavate steeriliste konstantidega $E_s(\text{Si})$ [10,12].

$$\log k = \log k_o + \sigma^* \rho^* + \delta E_s(\text{Si})$$

Korrelatsioonianalüüsi käigus sai kinnitust varasem hüpotees, et alküülasendajad ränitsentri juures mõjutavad räniorgaanilise reaktsiooni kiirust ainult steerilise efektiga. Antud reaktsioonide kineetilised andmed (tabel 6) lubavad kasutada lühendatud Tafti võrrandit sest alküülasendajatega räniorgaanilistel ühenditel puudub resonantsi ning induksiooniefekt [11,12].

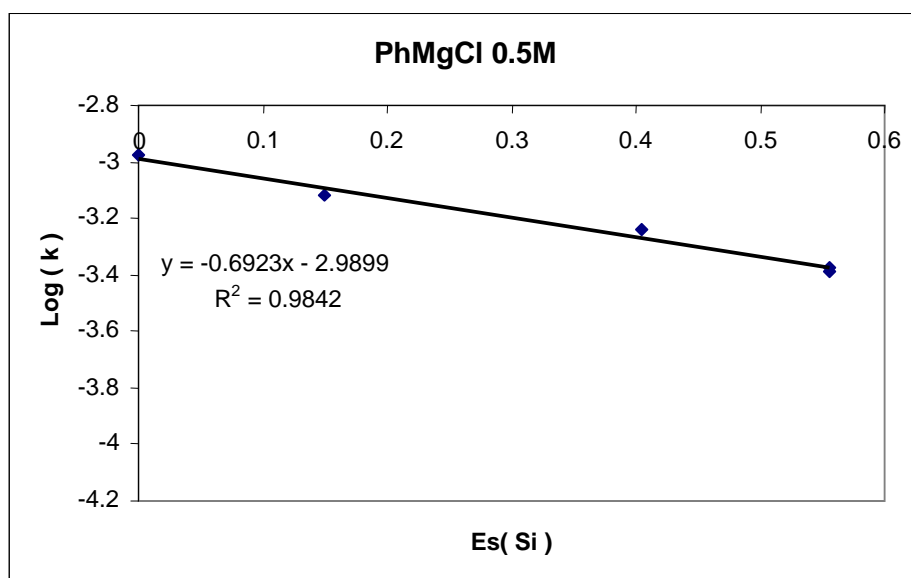
$$\log k = \log k_o + \delta E_s(Si)$$

kus δ on steerilise efekti tundlikkusfaktor.

Alküülmetüüldiklorosilaanide reaktsioonid etüülmagneesiumkloriidiga ning fenüülmagneesiumkloriidiga teostati pseudo-esimest järku tingimustes. Reaktsioonide kiiruskonstantide arvvaärtused, $\log k$, korreleeriti steerilise $E_s(Si)$, Cartledge [17] skaala parameetritega.

Tabel 5. Fenüülmagneesiumkloriidi ja alküülmetüüldiklorosilaani vahelise reaktsiooni kiiruskonstantide korrelatsioon asendajate steerilise konstantidega $E_s(Si)$ lähteandmed.

R silaanis RMeSiCl ₂	$k \times 10^4, s^{-1}$	logk	$E_s(Si)^a$
Me	10,33	-2,97743	0
Et	7,58	-3,12033	-0,149
<i>i</i> -Bu	5,72	-3,27300	-0,405
<i>i</i> -Pr	4,17	-3,37161	-0,556



Joonis 2. Fenüülmagneesiumkloriidi ja alküülmetüüldiklorosilaani vahelise reaktsiooni kiiruskonstantide korrelatsioon steeriliste konstantidega $E_s(Si)$

Alküüldiklorosilaanide ja fenüülmagneesiumkloriidi reaktsioonide seeria $\delta = 0,69 \pm 0,11$ arvväärus näitab, et asendatud diklorosilaanid on vähe mõjutatud alküülasendajate steerilistest efektidest (joonis 3).

Paralleelselt uuriti meie laboratooriumis (D. Panov) sama tüüpi reaktsiooniseeriat etüülmagneesiumkloriidi ja asendatud diklorosilaanidega. Saadud esimest järku kiiruskonstantide arväärtused on toodud tabelis 4.

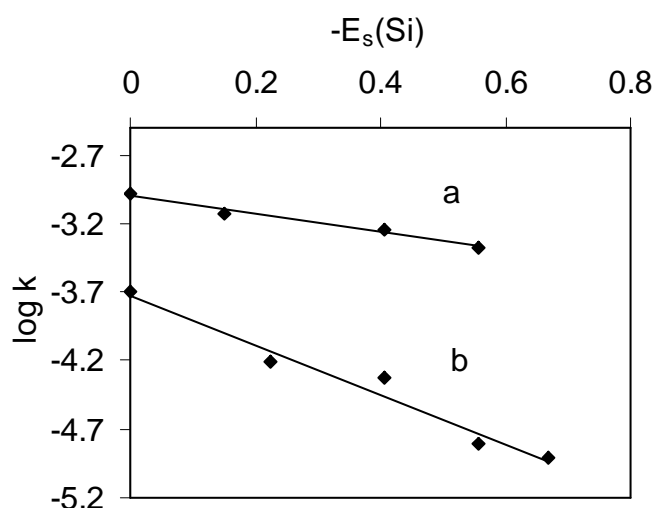
Tabel 6. RMeSiCl₂ ja RMgCl vaheliste reaktsioonide esimest järku kiiruskonstandid, ning vastavad asenduskonstandid.

R silaanis	$k \times 10^4, s^{-1}$		$E_s(\text{Si})^a$	σ^o [13]	σ^* [13] ^b
	EtMgCl	PhMgCl			
Me	2,00	10,33 ^c	0	-	0
Et	-	7,58	-0,149	-	0
<i>n</i> -Bu	0,618	-	-0,225	-	0
<i>i</i> -Bu	0,467	5,72	-0,405	-	0
<i>i</i> -Pr	0,157	4,17	-0,556	-	0
Ph	4,50	4,25	-	0	0,60
4-MePh	-	3,40	-	-0,15	-
4-MeOPh	-	3,50	-	-0,16	-
3-MeOPh	-	6,00	-	0,06	-
4-ClPh	-	11,3	-	0,27	-
3-ClPh	-	13,5	-	0,37	0

^a Cartledge steerilised konstandid

^b Alküülrühmade σ^* -konstandid on võetud võrdseks nulliga.

^c Termograafiline meetod (eksperiment).



Joonis 3. Grignard'i reaktiivi ning alküülmetüüldiklorosilaani vahelise reaktsiooni kiiruskonstantide korrelatsioon steeriliste konstantidega $E_s(\text{Si})$. a- fenüülmagneesiumkloriid, b- etüülmagneesiumkloriid.

4.7. Asendajate polaarsed efektid

Antud reaktsiooni seeriates tundlikus asendajate steeriliste mõju suhtes on sedavõrd väike, et seda võib lugeda konstantseks suuruseks ($E_s(S_i) = \text{const}$). Kuid reaktsioonide kiirusele avaldab mõju polaarne efekt. Kuna asendatud benseeni tuumas võivad esineda induktsiooni ning resonantsi efekt, siis tuleb seda arvestada.

Selleks töötlesime vastavaid asendatud fenüülrühmadega ühendite kineetilisi andmeid modifitseeritud Yukawa-Tsuno võrrandiga (võrrand (3)), mis eraldab üksteisest polaarsed efektid [14]:

$$\log k = \log k_o + \sigma^o \rho^o + \sigma_R \rho_R \quad (3)$$

k - uuritava reaktsiooni kiiruskonstant

k_o - standardreaktsiooni kiiruskonstant

$\sigma^o \rho^o$ - induktsiooni liige

$\sigma_R \rho_R$ - resonantsi liige

mis eraldab üksteisest induktsiooni ning resonantsi mõju. σ_R saadakse võrrandist:

$$\sigma_R = \sigma^+ - \sigma^o$$

σ^+ -tähistab Browni asendus konstanti

σ^o –on asendatud (asendis, kus resonantsefekt puudub) fenüüli induktsiooni konstant.

Järgnevalt sai uuritud kuivõrd resonants võib uuritavale reaktsioonile mõju avaldada. Kasutades saadud konstantide logaritmilisi ja σ^o ning σ_R tabeliväärtusi, teostasime kaheparameetrilise lineaarse korrelatsiooni.

Tabel 7. Kaheparameetrilise korrelatsiooni lähteandmed.

R silaanis RMeSiCl ₂	k	log k	σ^o	σ_R	σ_+
Ph	4,25	-1,59346	0	0	
3-MeOPh	6,00	-1,4437	0,06	0	
4-MeOPh	3,11	-1,72816	-0,16	-0,604	-0,764
4-MePh	3,33	-1,69897	-0,15	0,451	0,301
3-ClPh	13,5	-1,09151	0,37	0	
4-ClPh	11,3	-1,16749	0,27	-0,156	0,114

Tabel 8. Kaheparameetrilise korrelatsiooni regressioonianalüüs.

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,992486
R Square	0,985028
Adjusted R Square	0,975046
Standard Error	0,042868
Observations	6

ANOVA		
	<i>df</i>	<i>SS</i>
Regression	2	0,362698
Residual	3	0,005513
Total	5	0,368211

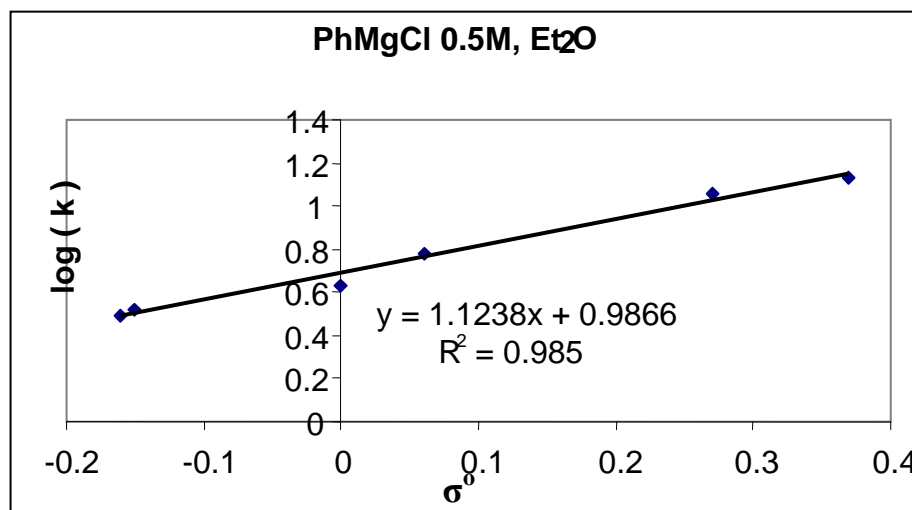
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>
Intercept	-1,53427	0,018661
X Variable 1	1,239203	0,088229
X Variable 2	0,003178	0,056462

Tabel 9. Kaheparameetrilise korrelatsiooni tulemused.

Logk ₀	-1,53 ± 0,02
ρ^o	1,24 ± 0,09
ρ_R	0,003 ± 0,06

$\rho_R = 0,003 \pm 0,06$ väärtus on palju väiksem, kui standardne viga. See on kõige lihtsam tunnus, et see liige ei ole statistiliselt oluline ja tuleb ära jätta.

Arvestades, et resonants ei avalda mõju ($\rho_R = 0$), korreleerime kiiruskonstantid induktsioonikonstantide väärtustega.



Joonis 3. Asendatud fenüülide induktsioonikonstantide σ° korrelatsioon kiiruskonstantide logaritmilist väärtustega. Sirge tõus graafikul on ρ° –arvväärtus

Lineaarne sõltuvus graafikul näitab, et on tegemist ainult induktsiooniefektiga. Statistilise analüüsi teel saadud $\rho^\circ = 1,12 \pm 0,1$ näitab, et ainult induktsiooniefekt avaldab mõju antud reaktsioonide kiiruskonstantidele.

Saadud tulemused on kinnitatud andmetega (tabel 10) kirjandusest, mis kinnitavad, et ränitsentri juures nukleofiilsetes asendusreaktsioonides resonantsi mõju ei ole oluline.

Tabel 10. Kirjandusest saadud ränitsentri juures nukleofiilsete asendusreaktsioonide korrelatsiooniandmed.

Reaktsioon, Solvent	Induktsiooni efekt			Steeriline efekt		
	n ^a	ρ°	R ^b	n ^a	δ	R ^b
I. RMe ₂ SiCl+Me ₃ SiOLi, Et ₂ O [25]	3	0,73±0,02	0,999	7	1,59±0,29	0,924
II. RMe ₂ SiCl+PhMe ₂ SiOLi, Et ₂ O [25]	5	0,74±0,09	0,976	6	1,31±0,16	0,971
III. RMe ₂ SiCl+Me ₂ CHOLi, Et ₂ O [25]	3	1,11±0,08	0,997	7	1,62±0,11	0,988
IV. RMe ₂ SiCl+H ₂ O, dioks [26]	3	1,20±0,11	0,996	8	2,30±0,11	0,993
V. RSiCl ₃ +tBuOLi, Et ₂ O [27]	5	1,02±0,08	0,990	7	1,61±0,09	0,992
VI. RSiCl ₃ atsetolüüs, Ac ₂ O [28]	6	1,85±0,16	0,989	6	1,59±0,19	0,973
VII. RMe ₂ SiCl+tBuOLi, Et ₂ O [27]	5	0,83±0,08	0,987	-	-	-
VIII. RMe ₂ SiH happeline solvolüüs[29]	3	0,35±0,04	0,994	-	-	-
IX. RMe ₂ SiH aluseline solvolüüs [24]	6	2,41±0,06	0,999	-	-	-
X. RMeSiCl ₂ +PhMgCl, Et ₂ O ^c	6	1,12±0,10	0,985	4	0,64±0,11	0,970

^a Korrelatsioonis kasutatud ühendite arv.

^b Korrelatsioonikoefitsient.

^c Meie tööst

4.8. Tulemuste arutelu

Saadud tulemuste põhjal võime järeldada, et asendatud fenüülrühm, mis otseselt räni tsentriga seotud, ei avalda olulist resonantsi efekti räniorgaanilise ühendi reaktsioonivõimele. Sel ajal kui traditsioonilises orgaanilises keemias on induktsiooni ning resonantsefekti kvantitatiivse eraldamise meetodid ammu olemas [12,18], räniühendite korral d-orbitaalide osalemine nende struktuuris on olnud kauakestvate vaidluste teemaks [19-21]. S_{N2} (Si) reaktsiooni ning pentakoordinaativsete räni intermediaatide või siirdeolekute teoreetilised uuringud näitavad, et d-orbitaalid ei osale kuigi oluliselt selliste ühendite sidemete moodustamises [20,21]. Streitwieser jt leidsid, [22] et sidemed räni ning H, C, O ja F vahel on tugevasti polariseeritud olulise laengu ülekandega. Selle tulemusena Si-O ja Si-F sidemete korral domineerivad ioonsed interaktsioonid ja Si-H ning Si-C sidemetel on oluline ioonne iseloom. Seepärast peaks resonantsiline interaktsioon, mis eeldab p- ja/või d-orbitaalide kattumist, olema oluliselt takistatud.

Alküüldiklorosilaanide ning fenüülmagneesiumkloriidi vahelised reaktsioonid lähevad kiiremini etüülmagneesiumkloriidiga võrreldes. Antud tingimustes väiksemate steeriliste nõudmistega etüülmagneesiumkloriid reageeris aeglasemalt, kui fenüülmagneesiumkloriid. Steerilise efekti tundlikkusfaktori väärtused on vastavalt $0,69 \pm 0,11$ ja $1,81 \pm 0,18$, vastavate regressioonikoefitsientidega 0,970 ning 0,985. Silaanide polaarsed asendajad kiirendavad mõlemat reaktsiooni.

Kuigi võib ette kirjutada selliseid siirdeoleku konformatsioone, mis on energeetiliselt soodsad planaarse fenüülrühma jaoks, sedavõrd suurt tundlikkuse erinevust vaevalt saab seletada ainult etüül- ja fenüülrühma struktuurierinevustega. Esialgelt me pigem kaldume ühendama fenüülmagneesiumkloriidi reaktsiooni erakordselt struktuurset tundlikkust selle reaktsiooni varase siirdeolekuga. Selle olekus oleks kooskõlas selle reagendi suurema nukleofiilsusega ega oleks ka vastuolus märkimisväärse laengu moodustumisega siirdeolekus, mis ilmneb polaarsete rühmade tugevatest asendusfunktsioonidest. Väikese arvulised Grignard'i reaktsioonidest leitud tundlikkusparameetrid langevad olemasolevate räniorgaaniliste reaktsioonide ρ -parameetrite väärtuste vahemikku [11].

5.KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli uurida kvantitatiivsetes aspektides nukleofiilseid asendusreaktsioone ränitsentri juures. Töö käigus sünteesiti rida arüül- ja alküülasendatud diklorosilaane. Silaanide ja fenüülmagneesiumkloriidi vaheliste reaktsioonide kineetikat oli uuriti pseudomonomolekulaasetes tingimustes. Esimest järku kiiruskonstandid korreleeriti vastavate asendajate polaarsete ja steeriliste konstantidega. Käesolev uurimustöö kinnitas hüpoteesi, et polaarsete asendajaga fenüülrühm ei avalda resonantsi efekti räniorgaanilise ühendi reaktsioonivõimele.

PhMgCl reageerib sellistes tingimustes võrreldes EtMgCl-ga kiiremini tänu tugevamale nukleofiilsusele. EtMgCl reaktsioonid on rohkem mõjutatud alküülasendajate steerilistest efektidest ränitsentri juures võrreldes PhMgCl reaktsioonidega. Polaarsed asendajad kiirendavad mõlemat reaktsiooni. Statistilise analüüsi teel saadud tulemused kinnitavad olemasolevat hüpoteesi: (i) räniorgaanilistes ühendites alküülasendajad annavad oma osa reaktsioonivõimest ainult steerilise efektiga, ning (ii) räniorgaanilistes ühendites steerilised efektid on aditiivsed.

6. SUMMARY

The quantitative aspects of the nucleophilic substitution at silicone center were investigated in present work. A number of aryl- and alkyl substituted dichlorosilanes were prepared for kinetic investigations. Reaction kinetics were investigated under pseudo-first-order conditions. The obtained rate constants were correlated with polar and steric constants of substituents. It was confirmed that the resonance effect of a substituted phenyl group on the reactivity at the silicon center is insignificant.

Phenylmagnesium chloride reacts faster under these conditions, in line with its nucleophilicity superior to ethylmagnesium chloride. A noticeable rate accelerating effect of polar substituents in silanes is also obvious. Results of our analysis corroborated former suppositions that alkyl substituents contribute to the reactivity of silicon compounds exclusively with their steric effects, and that steric effects in silicon compounds are additive.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] B. Arkles, in: G.S. Silverman, P.E. Rakita (Eds.), Handbook of Grignard Reagents, Marcel Dekker, New York, 1996 (Chapter 32).
- [2] A.F. Reid, C.J. Wilkins, J. Chem. Soc. (1955) 4029.
- [3] R.J.P. Corriu, B. Henner, J. Organomet. Chem. 102 (1975) 407.
- [4] A. Tuulmets, M. Hõrak, T. Kõopere, J. Ruotsi, Org. React. (USSR) 19 (1982) 102.
A. Tuulmets, M. Hõrak, T. Kõopere, J. Ruotsi, Chem. Abstr. 99 (1983) 53836.
- [5] M. Sassian, D. Panov, A. Tuulmets, Appl. Organomet. Chem. 16(2002) 525.
- [6] A. Tuulmets, D. Panov, M. Sassian, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 3943.
- [7] A. Tuulmets, B.T. Nguyen, D. Panov, M. Sassian, J. Järv, J. Org. Chem. 68 (2003) 9933.
- [8] A. Tuulmets, B.T. Nguyen, D. Panov, J. Org. Chem. 69 (2004) 5071.
- [9] D. Panov, A. Tuulmets, B.T. Nguyen, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 4076.
- [10] D. Panov, A. Ploom, A. Tuulmets, Phosphorus, Sulfur, and Silicon 181 (2006) 2807.
- [11] A. Ploom, D. Panov, A. Tuulmets, ARKIVOC (2006) № 5, 37.
- [12] J. Shorter, Correlation Analysis in Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [13] A. Talvik, Orgaaniline Keemia, (TÜ Kirjastus, 1996).
- [14] V. A. Palm, Fundamental of the Quantitative Theory of Organic Reactions (Khimiya, Leningrad, 1967).
- [15] B.J. Wakefield, Organomagnesium Methods in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 1995.
- [16] D. Panov, Osaliselt solvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidi lahused toluueenis. *Diplomitöö, Tartu Ülikool*, Tartu, 1994
- [17] F.K. Cartledge, Organometallics 2 (1983) 425.
- [18] R.E. Taft Jr., in: M. Newman (Ed.), Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1956 (Chapter 13).

- [19] V.P. Mileshevich, N.F. Novikova, *Usp. Khim.* 50 (1981) 85.
- [20] J.Y. Corey, In: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989 (Chapter 1).
- [21] Y. Apeloig, M. Karni, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, Wiley, New York, 1998 (Chapter 1).
- [22] S. Gronert, R. Glaser, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3111

Lisa.

Article title: Quantitative substituent effects in the Grignard reaction with silanes

Reference: JOM14902 Journal title: Journal of Organometallic Chemistry

Corresponding author: Dr. Ants Tuulmets First author: Dr. Oleg Golubev

Received at Editorial Office: 2-APR-2007

Article revised: 23-APR-2007

Article accepted for publication: 7-MAY-2007

Accepted manuscript: Available online

We are pleased to inform you that a PDF file of your accepted manuscript is now available online via the following DOI link:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.05.009>

Quantitative substituent effects in the Grignard reaction with silanes

Oleg Golubev, Dmitri Panov, Anu Ploom, Ants Tuulmets¹, Binh T. Nguyen²

*Institute of Organic and Bioorganic Chemistry, University of Tartu, Tartu 51014,
Estonia*

Abstract

Kinetics of reactions of ethyl- and phenylmagnesium chlorides with chlorosilanes, RMeSiCl₂, were investigated in diethyl ether under pseudo-first order conditions with a great excess of the Grignard reagent. Rate constants for alkyl substituted silanes correlate well with E_s(Si) steric parameters. A good linear correlation of rate data for substituted phenyl derivatives with σ° inductive constants together with correlations of literature data rule out the resonance effect of substituents at least in nucleophilic displacement reactions at the silicon center. An attempt to calculate the steric constants for polar substituents was made. It appeared that the inductive constants σ^* derived from the carbon chemistry are not applicable to the silicon chemistry. New scales of parameters for description of polar and steric effects in the organosilicon chemistry need to be created.

Keywords: Correlation analysis; Grignard reaction; Kinetics; Silanes; Substituent effects

1. Introduction

¹ Corresponding author. E-mail addresses: dmitri.panov@ut.ee (D.Panov) ants.tuulmets@ut.ee (A.Tuulmets)

² Present address: Dow Corning Corporation, Midland, MI 48686-0995, USA.

Grignard chemistry is a versatile method for the production of organosilanes [1]. However, quantitative aspects of the reaction have been little investigated. A small number of kinetic studies of the Grignard reaction with silanes have been published [2-10] and no attempts to ascertain the structure-reactivity relationships for the reaction were made until our recent work [10].

We have launched an investigation into quantitative aspects of the reactivity in the Grignard reaction with silanes [6-10]. The main attention is focused on the structure-reactivity relationships for the reaction. In parallel to this we set out to revise the current approach to reactivity problems of organosilicon compounds [11]. We confine ourselves to nucleophilic substitutions at silicon. This is an area of both commercial and academic interest. The commercial interest lies largely in the hydrolysis reactions of silicon compounds to produce silicones but not less in the reactions for production of a wide range of monomeric organosilicon compounds.

The Grignard reaction with silanes is a particular instance of nucleophilic displacements at the silicon center since a Grignard reagent is one of the strongest nucleophiles applicable in common coupling reactions. In our recent work [10] the reaction between methylvinylchlorosilane and a series of alkylmagnesium chlorides proved to be a good test of applicability for steric constants $E_s(\text{Si})$ of alkyl substituents [11], further allowing calculation of missing constants.

In this work we exploit the Grignard reaction with chlorosilanes for testing the significance of the resonance effect of substituents, and the applicability of polar substituent constants σ^* derived from reactions at carbon centers [12,13]. Available literature data for nucleophilic displacement reactions at the silicon center will be involved in the discussion.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial reagents were carefully purified. Reagent grade magnesium shavings 99.8% Mg were purchased from Fluka. The reagents and solutions were operated under dry argon, and transferred by use of cannulas or syringes.

Methyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane, methylphenyl-, and methylvinyl-dichloro-silanes were donated by Dow Corning Corp. Methylchloromethyldichlorosilane was purchased from Aldrich. Methylethyl-, methyl-*n*-butyl-, methylisobutyl-, methyl-*sec*-butyl-, and methylisopropyldichlorosilanes were prepared from corresponding alkylmagnesium chlorides and methyltrichlorosilane. Methyl-4-methoxy-, methyl-3-methoxy-, methyl-4-chloro-, methyl-3-chloro-, and methyl-4-methylphenyldichlorosilanes were synthesized from corresponding substituted phenylmagnesium bromides and methyltrichlorosilane.

Alkylmagnesium chlorides and substituted phenylmagnesium bromides were prepared in diethyl ether by conventional methods [14] from corresponding commercial halides. Chlorobenzene does not react with magnesium even in boiling diethyl ether, therefore ethereal solutions of phenylmagnesium chloride were prepared according to Gilman and Brown [15] in an autoclave at 130 °C.

2.2. Kinetic measurements

Kinetic experiments were carried out in a 100 ml two-necked flask equipped with a thermostat, sealed with septa, capped with an inert gas balloon, and equipped with a magnetic stirrer and a thermometer. A 0.5 M solution of the Grignard reagent (usually 50 mL) was transferred into the flask and when the temperature of system was equilibrated at 20 °C a calculated amount of the silane (providing a 15 to 20-fold molar excess of the Grignard reagent) was added.

At appropriate time points 1 mL aliquots were taken through a septum with a syringe and quenched with a cool dry ethanol/pyridine mixture. The solution was analyzed for the alkoxysilanes formed in quenching, using a Varian 3700 gas chromatograph with a flame ionization detector.

The first-order rate constants were calculated using the peak areas for the initial and product silanes corrected for the difference in sensitivity of the flame detector. The reaction was usually monitored during the first or two half-lives. The coupling followed excellent first order kinetics. Virtually only primary products were detected by the end of the monitoring time. Experiments were carried out in duplicate or triplicate, the rate constants were reproducible within an accuracy of $\pm 5\%$ or better.

The fast reactions were investigated in a thermostatic flask equipped with a stirrer and a thermistor. The thermistor was connected through a bridge circuit to a PC. A 15 mL sample of the Grignard reagent was transferred into the flask and when the system was equilibrated at 20 °C a calculated amount of the silane (about 0.05 mL, providing about 20-fold excess of the Grignard reagent) was injected into the flask. The temperature change of the reaction solution was recorded as a plot of temperature vs time. Use of a differential method for calculation of rate constants [8] eliminated the minor contribution of heat exchange with the reaction vessel. The measurements were

carried out in duplicate or triplicate the rate constants being reproducible within an accuracy better than $\pm 5\%$.

3. Results and discussion

3.1. Rate constants

Kinetics of reactions of ethyl- and phenylmagnesium chlorides with chlorosilanes were investigated under pseudo-first order conditions with a great excess of Grignard reagent. The rate measurements were carried out with 0.5 M solutions of Grignard reagents in diethyl ether at 20 °C. The first order rate constants are collected in Table 1.

Phenylmagnesium chloride reacts faster under these conditions, in line with its nucleophilicity superior to ethylmagnesium chloride. A noticeable rate accelerating effect of polar substituents in silanes is also obvious. Steric effects of alkyl substituents will be discussed in the next section.

Table 1
First order rate constants for Grignard reactions with chlorosilanes, and corresponding substituent constants

R in RMeSiCl ₂	$k \times 10^4, s^{-1}$		$E_s(\text{Si})^a$	σ^o [13]	σ^* [13] ^b
	EtMgCl	PhMgCl			
Me	2.00	10.33	0	-	0
Et	-	7.58	-0.149	-	0
<i>n</i> Bu	0.618	-	-0.225	-	0
<i>i</i> Bu	0.467	5.72	-0.405	-	0
<i>i</i> Pr	0.157	4.17	-0.556	-	0
<i>s</i> Bu	0.123	-	-0.67	-	0
Vi	8.83 ^c	7.00 ^c	-	-	0.40
ClCH ₂	18.3 ^c	41.7 ^c	-	-	1.05
Cl	-	61.6 ^c	-	-	2.9
Ph	4.50	4.25	-	0	0.60

4-MePh	-	3.40	-	-0.15	-
4-MeOPh	-	3.50	-	-0.16	-
3-MeOPh	-	6.00	-	0.06	-
4-ClPh	-	11.3	-	0.27	-
3-ClPh	-	13.5	-	0.37	0

^a Steric constants by Cartledge [11,16].

^b The σ^* -values for alkyl groups are taken to be zero [11,17,18].

^c Thermographic method (See Experimental).

3.2. Steric effects of alkyl substituents

In our previous paper [11] available quantitative literature data concerning the reactivity of organosilicon compounds were collected and the rate data for compounds with alkyl substituents were subjected to a correlation analysis. Four sets of steric constants for alkyl substituents of silicon compounds were considered. Some missing values were calculated and several corrections were made. It appeared that the improved sets of parameters were practically equivalent. Chronologically, the first among them was the $E_s(\text{Si})$ scale by Cartledge [16] and subsequently we use this scale of parameters. Results of our analysis corroborated former suppositions that alkyl substituents contribute to the reactivity of silicon compounds exclusively with their steric effects, and that steric effects in silicon compounds are additive. The kinetic data of this work (Table 1) were allowed to a correlation analysis with the reduced Taft equation matched for silicon compounds (Eq. (1))

$$\log k = \log k_o + \delta E_S(\text{Si}), \quad (1)$$

where δ is the susceptibility factor for steric effects.

From Fig. 1 it can be seen that rate constants for reactions of ethylmagnesium and phenylmagnesium chlorides with alkyl substituted chlorosilanes correlate well with $E_s(\text{Si})$ parameters. The regression coefficients are 1.81 ± 0.18 and 0.64 ± 0.11 respectively with corresponding correlation coefficients 0.985 and 0.970. So far only one reaction series can be brought for comparison, viz. the reaction between alkylmagnesium chlorides and methylvinylchlorosilane [10] with $\delta = 1.04 \pm 0.03$ ($R = 0.998$).

The observed large dissimilarity of steric requirements between the reaction series of present work is somewhat unexpected. Although conformations of a transition state sterically favorable for the planar phenyl moiety may be conceivable, such a great difference hardly can be explained merely by structural diversities between ethyl and phenyl groups. Provisionally, we tend to assign the extremely small steric effect in the reaction with phenylmagnesium chloride to a rather early transition state of the reaction. This assumption is consistent with the considerable nucleophilicity of the reagent and does not contradict a remarkable charge development in the transition state manifested by strong substituent effects of polar groups (cf. the data in Table 1). As a whole, these few susceptibility parameters found from Grignard reactions fit the range of available δ values for the reactions of organosilicon compounds [11].

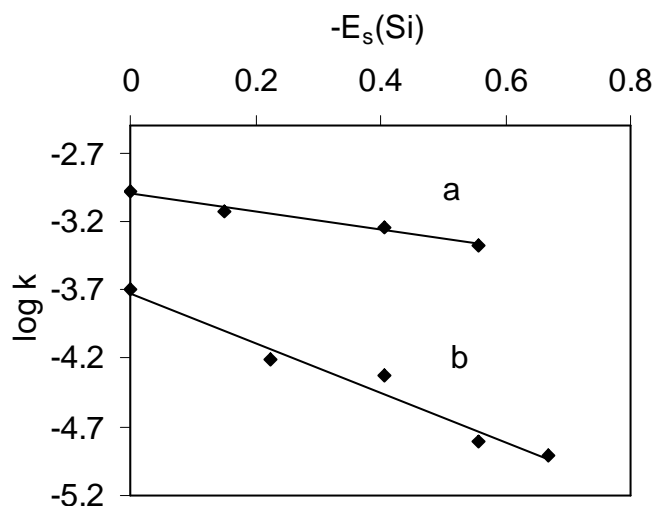


Fig. 1. Correlation of rate data for the reactions between Grignard reagents and alkylmethylchlorosilanes with steric constants $E_s(\text{Si})$. a- phenylmagnesium chloride, b- ethylmagnesium chloride.

3.3. The resonance effect of substituents

To correlate structural effects with chemical or physical properties it is necessary to differentiate between steric and electronic (polar) effects in relation to a property. According to current principles [19] the polar effect can be decomposed into inductive and resonance components.

While in traditional organic chemistry this issue has a long history and protocols for quantitative separation of the effects are available [12,13], the participation of d-orbitals in the structure formation of silicon compounds has been a subject of continuing debates [20-22]. Theoretical studies of the $S_N2(\text{Si})$ reaction and pentacoordinate silicon intermediates or transition states show that d-orbitals are unlikely to have any significant involvement in the bonding in such species [21,22]. Streitwieser et al. [23] found that bonds between Si and H, C, O, and F are extensively polarized with significant charge transfer. As a result Si-O and Si-F bonds are dominated by ionic interactions, and Si-H

and Si-C bonds have an important ionic character. Thus a resonance interaction requiring an overlap of p- and/or d-orbitals should be considerably hindered. As an unambiguous experimental test of the theoretical considerations, correlation of kinetic data for substituted phenylsilanes with σ° constants was implicated by Chvalovský et al. [24]. By definition [13] the σ° constants measure the inductive effect of substituted phenyl groups at the reaction center. A linear correlation with σ° constants thus rules out the conjugation of substituents with the reaction center.

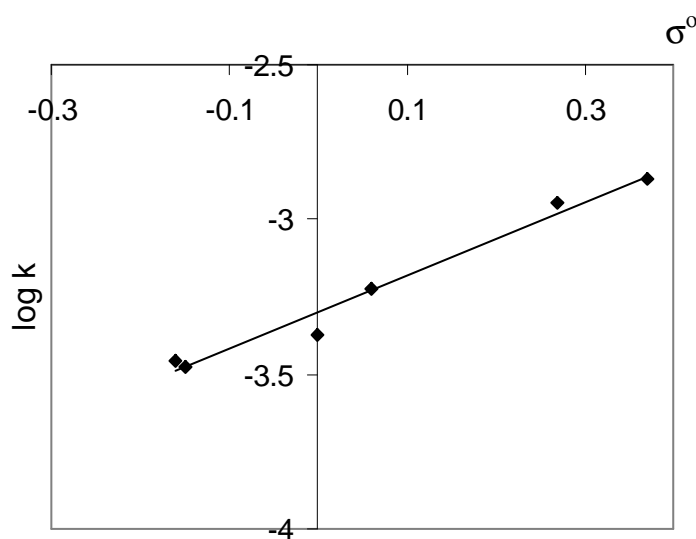


Fig. 2. Correlation of rate data for the reaction between phenylmagnesium chloride and methylphenyldichlorosilanes substituted in phenyl group with inductive σ° constants.

In Fig. 2. the correlation of rate data for the reaction between phenylmagnesium chloride and substituted methylphenyldichlorosilanes (from Table 1) with σ° constants is shown. The regression coefficient $\rho^\circ = 1.12 \pm 0.10$ ($R = 0.985$) was found. The good linear correlation indicates that the resonance effect of substituents is insignificant in the reaction if present at all.

While pertinence of this result for assessment of the contribution of resonance effect can be questioned because of possible early transition state of the reaction (See previous

section), correlation data for a variety of reactions in Table 2 provide a good evidence of insignificance of the resonance effect at least in nucleophilic displacement reactions at the silicon center.

Table 2
Correlation data for nucleophilic displacement reactions at the silicon center

Reaction, Solvent	Induction effect			Steric effect		
	n ^a	ρ ^o	R ^b	n ^a	δ	R ^b
I. RMe ₂ SiCl+Me ₃ SiOLi, Et ₂ O [25]	3	0.73±0.02	0.999	7	1.59±0.29	0.924
II. RMe ₂ SiCl+PhMe ₂ SiOLi, Et ₂ O [25]	5	0.74±0.09	0.976	6	1.31±0.16	0.971
III. RMe ₂ SiCl+Me ₂ CHOLi, Et ₂ O [25]	3	1.11±0.08	0.997	7	1.62±0.11	0.988
IV. RMe ₂ SiCl+H ₂ O, diox [26]	3	1.20±0.11	0.996	8	2.30±0.11	0.993
V. RSiCl ₃ +tBuOLi, Et ₂ O [27]	5	1.02±0.08	0.990	7	1.61±0.09	0.992
VI. RSiCl ₃ acetolysis, Ac ₂ O [28]	6	1.85±0.16	0.989	6	1.59±0.19	0.973
VII. RMe ₂ SiCl+tBuOLi, Et ₂ O [27]	5	0.83±0.08	0.987	-	-	-
VIII. RMe ₂ SiH acidic solvolysis [29]	3	0.35±0.04	0.994	-	-	-
IX. RMe ₂ SiH alkaline solvolysis [24]	6	2.41±0.06	0.999	-	-	-
X. RMeSiCl ₂ +PhMgCl, Et ₂ O ^c	6	1.12±0.10	0.985	4	0.64±0.11	0.970

^a Number of compounds in the correlation.

^b Correlation coefficient.

^c This work.

3.4. Calculation of steric constants for polar substituents

Effects of aliphatic substituents on the reactivity of organosilicon compounds have been described with the Taft equation (Eq. (2)) [20,30], where the two last terms express the independent contributions from inductive and steric effects respectively [12,13].

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (2)$$

The substituent constants in Eq. 2 have been defined in organic reactions. At present it is understood that the steric parameters derived from reactions of organic carbonyl

compounds are not suitable for description of steric effects in reactions taking place at Si atoms [10,11,16,25]. For alkyl substituents appropriate scales of parameters, e. g. that of $E_s(\text{Si})$ constants, have been developed [11,16]. However, the scales of steric constants still need to be expanded to cover also polar substituents.

If one accepts the σ^* constants by Taft [12,13] for polar substituents, and the σ° constants for substituted phenyl groups (See previous section), a simple procedure can be envisaged. Within a reaction series susceptibility to the steric effect can be determined from a variety of alkyl substituents. A correlation for substituted phenyl groups with σ° constants will give ρ° parameter which can be applied for ρ^* in Eq. 2 provided σ^* values for phenyl substituents are calculated as

$$\sigma^*(XC_6H_4-) = \sigma^\circ(XC_6H_4-) + \sigma^*(C_6H_5-).$$

Then, according to Eq. 2, novel steric substituent constants can be calculated from Eq. 3.

$$E_s(Si) = \frac{\log k - \log k_0 - \rho^* \sigma^*}{\delta} \quad (3)$$

In Table 3 results of the calculations are collected. The values obtained for $E_s(\text{Si})$ parameters are unreasonable to senseless. If one does not discard promptly the calculation procedure, one can surmise the incompatibility of Taft's induction constants derived from carbon chemistry with polar effects in silicon compounds. Indeed, a serious doubt has been cast on the σ^* values for phenyl and vinyl groups [24,31]. The authors

have estimated for phenyl group $\sigma^* = 0.06$ from the bromination reaction of organosilicon hydrides instead of $\sigma^* = 0.60$ for carbon compounds, and suggest that the inductive effect of vinyl group is comparable to or less than that of phenyl group.

Table 3
Calculated steric constants $E_s(\text{Si})$ for polar substituents. Numeration of reaction series as in Table 2

Substituent	I	II	III	IV	V	VI	X
Ph	-0.301	-0.356	-0.557	-0.683	-0.952	-1.45	-1.46
X-C ₆ H ₄ - ^a	-0.322	-0.368	-0.542	-0.658	-0.967	-1.39	-1.29
ClCH ₂ -	0.038	-0.028	-0.288	-0.313	-0.394	-	-0.64
Cl ₂ CH-	0.023	-0.003	-	-0.623	-0.724	-	-
BrCH ₂ -	-0.031	-0.105	-0.205	-	-	-	-
PhCH ₂ -	-0.538	-0.750	-0.489	-0.356	-0.293	-	-

^a Average value for substituted phenyl groups.

Table 4
Steric constants $E_s(\text{Si})$ calculated using different σ^* values

Reaction series	$\sigma^* =$	Phenyl group			Chloromethyl group	
		0.60	0.06	0.00	1.05	0.65
III		-0.56	-0.19	-0.15	-0.29	-0.014
IV		-0.68	-0.40	-0.37	-0.31	-0.10
V		-0.95	-0.61	-0.57	-0.39	-0.14
VI		-1.45	-0.82	-0.75	-	-
X		-1.46	-0.43	-0.32	-0.64	-0.061

Some steric constants $E_s(\text{Si})$ calculated using different σ^* values are presented in Table 4. Reactions IV, V, and X seem to be the most compatible with each other issuing comparable and seemingly reasonable $E_s(\text{Si})$ values at $\sigma^* \leq 0.06$. For chloromethyl group $\sigma^* = 0.65$ was estimated iteratively assuming that steric requirements of the group should not much differ from those of ethyl group. Similarly, from reaction X the tabulated value $\sigma^* = 0.40$ for vinyl group leads to an evidently overvalued $E_s(\text{Si}) = -0.68$ while σ^* value 0.06 suggested in the literature [24,31] gives a $E_s(\text{Si})$ value -0.09 which is sufficiently concordant with imaginable dimensions of the vinyl group.

As an inevitable inference from the reasonings above we must admit that the scale of σ^* inductive constants by Taft cannot be applied to silicon chemistry. However, the situation seems to be even more complicated. Examination of Table 3 suggests a conclusion that the data cannot be described by means of a two-parameter equation like Eq. 2. Apparently one more variable needs to be involved to unravel the structure-reactivity relationships in this particular field. An additional evidence of this can be the total failure of correlation of the data for reaction of ethylmagnesium chloride (Table 1) with novel $E_s(\text{Si})$ and σ^* values estimated above as well as with the tabulated values.

It cannot be excluded that our observations may be related to the complex character of the inductive effect discovered only recently [32,33]. The principle is that a simple inductive effect can be observed only on the interaction with a charged group. When both interacting groups are less polar, the effect must be expressed by two terms. The second term is small, it depends only on the first atom of the substituent and decreases with the distance more steeply. Its physical meaning is still unclear. Note that the novel conception of the inductive effect stems from the carbon chemistry. If applicable to the silicon chemistry, the proportions between the components of the effect need not remain the same.

Despite scarce kinetic data for organosilicon reactions, we hope to be able to cast light on these challenging problems through an extensive statistical treatment of all available data.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Dow Corning Corporation (Midland, USA) and the Estonian Science Foundation (Grant No. 6512).

References

- [1] B. Arkles, in: G.S. Silverman, P.E. Rakita (Eds.), *Handbook of Grignard Reagents*, Marcel Dekker, New York, 1996 (Chapter 32).
- [2] A.F. Reid, C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* (1955) 4029.
- [3] R.J.P. Corriu, B. Henner, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) 407.
- [4] A. Tuulmets, M. Hõrak, T. Kõopere, *J. Ruotsi, Org. React. (USSR)* 19 (1982) 102.
A. Tuulmets, M. Hõrak, T. Kõopere, *J. Ruotsi, Chem. Abstr.* 99 (1983) 53836.
- [5] M. Sassian, D. Panov, A. Tuulmets, *Appl. Organomet. Chem.* 16(2002) 525.
- [6] A. Tuulmets, D. Panov, M. Sassian, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 3943.
- [7] A. Tuulmets, B.T. Nguyen, D. Panov, M. Sassian, J. Järv, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 9933.
- [8] A. Tuulmets, B.T. Nguyen, D. Panov, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 5071.
- [9] D. Panov, A. Tuulmets, B.T. Nguyen, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4076.
- [10] D. Panov, A. Ploom, A. Tuulmets, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 181 (2006) 2807.
- [11] A. Ploom, D. Panov, A. Tuulmets, *ARKIVOC* (2006) № 5, 37.
- [12] R.E. Taft Jr., in: M. Newman (Ed.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956 (Chapter 13).
- [13] J. Shorter, *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [14] B.J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1995.
- [15] H. Gilman, R.E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 3330.
- [16] F.K. Cartledge, *Organometallics* 2 (1983) 425.
- [17] M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3691.

- [18] D.F. DeTar, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5166.
- [19] C.K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [20] V.P. Mileshkevich, N.F. Novikova, *Usp. Khim.* 50 (1981) 85.
- [21] J.Y. Corey, In: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989 (Chapter 1).
- [22] Y. Apeloig, M. Karni, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, Wiley, New York, 1998 (Chapter 1).
- [23] S. Gronert, R. Glaser, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3111.
- [24] J. Hetflejš, F. Mareš, V. Chvalovský, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 30 (1965) 1643.
- [25] K. Käppler, U. Scheim, K. Rühlmann, A. Porzel, *J. Organomet. Chem.* 441 (1992) 15.
- [26] N. Shimizu, N. Takesuke, A. Yamamoto, T. Tsutsumi, S. Yasuhara, Y. Tsuno, *Chem. Lett.* (1992) 1263.
- [27] K. Käppler, U. Scheim, K. Rühlmann, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 106 (1995) 203.
- [28] K. Käppler, A. Porzel, U. Scheim, K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* 402 (1991) 155.
- [29] J.E. Baines, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* (1956) 1436.
- [30] L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [31] J. Hetflejš, F. Mareš, V. Chvalovský, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 37 (1972) 1713.
- [32] O. Exner, S. Böhm, *J. Phys. Org.Chem.* 17 (2004) 124.
- [33] O. Exner, S. Böhm, *J. Phys. Org.Chem.* 19 (2006) 393.