

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemia teaduskond
Orgaanilise- ja Bioorgaanilise Keemia Instituut

ANU PLOOM

**Kiirus- ja tasakaalukonstantide lahutamine
Grignardi reaktsioonis alkoksüsilaanidega
ja ketoonidega.**

Magistritöö
Orgaanilise keemia erialal

Juhendajad: Prof. Jaak Järv
Prof.-emer. Ants Tuulmets

Tartu 2005

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Grignardi reaktiivide koostis ja struktuur	4
3. Grignardi reaktiivid süsivesinike keskkonnas	5
4. Grignardi reaktiivi reaktsioonid silaanidega.....	7
5. Grignardi reaktiivi reaktsioonid ketoonidega	9
6. Eksperimentaalne osa.....	11
6.1 Kasutatud reaktiivid ja nende puhastamine	11
6.2 Monosolvateeritud Grignardi reaktiivi valmistamine	11
6.3 Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine	12
6.4 Halogeniidiooni määramine argentomeetriliselt.....	13
6.5 Kineetilised mõõtmised	14
6.6 Kiiruskonstandi arvutamine	15
6.7 Eksperimendi tulemused.....	16
7. Uurimismeetodi olemus	19
8. Donoorsete solventide mõju tasakaalukonstandile	22
9. Steerilised mõjud kiirus-ja tasakaalukonstandile.....	24
10. Meetodi laiendamine ketoonide reaktsioonidele	26
11. Järeldused.....	29
12. Kokkuvõte.....	30
13. Summary	31
14. Kasutatud kirjandus	32

1. Sissejuhatus

Monomeersete silaanide suurim tarbija on silikoonitööstus. Praegu on räniorgaaniliste ühendite tootmine otseste meetoditega laialdasemalt kasutusel kui Grignardi meetodi abil. Siiski jääb viimane neist oluliseks paljude spetsiaalsete silaanide valmistamisel [1]. 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 [2]. Hiljuti on avaldatud ainult mõned kineetilised mõõtmised Grignardi reaktsiooni kohta [3-5]. Meie uurimisgrupis on algatatud ulatuslik Grignardi reaktiivi ja silaanide vaheliste reaktsioonide kineetiline uurimisprotsess, mis hõlmab steerika ja solvendi efekte [2, 6, 7]. Varasema uurimistöö [5] jätkamist motiveerisid esilekerkinud küsimused Grignardi tehnoloogias, kus hügroskoopsed ja kergesti süttivad eetrid asendati kõrgema keemistemperatuuriga süsivesinikega.

Etüüleetri asendamine tolueeniga kiirendab märgatavalt reaktsiooni alkoksü-silaanidega, samas kui sarnast efekti ei ole täheldatud reaktsioonis klorosilaanidega [2, 5, 6]. Tehti kindlaks, et Grignardi reagenti magneesiumtsentris toimub doonorsolvendi molekuli asendamine silaaniga, millele järgneb kompleksi muundumine saadusteks üle nelja-tsentrilise vaheoleku [2, 6]. Klorosilaanide puhul doonori molekuli asendamist reaktsioonitsentris ei toimu. Protsessi detailsemaks uurimiseks, eelkõige struktuuri ja reaktsioonivõime vaheliste seoste, samuti solvendi efektide kvantitatiivseks kirjeldamiseks, on vaja eraldi kiirus- ja tasakaalukonstante.

Ühes varasemas publikatsioonis [2] on kiirus- ja tasakaalukonstantide eraldi määramise meetodile vihjatud. Monosolvateeritud Grignardi reagent tolueeni keskkonnas on erakordselt aldis komplekseeruma silaaniga. Meetodi kasutamisel eeldati, et monosolvateeritud Grignardi reaktiivi olemus (struktuur, assotsiatsiooni aste jne.) jääb samaks laias kontsentratsioonide vahemikus. Sel juhul pseudo-esimest järku kiiruskonstandi sõltuvus monosolvateeritud Grignardi reagenti kontsentratsioonist võimaldab määrata tasakaalu- ja kiiruskonstante eraldi. Tasakaalu- ja kiiruskonstandi eraldi määramine annab võimaluse eraldi ning detailselt uurida nii Grignardi reaktiivi

struktuuri kui ka solvendi mõju komplekseerumistasakaalule ja reaktsioonile endale. Käesolevas töös näidatakse selle meetodi rakendatavust Grignardi reaktiivi ja alkoksüsilaanide vaheliste reaktsioonide uurimiseks (ptk 8, 9), samuti oli meie eesmärgiks laiendada antud meetodit ketoonidele (ptk 10). Peatükis 7 kirjeldatakse uurimustöö metoodikat.

Antud töös määrati pseudomonomolekulaarsed kiiruskonstandid tetraetoksüsilaani reaktsioonis dibutüüleetri, dietüüleetri või tetrahüdrofuraanis, mis solvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidiga tolueni keskkonnas. Mõõtmised viidi läbi ka isopropüülmagneesiumkloriidi, isopropüültrietsüsilaani ning diisopropüülketooniga. Arvutati reaktsioonide kiirus- ja tasakaalukonstandid (ptk 6) ning arutleti steerilisi efekte neis reaktsioonides (ptk 8-10).

2. Grignardi reaktiivide koostis ja struktuur

Grignardi reaktiivide koostis on määratud Schlenki tasakaaluga lahuses:



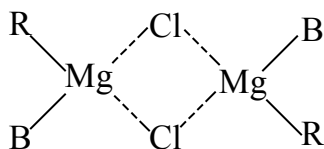
Tasakaal sõltub lisaks solvendile ka alküülrühmast (R), halogeniidist (X), kontsentratsioonist ning temperatuurist [8].

Etüüleetri (Et₂O) lahustes on osakesed valdavalt assotsieerunud: kui X = Br, I on osakesed madalatel kontsentratsioonidel monomeeridena ja kõrgematel kontsentratsioonidel lineaarsete polümeersete assotsiaatidena, kui X = Cl, F, siis kirjeldab reagenti struktuuri kõige paremini halogeensillastatud dimeer. Dimerisatsioon ja polümerisatsioon on soodustatud ka nõrgemate doonor-solventide või mittedonoorsete solventide nagu süsivesinikud korral. Tetrahüdrofuraanis (THF) on osakesed monomeersed laias kontsentratsioonide vahemikus [9]. Erinevused osakeste assotsiatsioonist Et₂O ja THF lahustes on tingitud eetrite suhtelistest Lewise aluselisustest. Solvent–metall side konkureerib halogeniid–metall sidemega. THF on tugevam solvateerija ning seetõttu on THF lahustes osakesed suures kontsentratsioonide vahemikus monomeersed [1]. Tavapärast ehk täielikult

solvateeritud Grignardi reaktiivi on hõlbus valmistada dietüüleetris ja teistes doonor-solventides.

3. Grignardi reaktiivid süsivesinike keskkonnas

Tööstuses on oluline kergesti süttivate solventide asendamine ohutumate, kõrge keemistemperatuuri ja mittehügrokoopsete süsivesinikega. Magneesiumorgaanilisi ühendeid on võimalik sünteesida ka süsivesinike keskkonnas doonorsolvendi lisandita. Solvateerimata magneesiumorgaaniliste ühendite süntees on piiratud alküül- ja arüülhalogeniididega. Enamus solvateerimata Grignardi reaktiivide puudusi (halb lahustuvus ning seetõttu raskused reaktiivi doseerimisel) saab kõrvaldada kasutades komplekseeriva solvendi, nt. eetrid ja tertsiaarsed amiinid, lisandit [10-12]. Neil tingimustel reageerivad magneesiumiga ladusalt ka sekundaarsed, tertsiaarsed ja bensüülhalogeniidid hea saagisega. Primaarseid, sekundaarseid ja tertsiaarseid alküülmagneesiumbromiide, -kloriide on valmistatud vähem kui 1 moolekvivalenti solvateerijat sisaldavas toluenis [13-16]. Eetrilahustes on Grignardi reaktiiv solvateeritud vähemalt kahe doonorsolvendi molekuli poolt. Kui valmistada Grignardi reaktiive süsivesinike keskkonnas kasutades doonorsolvendi katalüütilises koguses, on magneesiumorgaaniline ühend eetri poolt vaid osaliselt solvateeritud, st solvateerivat eetrit on vähem kui üks mool ühe mooli halogeniidi kohta. Käesolevas töös on see suhe üks, seega on tegemist eetri poolt monosolvateeritud reaktiiviga (joonis 1) [17]. Osaliselt solvateeritud Grignardi reaktiive saab edukalt kasutada solvendiefektide uurimiseks.



Joonis 1. Monosolvateeritud alküülmagneesiumkloriid, kus B on solvendi molekul.

Grignardi reaktiivi teke tolueni keskkonnas kulgeb kahes astmes:

1. astmes toimub kiire monosolvateeritud Grignardi reaktiivi moodustumisreaktsioon

2. astmes reaktsiooni kiirus oluliselt väheneb ning edasine reaktsioon toimub monosolvateeritud Grignardi reaktiivi katalüütilisel toimel, kuni kogu alküülhalogeniid on ära reageerinud.

Grignardi reaktiivide koostis süsivesinike keskkonnas doonorsolventide lisandite korral on määratud Schlenki tasakaaluga, mis sõltub tasakaalus osalevate osakeste solvatatsioonist [15, 16, 18]. Mida väiksem on eetri sisaldus lahuses, st suurem RX/Et_2O , seda suurem on lahustunud dialküülmagneesiumi osakaal. Järelikult eetri defitsiit nihutab tasakaalu paremale s.o dialküülmagneesiumi tekke suunas, mis on süsivesinikeskkonnas paremini lahustuv ning tema sisaldus lahuses on suurem kui sademes. Disproportsioneerumise osakaal väheneb reagendi kontsentratsiooni kasvades ja alküülrühma steerilise mahukuse suurenedes – *i*-propüül- ja *t*-butüülmagneesiumkloriidid praktiliselt ei disproportsioneeru tolueni lahuses. THF lisandi korral toimub disproportsioneerumine suurelt jaolt magneesiumhalogeniidi suurema solvatatsiooni tõttu THF poolt.

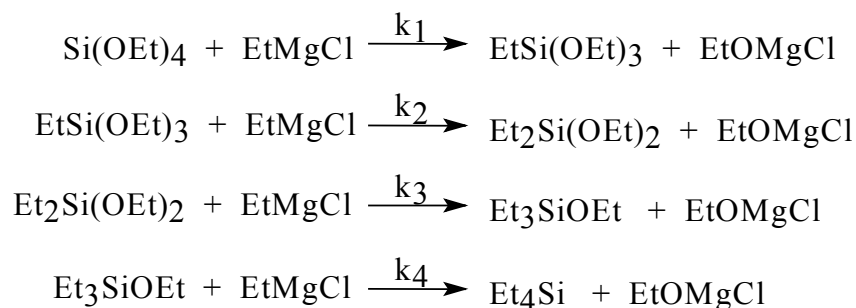
Lewise aluse solvateerimisvõime (efektiivne aluselisus) Lewise happe (magneesiumorgaanilise ühendi) suhtes on suurelt jaolt määratud aluse steerilise mahukusega ning happe efektiivse happelisusega [16], mis omakorda sõltub happe molekuli steerilisest mahukusest. G. Westera jt leidsid [19], et Et_2Mg suhtes määratud solventide aluselisused kahanevad reas $THF > Et_2O > i-Pr_2O$ ning $EtMgBr$ suhtes määratud solventide aluselisused kahanevad reas $DME > THF > Et_2O > n-Bu_2O > CH_3CH_2CHMECH_2OCH_2CH_3 > Et_3N > i-Pr_2O > anisool$. Varem oli solventide aluselisusi Et_2Mg suhtes on määranud ka J. Ducom ning saanud analoogilised tulemused [20].

Osaliselt solvateeritud Grignardi reaktiivid on heterogeensed süsteemid ja tahke faasi osakaal suureneb suhte halogeniid/alus kasvades. Steerilise takistuse kasvades väheneb aluse solvateerimisvõime. Samuti alküülrühma steerilise mahukuse suurenemine substraadis takistab komplekseerumist aluse ja magneesiumtsentri vahel ning sel juhul on vähem koordineerumisvõimelistes solventides Schlenki tasakaal nihutatud mittesümmeetriliste osakeste ($RMgX$) poole, sest siis on steeriline takistus väiksem kui dialküülmagneesiumi korral [16].

4. Grignardi reaktiivi reaktsioonid silaanidega

Räniorgaaniliste ühendite saamiseks kasutatakse sageli metallorgaaniliste ühendite reaktsiooni tetraetoksüsilaaniga. Tetraalkoksüsilaanid on termiliselt väga stabiilsed ning vedelikud laias temperatuurivahemikus. Neid iseloomustab magus, puuviljataoline lõhn ning madal toksilisus, v.a. metoksüsilaanid [21].

Meie grupis on varem uuritud tetraetoksüsilaani ja etüülmagneesiumkloriidi reaktsiooni kineetikat nii puhtas etüüleetris kui ka segus toluueeniga. See reaktsioon kulgeb järgmise skeemi järgi:



Reaktsiooni kiiruskonstant kahaneb kui etoksürühmad asendada järk-järgult etüülrühmadega. Viimase kahe etoksürühma asendamine toimub väga aeglaselt [5].

Varasemas töös [2] saadud esimest järku kiiruskonstantide interpreteerimiseks püüti arvutada Grignardi reaktiivi assotsatsiooni tasakaalusid ning oletati, et ainult tetrameerid on reaktsioonivõimelised. Praegu aga on leitud sellele hoopis lihtsam seletus. Nimelt toimub solvendi molekuli asendamine silaani molekuliga Grignardi reaktiivi molekuli juures, millele järgneb kiirust limiteeriv kompleksi muundumine saadusteks. Võttes arvesse, et alküülmagneesiumkloriidid on peamiselt dimeersed osakesed laias kontsentratsiooni vahemikus [22], võib seda kujutada järgmiselt,



kus G tähistab magneesiumi ühendit, S silaani ja E eetri molekuli.

Võttes kasutusele andmed etüülmagneesiumkloriidi tiheduse kohta etüüleetris arvutati varem avaldatud kineetilised andmed ümber (tabel 1) [4]. Arvestati, et Grignardi reaktiivid on laias kontsentratsioonide vahemikus dimeersed ning seepärast monosolvateeritud [2]. Arvutatud bimolekulaarse kiiruskonstandi k_K konstantsus laias kontsentratsioonide vahemikus kinnitab tehtud eelduste paikapidavust.

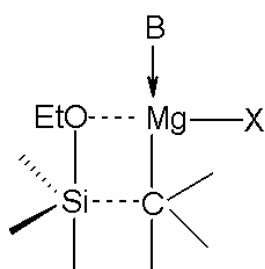
EtMgCl (M)	k_{obs} (s^{-1})	Et ₂ O (M)	k_K
0.9	0.014 ± 0.0011	8.35	0.130
1.09	0.016 ± 0.0012	8.10	0.119
1.45	0.035 ± 0.0034	7.60	0.183
2.03	0.04 ± 0.0036	6.75	0.133
2.16	0.054 ± 0.0051	6.50	0.163
2.32	0.063 ± 0.0060	6.30	0.171
3.22	0.088 ± 0.0086	4.60	0.126
$k_K(\text{keskmine}) = 0.146 \pm 0.03$			

Tabel 1. Pseudo-esimest järku kiiruskonstantide ümberarvutus EtMgCl ja EtSi(OEt)₃ vahelisel reaktsioonil. k_K (keskmine) on 0.146 ± 0.03 [2].

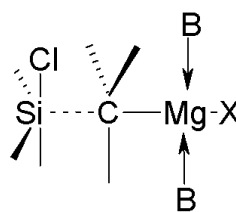
Alküülalkoksüsilaanide reaktsioonist etüülmagneesiumkloriidiga toluene ja eetri segus selgus, et toluenei lisamine kiirendab märgatavalt reaktsiooni. Kui toluenei moolimurd on 0.8, kulgeb reaktsioon 12 korda kiiremini kui puhtas eetris. Ka *n*-BuMgCl·Et₂O reaktsioon tetraetoksüsilaaniga tolueneis kulgeb vähemalt 200 korda kiiremini kui *n*-BuMgCl reaktsioon etüüleetris [6]. Kineetilised mõõtmised on näidanud, et toluenei lisamine fenüülmagneesiumbromiidile etüüleetris või tetrahydrofuraanis kiirendab samuti reaktsiooni 1-heksüüniga [23]. Seda seletatakse vajadusega asendada magneesiumi tsentris olev doonori molekul substraadi molekuliga. Samuti doonor-solvendi asendamine mitte-donoorse solvendiga nihutab komplekseerumise tasakaalu sobivamasse asendisse suurendades seega reaktsiooni kiirust. Tugevama solvateerija lisamine ei soodusta reagentide komplekseerumist ning reaktsiooni kiirus sel juhul väheneb. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid ($k \times 10^3$, s^{-1}) 1 M BuMgCl ja tetraetoksüsilaani vahelisel reaktsioonil (*n*-butüültrioksüsilaani moodustumine) temperatuuril 20 °C on MTBE-s 39 ± 3 (termograafiline meetod), dietüüleetris 14 ± 3 (termograafiline meetod ja GLC) ja THF-s 0.18 ± 3 (GLC) [6].

Niisiis, reaktsioon alkoksüsilaanidega kulgeb doonormolekuli asendumisega Grignardi reaktsiooni magneesiumtsentri juures silaani molekuliga ning tekkinud kompleksi muundumises saadusteks üle neljatsentrilise vaheoleku S_{Ei} mehhanismi järgi (joonis 2A).

Klorosilaanid käituvad aga hoopis teisiti. Katsetes metüültriklorosilaaniga selgus, et solvendiefektid klorosilaanide korral on teistsugused kui alkoksüsilaanide reaktsioonides. Eetri asendamine toluueniga ei mõjuta või natuke vähendab reaktsiooni kiirust ning eetrite solvatatsioonivõime kasvuga suureneb ka reaktsiooni kiirus, mis välistab reaktsiooni esimeses etapis Grignardi reagentis eetri molekuli asendamise. Andmed näitavad, et doonorsolvendil on oluline roll süsiniku tsentri nukleofiilsuse määramisel. Võib järeldada, et Grignardi reaktiivi reaktsiooni mehhanism klorosilaanidega peab olema teistsugune kui alkoksüsilaanide korral ning arvatavasti S_E2 süsiniku aatomi ja S_{N2} räni aatomi juures (joonis 2B) [6].



Joonis 2. A. Grignardi reaktiivi reaktsioon alkoksüsilaanidega



B. Grignardi reaktiivi reaktsioon klorosilaanidega

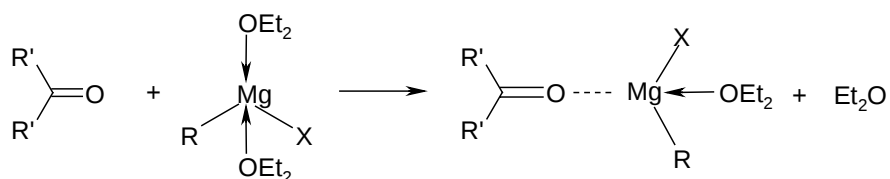
5. Grignardi reaktiivi reaktsioonid ketoonidega

Grignardi reaktiivide reaktsioone ketoonidega on palju uuritud. Grignardi reagentid on nukleofiilid, mis reageerivad peamiselt polaarse liitumismehhanismi teel. Polaarse mehhanismi korral kõigepealt koordineeruvad Schlenki tasakaalus osalevad osakesed magneesiumiaatomi kaudu karbonüülühendi hapnikuga. Mõlemad tasakaalus osalevad osakesed on väga reaktsioonivõimelised, kuid dialküülmagneesium reageerib vähemalt 10 korda kiiremini [9].

Grignardi reaktiivi reaktsioon paljude karbonüülühenditega eetrilahustes toimub reagentide kiire komplekseerumise ja kompleksi muundumise teel saadusteks [24,25].



Saadused võivad sisaldada loomulikult tavalisi liitumisprodukte karbonüülrühmale, redutseerumist β vesiniku juuresolekul Grignardi reaktiivis ning enolistasiooniprodukte kui ketoonis on α vesinikud [24]. Kõrvalreaktsioonide kulgemine saavutab ülekaalu, kui steerilise takistatuse tõttu on liitumisreaktsioon oluliselt raskendatud. Sellisel juhul liitumisreaktsiooni kiirus langeb järsemalt kui kõrvalreaktsioonide kiirused [26].



Joonis 3. Ketooni koordineerumine eetri poolt solvateeritud Grignardi reaktiiviga.

Tõenäoliselt toimub eetri lahustes ühe solvateeriva eetri molekuli asendamine ketooniga (joonis 3), juhul kui on osaliselt solvateeritud reagent, siis eetri asendamine ei ole vajalik. Kui karbonüülrühm on komplekseeritud ning selle kaudu tugevalt polariseeritud, toimub kiire liitumisreaktsioon aktiveeritud süsiniku aatomile. Reaktsiooni kiirus sõltub ka solvateerivast eestrist. Kui on tugevalt aluseline solvent, siis on solvateeriva eetri molekuli asendamine ketooni molekuli poolt raskendatud.

6. Eksperimentaalne osa

6.1 Kasutatud reaktiivid ja nende puhastamine

Tolueen	- kuivatati veevabal kaltsiumkloriidil, dekanteeriti, keedeti 0.5 tundi naatriumi tükkidel ja destilleeriti.
Etüüleeter	- hoiti 24 t naatriumhüdrosiidi laastudel, kuivatati P_2O_5 , filtreeriti ja destilleeriti naatriumi tükkidelt argooni atmosfääris.
Tetrahüdrofuraan	- hoiti 24 t naatriumhüdrosiidi laastudel, dekanteeriti ning destilleeriti kaks korda naatriumi tükkidelt argooni atmosfääris.
Butüüleeter	- hoiti 24 t naatriumhüdrosiidi laastudel, dekanteeriti ning destilleeriti naatriumi tükkidelt argooni atmosfääris.
Trietüülamiin	- destilleeriti kaltsiumhüdriidilt.
<i>n</i> -Butüülkloriid	- jäeti mõneks tunniks veevabale kaltsiumkloriidi peale seisma ja seejärel destilleeriti.
Isopropüülkloriid	- kuivatati veevabal kaltsiumkloriidil ning destilleeriti.
Magneesium	- kasutati Fluka magneesiumi laaste.
Etanool	- hoiti kaltsiumhüdriidil ning destilleeriti. Seejärel lisati magneesiumi laaste ja kristallike joodi, keedeti 10-12 tundi argooni atmosfääris ning destilleeriti.

6.2 Monosolvateeritud Grignardi reaktiivi valmistamine

Monosolvateeritud Grignardi reaktiivi valmistamiseks *n*-butüülkloriidist tolueeni keskkonnas kasutati doonoritena etüületrit, tetrahüdrofuraani, butüületrit ja trietüülamiini. *n*-Butüülmagneesiumkloriidi taheti veel valmistada anisooli juuresolekul, kuid selles Grignardi reaktiivi tegemine hetkel ei õnnestunud. *i*-Propüülmagneesiumkloriidi valmistamisel oli doonorsolvendiks etüüleeter.

Kuivatuskapist võetud kuuma 100 ml kolbi, mis oli varustatud püstjahutiga viidi kaalutud kogus Mg ja joodi, reaktsioonikolvist juhiti läbi argooni ning ühendati katseseade argoonipadjaga. Mg laaste segati magnetsegajaga joodi aurustumiseni. Jahtunud kolbi lisati 15 ml tolueeni, 2 ml doonorit ning 2 ml alküülkloriidi ning soojendati elektripliidil reaktsiooni käivitumiseni. Seejärel asetati katseseade vesivannile ning alustati segamist. Halogeniidi ja doonori segu (1:1) lisati tilkhaaval 15 kuni 25 minuti jooksul magnetsegajaga segatavale reaktsioonisegule. Ülejäänud tolueen lisati vahepeal 15 ml kaupa reaktsioonisegule. Peale reagendi lisamist segati reaktsioonisegu toatemperatuuril veel üks tund ning seejärel kuumutati keemiseni. Peale reaktsioonisegu jahtumist toatemperatuurini määrati puhtas lahuses Grignardi reaktiivi ja halogeniidiooni kontsentratsioonid.

Erinevate kontsentratsioonidega Grignardi reagentid doonorsolvendi-tolueeni segus saadi ~ 1M alglahuse lahjendamisel kindla koguse tolueeniga.

6.3 Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine

Magneesiumorgaanilise ühendi, mis valmistati eetrite juuresolekul, kontsentratsiooni määramiseks kasutati tagasitiitrimise meetodit [27]. Reaktsioonisegust võetud proov (1 ml) viidi 25 ml koonilisse kolbi ning lisati kindel hulk 0.1 N H₂SO₄ lahust. Reageerimata jäänud hape tiitriti tagasi 0.1 N kaaliumhüdroksiidi lahusega fenoolftaleiini juuresolekul.

Paralleelkatsete tulemused langesid kokku 3% piires. Grignardi reaktiivi kontsentratsioon arvutati järgmise valemi abil:

$$[RMg] = \frac{V_h \cdot N_h - V_a \cdot N_a}{V}$$

N_h – väävelhappe kontsentratsioon

V_h – väävelhappe lahuse ruumala

N_a – kaaliumhüdroksiidi kontsentratsioon

V_a – kaaliumhüdroksiidi lahuse ruumala

V – proovi ruumala

Grignardi reaktiivi, mille valmistamiseks kasutati doonorina trietüülamiini, kontsentratsioon määrati kompleksonomeetrilisel tiitrimisel [28]. Reaktsioonisegust

võetud proovile (2 ml) lisati komplekside tekkeks sobiva happesuse loomiseks ja pH säilitamiseks ammooniumpuhvit (pH = 9) ning indikaatorit ET-00 (eriokroommust). Tekkivad indikaatorkompleksid värvivad lahuse punakas-violetseks. Kindla kontsentratsiooniga kompleksoon III lahusega (dinaatriumsool- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2$) tiitriti kuni sinise värvuse püsijäämiseni (vaba indikaatori värvus pH 9-10 juures). Grignardi reaktiivi kontsentratsioon arvutati järgmise valemi abil:

$$[RMg] = \frac{C_k \cdot V_k}{V}$$

C_k – kompleksoon III kontsentratsioon

V_k – Kompleksoon III lahuse ruumala

V – proovi ruumala

6.4 Halogeniidiooni määramine argentomeetriliselt

Halogeniidiooni kontsentratsiooni määramiseks kasutati Mohri meetodit [27]. Halogeniidioon sadestatakse hõbenitraadiga väikese koguse kromaatiooni juuresolekul. Ekvivalentpunktis moodustub telliskivipunane Ag_2CrO_4 sade.

Mohri meetodit saab kasutada pH vahemikus 6.5 kuni 10. Kõrgetel pH väärtustel esineb hõbeoksiidi või hõbehüdrosiidi sadenemise oht.



Happelises keskkonnas kromatioon protoneerub [27]



Saadud hüdrokromaatianioon dimeriseerub ning moodustub dikromatioon ja indikaatori tundlikkus seetõttu langeb.



Halogeniidiooni saab määrata kohe peale magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramist, kuna neutraalne keskkond on sobiv edasiseks tiitrimiseks Mohri meetodiga.

6.5 Kineetilised mõõtmised

Meetod A (Gaasikromatograafiline meetod):

Argooniga täidetud ja magnetsegajapulgaga varustatud 100 ml kolbi viidi süstla abil 40 ml Grignardi reaktiivi, termostateeriti (temperatuur 20 °C) ning lisati 0.1 -1 ml silaani ($\text{Si}(\text{OEt})_4$ või MeViSiCl_2) sõltuvalt Grignardi reaktiivi kontsentratsioonist (Grignardi reaktiivi võetakse 9-20 kordses liias). Erinevate ajavahemike tagant võeti reaktsiooni kolvist 2 ml reagenti ning reaktsioon tetraetoksüsilaaniga katkestati jää ning vee seguga täidetud pudelites. Reaktsioon MeViSiCl_2 peatati absoluutse etanooli ja püridiini segus. Orgaaniline kiht eraldati koheselt, kuivatati veevaba MgSO_4 ning analüüsiti gaasikromatograafiliselt.

Gaaskromatograafilisel analüüsil määrati saaduste ja reageerimata jäänud lähteainete suhe.

Mõõtmised teostati gaasikromatograafil HP 5880 A, täidiskolonn mõõtmatega 2.5×2 mm, vedelfaasiks OV-1, kandjal Chromaton N-Super, fraktsiooniga 0.125-0.160 mm, kandegaasiks oli lämmastik ning detektorina kasutati leek-ionisatsioonidetektorit.

Aurusti temperatuur 230 °C

Detektori temperatuur 250 °C

p (N_2) oli 0.9-1.2 atm sõltuvalt reagentidest.

Integraatoriga mõõdeti lähteaine ja saaduse piikide pindalad, millest arvutati lähteaine ja saaduse suhe erinevatel ajamomentidel ning tulemused kanti graafikule. Et arvesse võtta detektori erinevat tundlikkust lähteainete ja saaduste suhtes, jagati saaduse piikide pindalad läbi suhtelise molaarkoefitsendiga. Viimane leiti lähteaine ja saaduse efektiivsete süsinike arvu suhtest (süsiniku aatomite arv, mis ei ole seotud hapniku aatomiga) [29]. Nt. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ efektiivne süsinike arv on neli ning $n\text{-BuSi}(\text{OEt})_3$ on vastav arv seitse. Seega suhteline molaarkoefitsent on $7/4=1.75$. Tetraetoksüsilaani moolimurd X arvutati järgmise valemi järgi:

$$X = \frac{S_x}{S_x + \frac{4}{7}S_y}$$

X – $\text{Si}(\text{OEt})_4$ moolimurd

$S_x - \text{Si(OEt)}_4$ piigi pindala

$S_y - n\text{-BuSi(OEt)}_3$ piigi pindala

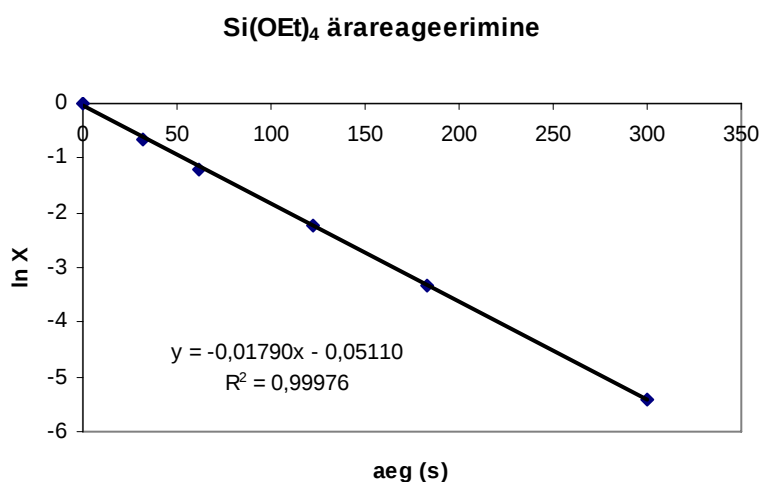
Meetod B (termograafiline meetod):

Kiireid reaktsioone uuriti termograafiliselt. Reaktsioon viidi läbi klaasnõus, mis oli ümbritsetud vahtplastiga ning asetses termostateeritud ümbrises. Reaktsioonirakk varustati magnetsegaja ja termostaadiga. Termostaat ühendati üle takistussilla isekirjutava potentsiomeetriga. Reaktsiooninõust juhiti läbi puhast argooni. Kõik aparatuuri osad termostateeriti. Reaktsioonirakku viidi 15 ml Grignardi reagenti ning alustati segamist. Kui termiline tasakaal saabus lisati 15 ml Grignardi reagentidele 0.05 ml tetraetoksüsilaani või diisopropüülketooni. (Grignardi reagent on 20-40 kordses liias) ning reaktsioonisegu temperatuuri muutus (vähem kui 1°C) registreeriti temperatuuri ja aja vahelise sõltuvusena.

6.6 Kiiruskonstandi arvutamine

Gaasikromatograafiline meetod:

Koostati sõltuvus $\ln(X) = f(t)$ ning sirge tõusust määrati kiiruskonstant k_1 . Graafikul 1 on näide kiiruskonstandi määramisest $n\text{-BuMgCl} \cdot \text{THF}$ ja Si(OEt)_4 vahelises reaktsioonis toluueni keskkonnas kontsentratsioonil 0.9 M, kus võrrandi tõus on kiiruskonstandi väärtus.



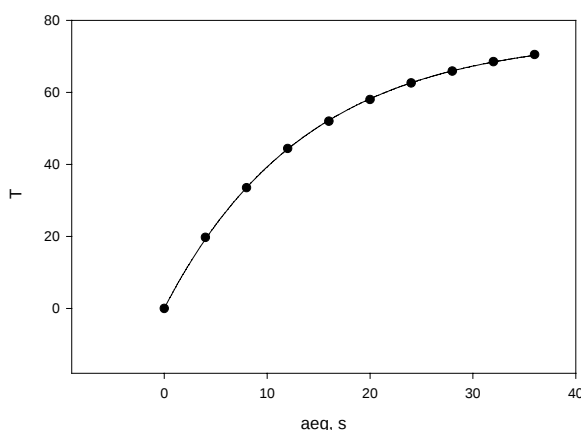
Graafik 1. Sõltuvus $\ln(X) = f(t)$, 0.9 M $n\text{-BuMgCl} \cdot \text{THF} + \text{Si(OEt)}_4$ toluuenis, temperatuuril 20 °C.

Termograafiline meetod:

Koostati sõltuvus aja ja temperatuuri muutuse vahel ning leiti produkti tekke järgi esimest järku kiiruskonstant kasutades programmi SigmaPlot 4.01. Kiiruskonstant arvutatakse järgmise valemi abil:

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-kt})$$

kus k on esimest järku kiiruskonstant. Kontsentratsiooni asemel on kasutatud temperatuuri (tinglikes ühikutes), kuna temperatuuri muutus on proportsionaalne kontsentratsiooni muutusega. Temperatuuri muutuse ühik on isekirjutava potentsiomeetri millivoltides. Graafikul 2 on näide kiiruskonstandi määramisest kompleksi $n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ ja $\text{Si}(\text{OEt})_4$ vahelises reaktsioonis tolueni keskkonnas kontsentratsioonil 0.49 M.



Graafik 2. ΔT (mV) ja t (s) vaheline sõltuvus 0.49 M $n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Bu}_2\text{O} + \text{Si}(\text{OEt})_4$ toluenis, temperatuuril 20 °C.

6.7 Eksperimendi tulemused

Antud töös määrati pseudomonomolekulaarsed kiiruskonstandid tetraetoksüsilaani reaktsioonis dibutüüleetriga, dietüüleetriga või tetrahüdrofuraanis, mis solvateeritud n -butüülmagneesiumkloriidiga tolueni keskkonnas. Analoomilised mõõtmised viidi läbi ka isopropüülmagneesiumkloriidi, isopropüültrietoksüsilaani ning diisopropüülketooniga.

Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid silaanide (tabel 2) ja ketoonide (tabel 3) reaktsioonides määrati Grignardi reagenti kontsentratsioonidel 0.2-1.0 M temperatuuril 20°C.

Silaan	Grignardi reaktiiv	Grignardi reagenti tiitritud konts. [R-Mg]	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	Meetod
Si(OEt) ₄	<i>n</i> -BuMgCl · Bu ₂ O	0.27	$(4.65 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	B
		0.49	$(7.32 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	
			$(7.47 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	
		0.66	$(8.26 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	
			$(8.44 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	
			$(8.83 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	0.88	$(1.04 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	B
		0.28	$(4.45 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	
			$(4.71 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	
		0.44	$(6.50 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	
		0.66	$(9.40 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	
		0.67	$(9.12 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	
	<i>n</i> -BuMgCl · THF	0.89	$(1.09 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	A
		0.23	$(5.2 \pm 0.42) \times 10^{-3}$	
		0.41	$(9.13 \pm 0.21) \times 10^{-3}$	
		0.67	$(1.39 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	
		0.9	$(1.79 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₃ N	0.22	$(1.36 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	
		0.41	$(2.40 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	
		0.56	$(3.12 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	
		0.82	$(4.12 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	
	<i>i</i> -PrMgCl · Et ₂ O	0.2	$(2.27 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	A
		0.4	$(3.84 \pm 0.29) \times 10^{-4}$	
		0.6	$(4.95 \pm 0.13) \times 10^{-4}$	
		0.8	$(5.67 \pm 0.28) \times 10^{-4}$	
<i>i</i> -PrSi(OEt) ₃	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	0.3	$(1.71 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	A
		0.5	$(3.10 \pm 0.21) \times 10^{-4}$	
		0.7	$(4.2 \pm 0.23) \times 10^{-4}$	
		1.0	$(6.5 \pm 0.18) \times 10^{-4}$	
MeViSiCl ₂	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	0.24	$(1.52 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	A
		0.45	$(2.54 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	
			$(2.66 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	
		0.64	$(3.69 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	
		0.7	$(4.02 \pm 0.03) \times 10^{-5}$	
		0.91	$(5.16 \pm 0.09) \times 10^{-5}$	

Tabel 2. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid reaktsioonis alkoksüsilaanidega tolueeni keskkonnas temperatuuril 20 °C.

Ketoon	Grignardi reaktiiv	Tiitritud Grignardi reagendi konts. [R-Mg]	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	Meetod
i-Pr ₂ CO	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	0.46	0.379 ± 0.003	B
			0.396 ± 0.030	
		0.69	0.511 ± 0.016	
			0.542 ± 0.016	
		0.92	0.583 ± 0.014	
			0.650 ± 0.020	
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₃ N	0.22	$(3.44 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	B
			$(3.53 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	
		0.52	$(7.73 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	
		0.71	0.108 ± 0.05	

Tabel 3. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid reaktsioonis diisopropüülketooniga tolueeni keskkonnas temperatuuril 20 °C.

Kuna alküülmagneesiumkloriidid on enamasti dimeerses vormis [22], siis tegelik reagentide kontsentratsiooni vahemik on 0.1-0.5 M. Saadud kiiruskonstante töödeldi nagu kirjeldatakse uurimistöö metoodikas.

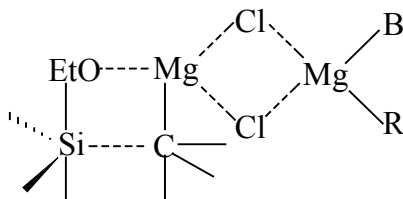
7. Uurimismeetodi olemus

Kasutatava meetodi eelduseks on, et monosolvateeritud Grignardi reaktiivi olemus (struktuuri järgi) jääb samaks laias kontsentratsiooni vahemikus ning sel juhul saab tasakaalukonstanti ja kiiruskonstanti eraldi määrata. Nende suuruste eraldi määramine annab võimaluse uurida nii steerika kui solvendi mõjusid eraldi kompleksseerumistasakaalule ning reaktsiooni kiirusele. Samuti on antud meetod sobiv reaktsiooni kvantitatiivseks kirjeldamiseks. Vaadeldava reaktsiooni kiiruskonstant ja tasakaalukonstant on tavaliselt koos. Tasakaalukonstanti mõjutab nt solvent, mida tugevam on solvateerija, seda raskem on teda Grignardi reaktiivist välja tõrjuda. Sel juhul väheneb ka tasakaalukonstant. Kiiruskonstanti mõjutab Grignardi reaktiivi alküülrühma nukleofiilsus. Tugevama doonorsolvendi korral on alküülrühma nukleofiilsus suurem ning ka reaktsiooni kiirus suureneb. Niisiis kK korral need efektid kompenseerivad vastastikku teineteist.

Grignardi reaktsioon peaks olema teist järku. Kineetiliste uuringute lihtsustamiseks määratakse pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid, võttes alküülmagneesiumkloriidi liias. Kui reaktsioon kulgeb üle solvendi molekuli asendamise (joonis 4), millele järgneb kiirust limiteeriv kompleksi muundamine saadusteks ning võttes arvesse, et alküülmagneesium kloriidid on peamiselt dimeersed osakesed laias kontsentratsioonivahemikus [22], võib seda väljendada järgmiselt,



kus G tähistab magneesiumi ühendit, S silaani ja E eetri molekuli.



Joonis 4. Reaktsiooni siirdeolek. B tähistab doonormolekuli.

Monosolvateeritud Grignardi reaktiivis toluueeni keskkonnas pseudo-esimest järku tingimustes, on vaba eetri kontsentratsioon kaduvväike ning reaktsiooni saab ümber kirjutada järgmiselt,



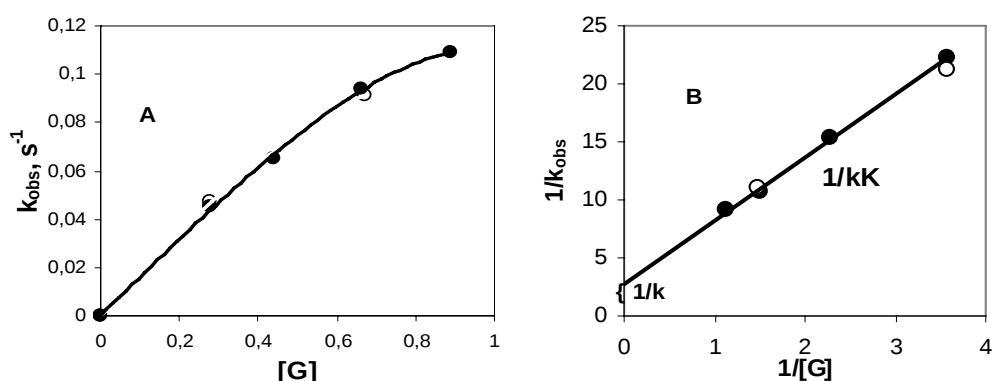
Statsionaarsetes tingimustes ja kiire komplekseerumise tasakaalu eeldusel, saab reaktsioonist 3 tuletada võrrandi 4,

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK[G]}{1+K[G]} \quad (4)$$

Võrrandit (4) saab teisendada andmete töötluks sobivamale kujule (võrrand 5)

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK[G]} \quad (5)$$

Graafiku $1/[G]$ vs $1/[k_{\text{obs}}]$ lineaarsus kinnitab varem tehtud eeldusi ning lihtne arvutus annab arvulised K ja k väärtused. Graafikul 3A on toodud näide süsteemis $n\text{-BuMgCl}/\text{Et}_2\text{O}/\text{tolueen} + \text{Si}(\text{OEt})_4$ määratud kiiruskonstantide sõltuvusest $n\text{-BuMgCl}$ kontsentratsioonist ning graafikul 3B on näide selle süsteemi kiirus- ja tasakaalukonstantide määramisest, kus sirge tõusust arvutatakse tasakaalukonstant ning algordinaadist saab leida pseudo-esimest-järku kiiruskonstandi väärtuse.



Graafik 3.

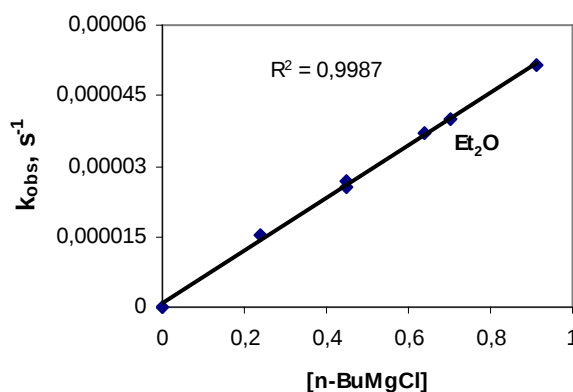
A. Sõltuvus $k_{\text{obs}} = f[G]$ $\text{Si}(\text{OEt})_4 + n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ toluueeni keskkonnas temperatuuril 20°C . Täidetud ja tühjad ringid tähistavad eraldi valmistatud Grignardi reagente.

B. Tasakaalu $-(K)$ ja kiiruskonstandi (k) määramine.

Graafikult 3 A on näha, et kiiruskonstandi sõltuvus Grignardi reaktiivist ei ole lineaarne, mis kinnitab varem saadud tulemuste kehtivust [2]. Graafiku kõrvalekaldumine sirgest on tingitud kompleksseerumise tasakaalust reaktsiooniskeemis.

Meetodi oluline eelis seisneb mitte-spetsiifiliste solvatatsiooniefektide puudumises, samas on jälgitavad doonorsete solventide spetsiifilise solvatatsiooni mõjud.

Et kontrollida kasutatava meetodi töökindlust, tehti katse ka monosolvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidi ja MeViSiCl₂ vahel, kus doonorse solvendina kasutati etüületrit ning määrati selle reaktsiooni esimest-järku kiiruskonstandid. Varem on teada, et klorosilaanide ja alkoksüsilaanide reaktsiooni mehhanismid Grignardi reaktiiviga on erinevad [6] ning reaktsioon kulgeb arvatavasti S_E2 mehhanismi järgi süsiniku aatomi ning S_N2 järgi räni aatomi juures [6]. Seega Grignardi reaktiivi reaktsioonis klorosilaanidega kompleksseerumistasakaalu pole ja pseudo-esimest-järku kiiruskonstandi sõltuvus Grignardi reaktiivi kontsentratsioonist peaks olema lineaarne. Ka selle meetodi kasutamisel saadi lineaarne sõltuvus (graafik 4), mis näitab kasutatava meetodi töökindlust.

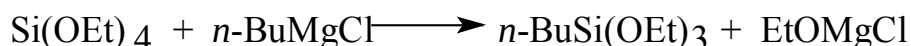


Graafik 4. Sõltuvus $k_{obs} = f([G])$ MeViSiCl₂ + *n*-BuMgCl · Et₂O toluuenis temperatuuril 20 °C.

Käesolev reaktsioon on väga aeglane ning teist järku kiiruskonstandi väärtuseks, milleks on sirge tõus, oli $(5.63 \pm 0.05) \times 10^{-5} s^{-1} \cdot M^{-1}$.

8. Donoorsete solventide mõju tasakaalukonstandile

Uuriti doonorsolventide mõju tetraetoksüsilaani ning monosolvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidi vahelise reaktsiooni tasakaalule. Tetraetoksüsilaani ja Grignardi reaktiivi vahel kulgeb reaktsioon:

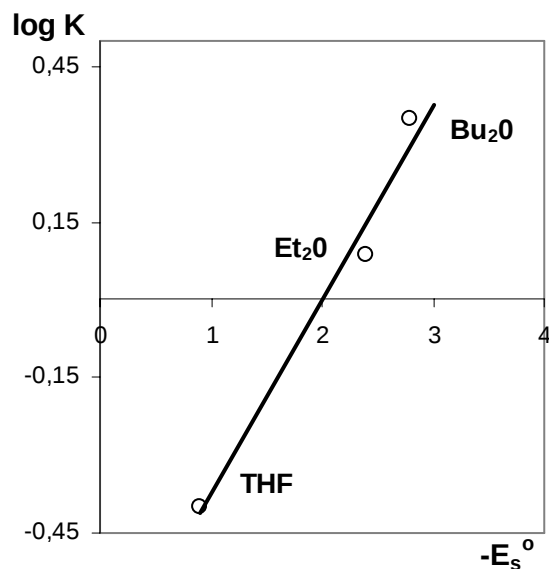


Doonorsolventidena kasutati etüületrit, tetrahüdrofuraani, butüületrit ning trietüülamiini. Saadud tasakaalukonstantide väärtused on kokku võetud tabelis 4.

Silaan	Grignardi reaktiiv	K, l·mol ⁻¹	Meetod
Si(OEt) ₄	<i>n</i> -BuMgCl · Bu ₂ O	2.24 ± 0.06	B
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	1.22 ± 0.02	B
	<i>n</i> -BuMgCl · THF	0.40 ± 0.02	A
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₃ N	0.76 ± 0.06	A

Tabel 4. Tasakaalukonstandid tetraetoksüsilaani reaktsioonis monosolvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriididega tolueni keskkonnas temperatuuril 20 °C.

Tabelis 4 esimeses kolmes Grignardi reaktiivis varieeriti doonorsolvente, mille Broenstedi aluselisused on sarnased [30]. Vastavalt võrrandile 1 kajastavad tasakaalukonstandid doonorite solvatatsiooni võimet, kõige tugevam neist nihutab tasakaalu kõige enam lähteoleku suunas. Seega on antud juhul kõige tugevam solvateerija tetrahüdrofuraan, kuna ta seostub Grignardi reaktiiviga kõige paremini vähendades magneesiumtsentri elektrofiilsust ning nihutades reaktsiooni tasakaalu lähteoleku suunas. Kuna nende eetrite Broenstedi aluselisused on peaaegu ühesugused [30], siis nende erinevus solvatatsiooni võimes (Lewise aluselisus) on tingitud üksnes steerikast [31]. Kõige suurem steeriline takistus Grignardi reaktiiviga koordineerumisel on butüületril ning kõige väiksem tetrahüdrofuraanil. Tõepoolest nagu näha graafikul 5 korreleeruvad tasakaalukonstandid nende eetrite isosteeriliste konstantidega [30, 31]

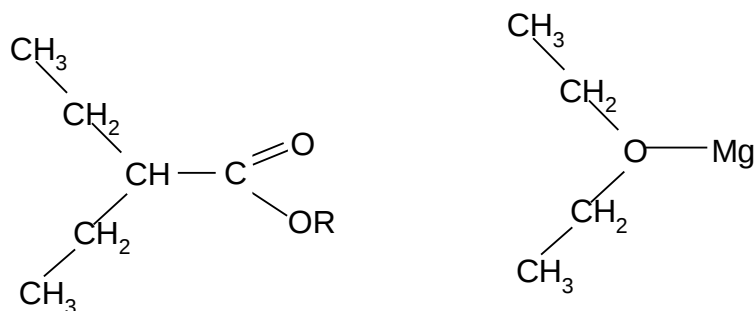


Graafik 5. Tasakaalukonstantide korrelatsioon solvateerivate eetrite isosteeriliste konstantidega monosolvateeritud n-butüülmagneesiumkloriidi ja tetraetoksüsilaani vahelises reaktsioonis tolueni keskkonnas.

Steerika konstandid, mida antud töös kasutati on Tafti poolt määratud steerika konstandid estrite hüdrolyüüsis. Palm arvutas need konstandid ümber, et saada puhtaid steerika konstante, mis on vabastatud hüperkonjugatsioonist järgmise valemi järgi [32]:

$$E_s^0 = E_s + 0.20(n_H - 3)$$

kus E_s^0 tähistab Palmi steerika konstanti, E_s Tafti steerika konstanti ja n_H on hüperkonjugatsioonis osalevate vesinike arv. Kuna Grignardi reaktiivi koordineerumisel eetritega hüperkonjugatsiooni ei ole on Palmi steerika konstantide kasutamine antud juhul sobilik [32]. Joonisel 5 on toodud näide, millist steerilist konstanti kasutati etüüleetri korral. Kui vaadelda etüüleetri hapniku sidet magneesiumiga on eetri molekul magneesiumi suhtes asendusrühm ning see asendusrühm on isosteeriline estri karbonüülse süsiniku küljes oleva 3-pentüülrühmaga, mille steerilist konstanti ongi antud juhul kasutatud.



Joonis 5. A. Estri karbonüülse süsiniku juures olev 3-pentüülrühm
B. Grignardi reaktiiviga seostunud eetri molekul

Suhteliselt väikese väärtusega tundlikkusparameeter ($\delta \approx 0.37 \pm 0.06$), mis määrati graafiku tõusu väärtusest, osutab dimeerse *n*-butüülmagneesium kloriidi väikesele steerilisele takistusele. Tasakaalukonstandi väärtustest on näha, et tetraetoksüsilaani Lewise aluselisus on sarnane alküüleetritega, seda võib järeldada vähemalt *n*-butüülmagneesiumkloriidi korral.

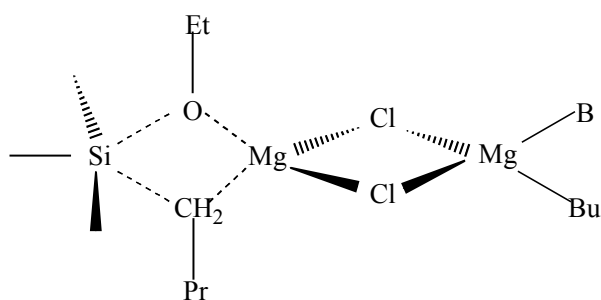
Järgnevalt kasutati Grignardi reaktiivi valmistamisel doonorina trietüülamiini (tabelis 4 viimane rida), mille Broenstedi aluselisus on erinev võrreldes eelnevalt kasutatud doonoritega. Eesmärk oli korreleerida reaktsiooni tasakaalukonstante erineva Broenstedi aluselisusega doonoritega. Andmete vähesuse tõttu ei saa seda veel siinjuures teha.

9. Steerilised mõjud kiirus-ja tasakaalukonstandile

Donoorsete solventide steerika varieerimine ei mõjuta oluliselt reaktsiooni kiirust. Kiiruskonstandid varieeruvad suhteliselt vähe erinevate eetrite korral (esimesed kolm rida tabelis 5) ning seda saab vastavusse viia doonormolekuli kaugel oleva positsiooniga reaktsiooni siirdeolekus (joonis 6).

Silaan	Grignardi reaktiiv	k, s ⁻¹	Meetod
Si(OEt) ₄	<i>n</i> -BuMgCl · Bu ₂ O	0.20 ± 0.02	B
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	0.31 ± 0.01	B
	<i>n</i> -BuMgCl · THF	0.12 ± 0.03	A
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₃ N	(1.7 ± 0.02) × 10 ⁻³	A

Tabel 5. Kiiruskonstandid tetraetoksüsilaani reaktsioonis monosolvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidiga tolueni keskkonnas temperatuuril 20°C.



Joonis 6. Reaktsiooni siirdeolek. B tähistab doonormolekuli.

Samas kui Grignardi reaktiivis kasutati solvateerijana trietüülamiini oli kiiruskonstant oodatust väiksem (tabelis 5 viimane rida), mis võib viidata sellele, et reaktsioonimehhanism võib olla trietüülamiini korral teistsugune.

Järgnevalt varieeriti nii Grignardi reaktiivi steerikat kui ka silaani steerikat, et uurida selle mõju reaktsiooni kiirusele ja tasakaalule. *n*-butüülrühma asendamine isopropüülrühmaga Grignardi reaktiivis suurendab tasakaalukonstanti (tabel 6) kahe faktori tõttu. Esiteks suureneb vastavalt Grignardi reaktiivi takistus koordineerumisel doonoriga. Teisest küljest on silaani steeriline takistus võrreldes dietüüleetriga väiksem. Ent rohkem avaldab aga steerika varieerimine mõju kiiruskonstandile viies selle ligikaudu sajakordsele vähenemisele.

Silaan	Grignardi reaktiiv	$K, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	k, s^{-1}	Meetod
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	$n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1.22 ± 0.02	0.31 ± 0.01	B
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	$i\text{-PrMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	2.40 ± 0.02	$(1.17 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	A

Tabel 6. Grignardi reaktiivi alküülrühmade steerika varieerimisel saadud kiirus-ja tasakaalukonstantide võrdlus.

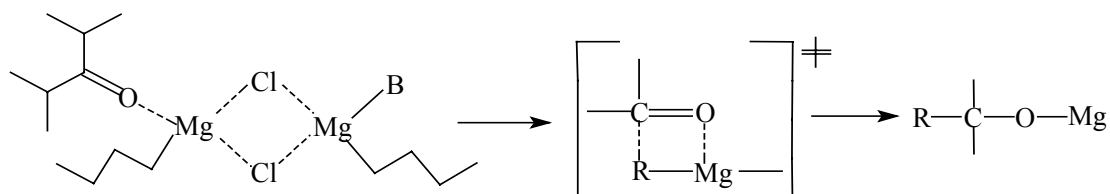
Silaani mahukuse suurendamine (tabel 7) omab väikest efekti tasakaalu nihutamisel soovitud suunas, kuid reaktsiooni kiirus kahaneb selle tõttu märgatavalt, nagu ka Grignardi reaktiivi steerilise takistuse suurendamisel.

Silaan	Grignardi reaktiiv	$K, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	k, s^{-1}	Meetod
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	$n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1.22 ± 0.02	0.31 ± 0.01	B
$i\text{-PrSi}(\text{OEt})_3$	$n\text{-BuMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	0.8 ± 0.2	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	A

Tabel 7. Silaani steerika varieerimisel saadud kiirus-ja tasakaalukonstantide võrdlus.

10. Meetodi laiendamine ketoonide reaktsioonidele

Antud meetodi laiendamise eesmärgil tehti mõned eel katsed ka *n*-butüülmagneesiumkloriidi ja diisopropüülketooni vahel tolueeni keskkonnas, kus solvateerijatena kasutati trietüülamiini ning etüületrit (tabel 8). *n*-Butüülmagneesiumkloriidi ja diisopropüülketooni vahel kulgeb reaktsioon:



Trietüülamiiniga tehtud katses oli tasakaalukonstant nii väike, et seda ei olnud võimalik määrata.

Ketoon	Grignardi reaktiiv	$K, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	k, s^{-1}	Meetod
<i>i</i> -Pr ₂ CO	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	1.46 ± 0.3	1.55 ± 0.03	B
	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₃ N	-	0.1505 ± 0.003	B

Tabel 8. Tasakaalu- ja kiiruskonstantide väärtused diisopropüülketooni ja *n*-BuMgCl vahelistes reaktsioonides tolueeni keskkonnas temperatuuril 20 °C.

Kompleksatsioonitasakaalukonstante on püütud määrata erinevate eetrite lahustes ning ketoonidest on kasutatud näiteks pinakoliini (tabel 9) [33, 34]. Käesolevas eksperimendis saadud andmeid on nendega raske võrrelda, kuna enamuse neid reaktsioone on läbi viidud alküülmagneesiumbromiididega eetrilahustes, kuigi tasakaalukonstandi dimensioon on ühesugune ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$). On teada, et viimaste assotsatsiooniaste muutub juba madalatel kontsentratsioonidel [22], kuid kasutatava meetodi eelduseks oli, et assotsatsiooniaste kasutatavas kontsentratsioonide vahemikus ei muutu. Seega alküülmagneesiumbromiidide korral saadud tasakaalukonstandid võivad sisaldada ka assotsatsiooniaste kaalu, mis suurendab näilikku tasakaalukonstanti.

Grignardi reaktiiv	Solvent	$K, l \cdot mol^{-1}$	k, s^{-1}	C
PrMgCl [33]	Et ₂ O	3.8 ± 1.2	1.09 ± 0.20	0-0.4 (N)
PrMgBr [33]	Et ₂ O	11.6 ± 2.2	0.054 ± 0.004	0-0.6 (N)
PrMgBr [33]	<i>i</i> -Pr ₂ O	62 ± 22	0.248 ± 0.006	0-0.6 (N)
PrMgBr [33]	Bu ₂ O	96 ± 22	0.219 ± 0.002	0-0.6 (N)
PrMgBr [34]	anisool	2.8 ± 0.7	2.26 ± 0.08	0.16-0.34 (N)

Tabel 9. Tasakaalu- ja kiiruskonstantide väärtused pinakoliini reaktsioonides erinevate Grignardi reaktiividega erinevates eetrites temperatuuril 20 °C. N tähistab Grignardi reaktiivi monomeeri kontsentratsiooni.

Antud uurimustöö tulemusi võib võrrelda Ashby [35] tehtud eksperimendiga (tabel 10), kus ta viis läbi reaktsiooni metüülmagneesiumbromiidi ja 2-metüülbensofenooni vahel võttes ketooni liias. Sel juhul alküülmagneesium-bromiidi assotsatsiooniaste ei muutu, kuna tema kontsentratsioon on tühine võrreldes ketooniga. Samuti on käesoleva uurimustööandmed võrreldavad reaktsiooniga propüülmagneesiumkloriidi ja pinakoliini vahel etüületris (tabelis 9 esimene rida), sest alküülmagneesiumkloriidide assotsatsiooniaste kasutatud kontsentratsioonide vahemikus ilmselt ei muutu [22, 33]. Nii propüülmagneesiumkloriidi kui ka butüülmagneesiumkloriidi alküülrühmade steerilised takistused on omavahel võrdlemisi sarnased, samuti on omavahel lähedased pinakoliin ja diisopropüülketoon. Ashby saadud tasakaalukonstant (tabelis 10 esimene rida) [35] ja Koppeli saadud tasakaalukonstant (tabelis 9 esimene rida) [33] on võrreldavate väärtustega, mis on ka loogiline, kuna mõlemad Grignardi reaktiivid on valmistatud etüüleetri keskkonnas. Samas pole nii Ashby kui ka teised tasakaalukonstandi arvutamisel eetri kontsentratsiooni arvesse võtnud. Kuna eetri kontsentratsioon on eetri keskkonnas valmistatud Grignardi reaktiivis märkimisväärne, peaks seda siiski arvestama. Sel juhul muutuks tasakaalukonstandi dimensioon üheks. Käesolevas töös on Grignardi reaktiivis etüüleetri kontsentratsioon tühine ning tema kontsentratsiooni arvestamisel tasakaalukonstant oluliselt ei muutuks. Seega andmete vähesuse tõttu on praegu raske tulemusi ketoonidega interpreteerida. Selleks on vaja lisaks uurida temperatuursõltuvusi määramaks reaktsioonide entalpia ning entroopia muutusi, et katse tulemused muutuksid selgemaks.

Ketoon	Grignardi reaktiiv	Solvent	K, l · mol ⁻¹
2-metüülbensofenoon [35]	MeMgBr	Et ₂ O	1.35
diisopropüülketoon	<i>n</i> -BuMgCl · Et ₂ O	tolueen	1.46 ± 0.3

Tabel 10. Tasakaalukonstantide väärtused ketoonide ja Grignardi reaktiivi vahelistes reaktsioonides temperatuuril 20 °C.

11. Järeldused

Käesoleva töö põhjal võib järeldada, et:

- Monosolvateeritud Grignardi reaktiivide kasutamine võimaldab uurida struktuuri ja solvendi mõjusid reaktsiooni tasakaalu- ja kiiruskonstandile eraldi.
- Doonorsolvendi steerika varieerimine Grignardi reaktiivi ja tetraalkoksüsilaani vahelises reaktsioonis avaldab mõju tasakaalukonstandile- mida tugevam on solvateerija, seda rohkem on tasakaal nihutatud lähteoleku suunas.
- Donoorse solvendi mahukuse varieerimine ei mõjuta oluliselt kiiruskonstante.
- Nii Grignardi reaktiivi kui ka silaani mahukuse suurendamine viis kiiruskonstantide ligikaudu saja kordsele vähenemisele.
- Monosolvateeritud Grignardi reaktiivi ja klorosilaani vaheline reaktsioon toimub ilmselt sama mehhanismi järgi kui osaliselt solvateeritud Grignardi reaktiivide korral.
- Ilmselt on võimalik meetodit kasutada ka teiste reagentide korral, nt karbonüülühendite korral, mille reaktsiooni esimeses staadiumis toimub solvendi molekuli asendamine magneesiumi tsentris.

12. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti uutset meetodit kiirus- ja tasakaalukonstantide eraldi määramiseks Grignardi reaktsioonis alkoksüsilaanide ja ketoonidega ning mõõdeti pseudomonomolekulaarsed kiiruskonstandid tetraetoksüsilaani reaktsioonis *n*-butüülmagneesiumkloriidiga, mis solvateeritud dibutüüleetriga, dietüüleetriga või tetrahüdrofuraaniga tolueni keskkonnas. Analoogilistes mõõtmistes kasutati ka isopropüülmagneesiumkloriidi, isopropüültrietoksüsilaani ning diisopropüülketooni. Arvutati reaktsioonide kiirus- ja tasakaalukonstandid ning vaadeldi steerilisi efekte neis reaktsioonides.

Meetodi kasutamisel eeldati, et monosolvateeritud Grignardi reaktiivi olemus (struktuur, assosatsiooni aste jne.) jääb samaks laias kontsentratsiooni vahemikus ning reaktsiooni tasakaalu- ja kiiruskonstanti saab eraldi määrata. Käesolev uurimustöö kinnitab selle meetodi rakendatavust struktuuri- ja solvendiefektide detailseks uurimiseks ja kvantitatiivseks kirjeldamiseks alkoksüsilaanide ja ketoonidega toimuvates Grignardi reaktsioonides.

13. Summary

The purpose of this investigation was a determination of the equilibrium and the rate constants separately for the investigation into solvent and structure effects in the Grignard reaction with alkoxysilanes in toluene solutions at 20 °C. Taking into account that alkylmagnesium chlorides are essentially dimeric species over a wide concentration range and assuming the steady state conditions and fast complexation equilibrium the constants can be obtained using equation 5. Pseudo-first-order rate constants were determined for the reactions of tetraethoxysilane with *n*-butylmagnesium chloride solvated with dibutyl ether, diethyl ether, and THF in toluene. Also isopropylmagnesium chloride, isopropyltriethoxysilane and diisopropylketone were involved in a similar investigation. Fast reactions were investigated by using thermographic method and slow reactions by using GLC. Rate and equilibrium constants were calculated for the reactions and the steric effects in the reactions were discussed.

In conclusion applicability of the method for investigations into solvent and structure effects in the Grignard reactions has been proved.

14. Kasutatud kirjandus

1. Arkles, B. Grignard reagents and silanes. In *Handbook of Grignard Reagents* (Silverman, G. S., Rakita, P. E., eds.), Marcel Dekker, New York, 1996, Chapter 32, 667-676, 708.
2. Tuulmets, A., Nguyen, B. T., Panov, D., Sassian, M., Järv, J. Kinetics of the Grignard reaction with silanes in diethyl ether and ether-toluene mixtures. *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9933-9937.
3. Reid, A. F., Wilkins, C. J. The kinetics and mechanism of the reactions of the halogenotrimethylsilanes with methylmagnesium halides. *J. Chem. Soc.*, 1955, 4029-4034.
4. Corriu, R. J. P., Henner, B. Mechanism of nucleophilic substitution at silicon: kinetic evidence on the slow formation of a pentacoordinate silicon intermediate. *J. Organomet. Chem.*, 1975, **102**, 407-416.
5. Tuulmets, A., Hõrak, M., Kõopere, T., Ruotsi, J. Kinetics of the reaction of tetraethoxysilane with ethylmagnesium chloride in ethyl ether and in the mixtures of ether with toluene. *Org. React. (Tartu)*, 1982, **19**, 102-119.
6. Tuulmets, A., Panov, D., Sassian, M. On the mechanism derived from kinetic solvent effects of Grignard reactions with silanes. *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 3943-3945.
7. Tuulmets, A., Nguyen, B. T., Panov, D. Grignard reaction with chlorosilanes in THF: A kinetic study. *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 5071-5076.
8. Parris, G. E., Ashby, E. C. The composition of Grignard compounds. VII. The composition of methyl- and tert-butylmagnesium halides and their dialkylmagnesium analogs in diethyl ether and tetrahydrofuran as inferred from nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1206-1213.
9. Ashby, E. C. A detailed description of the mechanism of reactions of Grignard reagents with ketones. *Pure & Appl. Chem.*, 1980, **52**, 545-569.
10. Wakefield, B. J. Organomagnesium methods in organic synthesis. *Academic Press*, 1995, 8.
11. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. (Lindsell W. E., Wilkinson G., ed), Pergamon Press, 1982, Vol. 1, Chapter 4.

12. *Comprehensive Organometallic Chemistry. II.* (Lindsell W. E. in Wilkinson G., ed), Pergamon Press, 1995, Vol 1, Chapter 3.
13. Tuulmets, A., Kullamaa, P., Mikk, M. Toluene solutions of n-butylmagnesium bromide-diethyl ether complexes. *Tartu Ülikooli Toim.*, 1994, **975**, XXII, 139-144.
14. Klovov, B. A. Vlijanije stepeni solvatatsii etilmagniihlorida dietilovõm efirom na sostav produktov jego vzaimodeistvija s organotrihlorsilanami. *Žurnal Prikladnoi Himii*, 1995, **68**, 120-122.
15. Tuulmets, A., Mikk, M., Panov, D. Partially solvated alkylmagnesium chlorides in toluene. *J. Organomet. Chem.*, 1996, **523**, 133-138.
16. Tuulmets, A., Panov, D. Solvation effects in partially solvated Grignard reagents. *J. Organomet. Chem.*, 1999, **575**, 182-186.
17. Tuulmets, A. Formation of partially solvated Grignard reagents in toluene. *Tartu Ülikooli Toim.*, 1993, **966**, XXI, 175-187.
18. Tuulmets, A., Mikk, M., Panov, D. Schlenk equilibrium in toluene solutions. *Main Group Met. Chem.*, 1997, **20**, 1-5.
19. Westera, G., Blomberg, C., Bickelhaupt, F. The chemical shift of EtMgBr and Et₂Mg as a qualitative measure of the basicity of electron-donating solvents. *J. Organomet. Chem.*, 1978, **155**, 55-57.
20. Ducom, J. Basicite des solvants des organomagnesiens. *J. Organomet. Chem.*, 1973, **59**, 83-96.
21. Arkles, B. Silicon esters and ethers. *Gelest Catalogue*, 2000, 21-33
22. Walker, F. W., Ashby, E. C. The composition of Grignard compounds. VI. The nature of association in tetrahydrofurane and diethyl ether solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3845-3850.
23. Tuulmets, A., Pällin, V., Tammiku, J., Burk, P., Raie, K. Solvent effects in the Grignard reaction with alkynes. *J. Phys. Org. Chem.*, 2002, **15**, 701-705.
24. Rudolph, S. E., Charbonneau, L. F., Smith, S. G. Kinetics and mechanism of the reaction of Grignard reagents with ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7083-7093.
25. Holm, T., Crossland, I. Mechanistic features of the reactions of organomagnesium compounds. In *Grignard reagents: New developments*. (Richey, H. G., Jr., ed.), USA, 2000, chapter 1, 1-3.

26. Ioffe, S. T., Nesmejanov, A. N. Metodõ elementoorganitseskoi himii. Mg, Be, Ga, Sr, Ba. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1963, 562 s.
27. Panov, D. Osaliselt solvateeritud *n*-butüülmagneesiumkloriidi lahused tolueenis. *Diplomitöö*, Tartu, 1994.
28. Allsalu, M.-L., Vahemets, H. *Tiitrimeetria*, Tartu, 1989, 31-42.
29. Giošon, Ž., Gijjemen, K. Kolitšestvennaja gazovaja hromatografija I. Mir, Moskva, 1991, 533-535.
30. Koppel, I. A., Palm, V. A. The influence of the solvent on organic reactivity. In *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Chapman, N. B., Schorter, J., eds.), Plenum Press, New York, 1972, Chapter 5, 203-280.
31. Tuulmets, A. Effect of solvents in Grignard reaction. XIII. A quantitative treatment of the medium effects. *Org. React.* (Tartu), 1974, **11**, 81-100.
32. Palm, V. A. *Osnovõ kolitšestvennoi teorii organitšeskih reaktsii*. Izd. Himii, 1967.
33. Koppel, I., Luuk, M., Tuulmets, A. *Reakts. Sposobn.* Vlijaniye rastvoritelja na reaktsiju Grinjara. IV. Prostõje alifatitšeskije efirõ. *Reakts. Sposobn. Org. Soedin.*, 1969, **6**, 246-256.
34. Viirlaid, S., Tuulmets, A. Vlijaniye rastvoritelja na reaktsiju Grinjara. XI. Anizol. *Reakts. Sposobn. Org. Soedin.*, 1974, **11**, 61-67.
35. Ashby, E. C., Laemmle, J., Neumann, H. M. Organometallic reaction mechanisms. VIII. A detailed description of the mechanism of methylmagnesium bromide addition to 2-methylbenzophenone. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **94**, 5421-5434.

Tänuavaldus

Käesolevaga soovin avaldada tänu oma juhendajale, Prof.-emer. Ants Tuulmetsale ning TÜ Orgaanilise- ja Bioorgaanilise Keemia Instituudi teadurile Dmitri Panovile, kes on osutanud hindamatut abi antud töö valmimise käigus.