

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Н. Ф. БОГОМОЛОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА К ОЛЕФИНАМ

SiF_4 является аналогом фтористого бора и напоминает его многими физическими и химическими свойствами. Как и фтористый бор, он может вступать в комплексные соединения с органическими и неорганическими молекулами, содержащими фтор, азот или кислород, и может заменять фтористый бор в качестве катализатора для некоторых органических реакций.

В обычных условиях SiF_4 — бесцветный газ, т. пл. — 77° , т. кип. — 65° (2 ат), критическая температура $-1,5^\circ$, критическое давление 50 ат. В литературе имеются указания на приготовление катализаторов для полимеризации олефинов и крекинга газойля путем обработки окиси алюминия газообразным SiF_4 (1, 2). Указывается также, что SiF_4 был использован вместо BF_3 для удаления элементов воды и аммиака из спиртов, уксусной кислоты и ацетамида с целью получения сложных эфиров (3).

При описании реакции образования простых и сложных эфиров из спиртов и олефинов или из спиртов и кислот или из олефинов и кислот в присутствии BF_3 упоминается возможность проведения этих реакций также в присутствии SiF_4 или TiF_4 (7).

В присутствии BF_3 реакции алкилирования, полимеризации и т. п. проходят при невысоких температурах и давлениях, например, простые эфиры образуются при пропускании газообразных олефинов в спирт, насыщенный смесью безводных HF и BF_3 при температурах от -5 до $+30^\circ$ и давлениях от 1 до 60 ат (6); в то же время молекулярное соединение BF_3 со спиртами является катализатором для полимеризации олефинов при температурах от $+20$ до $+100^\circ$ и атмосферном давлении (8).

В нашей работе исследовалась возможность присоединения спиртов к изобутилену и изоамиленам в присутствии SiF_4 при различных температурах и давлениях, для чего были приготовлены комплексные соединения SiF_4 с метиловым, этиловым, изопропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами и определены их основные физические свойства (см. табл. 1).

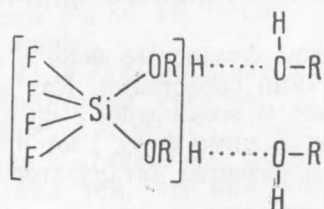
При комнатной температуре и атмосферном давлении спирты поглощают газообразный SiF_4 в соотношении $\text{SiF}_4 : \text{ROH} = 1 : 4$ с образованием комплексных соединений, представляющих собой кислые, бесцветные прозрачные жидкости, в которые молекулы спирта и SiF_4 входят в неизменном виде. При нагревании или при понижении давления выделяется некоторое количество SiF_4 , поэтому перегонку комплексов в том составе, который получается при насыщении, не удается провести ни

при атмосферном давлении, ни в вакууме. При нагревании комплекс метилового спирта частично дегидратируется с образованием диметилового эфира, выделяющаяся при этом вода гидролизует SiF₄. Из комплек-

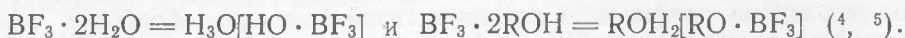
Таблица 1

Спирт	Уд. вес		Ковэффц. рефракции		Уд. электропроводность
	спирт	комплекс	спирт	комплекс	
Метиловый	0,792	1,2720	1,3308	1,3545	1,065 · 10 ⁻²
Этиловый	0,800	1,1065	1,3630	1,3555	—
Изопропиловый	0,794	1,0158	1,3780	1,3660	1,105 · 10 ⁻²
Изобутиловый	0,801	0,9389	1,3985	1,3906	—
Изоамиловый	0,810	0,9255	1,4088	1,3994	—

сов других спиртов образуются соответствующие олефины. Максимальная координационная валентность кремния равна шести и, так как в комплексных соединениях со спиртами SiF₄ связывает четыре молекулы спирта, то, очевидно, строение этих комплексов можно представить как

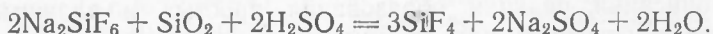


аналогичное строению молекулярных соединений BF₃ с двумя молекулами воды или спирта



Экспериментальная часть

SiF₄ получали по реакции



Обычно в стеклянную круглодонную колбу помещали 20 г Na₂SiF₆ и 20 г измельченного прокаленного силикагеля, прибавляли постепенно 30—35 мл олеума и медленно нагревали колбу. Комплексы спиртов образуются при медленном пропускании через ловушку со спиртом струи сухого SiF₄ до полного насыщения. Смесь изоамиленов и изобутилен получали путем дегидратации соответствующих спиртов над Al₂O₃, причем для получения изоамиленов употребляли технический изоамиловый спирт с т. кип. 126—131°, в котором возможно присутствие изоамилового спирта (т. кип. 130°) и вторичного активного бутилкарбинола (т. кип. 128°). При дегидратации этих спиртов получают 2-метилбутилен-3 (т. кип. 20,1°), 2-метилбутилен-1 (т. кип. 31°); кроме того, при дегидратации возможна изомеризация двойной связи и образование 2-метилбутилена-2 (т. кип. 38,6°). Полученная смесь изоамиленов перегонялась из колбы с елочным дефлегматором в пределах 20—38°.

Реакцию с изоамиленами проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в круглодонной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, после которого ставили ловушку, погруженную в смесь снега с солью.

В колбу наливали изоамилены и комплексы спиртов в соотношении 1:1 объемн. и перемешивали в течение 2—4 час., затем углеводородный слой отделяли от нижнего слоя, промывали и перегоняли из колбы с елочным дефлегматором. В случае реакции с комплексом метилового

спирта после отгонки не вошедших в реакцию изоамиленов перегонялась одна фракция, кипящая в пределах $80-85^\circ$ с n_D^{20} 1,3920 и d_4^{20} 0,7671. Полученная фракция имеет сильный эфирный запах и является смесью метилтретичноамилового эфира (т. кип. $86-87^\circ$) и, возможно, метилизопропилкарбинолметилового эфира (т. кип. $81,5^\circ$). MR_D вычислено 31,551, найдено 31,630. В условиях опыта в реакцию вступает 30—40% взятой смеси изоамиленов, очевидно, углеводороды с двойной связью при третичном углеороде. Никаких побочных реакций при этом не было замечено.

Комплексы этилового, изопропилового и изобутилового спиртов в этих условиях не реагируют с изоамиленами.

При 0° и атмосферном давлении присоединение метилового спирта к изоамиленам замедляется и при температуре -20° и ниже совсем не идет. Был поставлен опыт присоединения метилового спирта к изоамиленам при комнатной температуре и высоком давлении. Опыт проводили в стальной ампуле с подвижным поршнем при комнатной температуре и давлении от 50 до 3000 ат в статических условиях, без перемешивания. В этом случае были получены лишь следы метилизоамиловых эфиров.

При одновременном пропускании комплекса метилового спирта и изоамиленов через стеклянную трубку, заполненную стеклянной ватой и нагреваемую в электропечи при температурах от 50 до 300° и атмосферном давлении, происходило разложение комплекса с образованием диметилового эфира и гидролиз SiF_4 до SiO_2 ; олефины при этом не изменялись.

При высокой температуре и высоком давлении комплекс метилового спирта разлагается с гидролизом SiF_4 , и происходит полимеризация олефинов. При взаимодействии комплекса метилового спирта с изоамиленами при температуре 300° и давлении 2600 ат, которое создали сжатым пропиленом, SiF_4 гидролизовался до SiO_2 , и получена была широкая смесь продуктов совместной полимеризации олефинов с началом кипения 65° ; до 173° выкипало 54%, остаток представлял собой густое темнокоричневое масло; n_D^{20} дистиллата 1,4190.

Присоединение метилового спирта к изобутилену проводили в запаянных стеклянных ампулах при взбалтывании смеси комплекса спирта и олефина в течение 2—3 час. при комнатной температуре.

При соотношении спирта к олефину 1,3:1 или 1:1 получается метилтретичнобутиловый эфир, т. кип. $54-55^\circ$, n_D^{20} 1,3755. В условиях опыта в реакцию входит 70—80% взятого изобутилена, причем совершенно не имеет места полимеризация изобутилена или какие-нибудь другие побочные реакции.

Поступило
20 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Chem. Abstr., 5457^s, 1945; Ам. пат. 2381481. ² Chem. Abstr., 7726d, 1947; Ам. пат. 2425463. ³ J. A. Gierut, E. J. Sowa, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 897 (1936). ⁴ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора, как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ⁵ Я. М. Паушкин, ЖПХ, 21, № 12, 1199 (1948). ⁶ Chem. Abstr., 4076, 1946; Ам. пат. 2399126. ⁷ Chem. Abstr., 5466 (1940); Ам. пат. 2197023. ⁸ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Нефт. хоз., № 10 (1947).