

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и И. Г. ХАСКИН

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В СВЯЗЯХ С КРЕМНИЕМ

Как известно, изотопный обмен атомов водорода в связях $C-H$ сильно замедлен или вовсе не идет. Он наблюдается лишь, если эта связь ослаблена соответствующими заместителями в молекуле. Эта особенность была объяснена одним из нас ⁽¹⁾ тем, что углерод в соединениях окружен электронной оболочкой, не имеющей свободных электронных пар, к которым мог бы присоединяться дейтерий от воды или другого донора раньше, чем разорвется одна из связей $C-H$. Поэтому такой обмен требует высокой энергии активации и протекает очень медленно.

В согласии с этими представлениями, согласно литературным данным, водородный обмен также сильно затруднен в связях $H-H$ и $B-H$, около которых тоже нет свободных электронных пар.

Те же особенности должна обнаруживать связь $Si-H$ в кремнеорганических соединениях, где оболочка атома кремния также не содержит свободных электронных пар. Изучение изотопного обмена в этих соединениях может служить для дальнейшей проверки изложенных соображений, а также имеет самостоятельный интерес, так как он еще не исследовался.

В настоящей работе был изучен обмен водорода в связях $Si-H$ на дейтерий тяжелой воды и тяжелого этилового спирта C_2H_5OD с силанами $HSi(C_2H_5)_3$ и $HSi(C_6H_5)_3$, а также с триэтоксисиланом $HSi(OC_2H_5)_3$ при разных условиях опыта. Соединения эти достаточно стойки по отношению к указанным донорам дейтерия.

Исходный силикохлороформ получался действием HCl на кремний при 300° . Триэтилсилан получался взаимодействием силикохлороформа с гриньяровским реактивом и очисткой фракционированием (т. кип. $107-108^\circ$, $d_4^{20} = 0,7301$). Трифенилсилан получался тем же путем. Продукт отгонялся под уменьшенным давлением и застывал в бесцветную кристаллическую массу с т. пл. 36° . Триэтоксисилан получался взаимодействием силикохлороформа с этиловым спиртом в бензольном растворе ⁽²⁾ и также очищался фракционированием (т. кип. 134° , $d_4^{20} = 0,8753$).

Обмен велся в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в термостат. Вода с триэтилсиланом и трифенилсиланом образует двухфазовую систему, а со спиртом первый дает гомогенный раствор. В некоторых опытах обмен с водой велся в гомогенном пиридиновом и диоксановом растворе. Триэтоксисилан образует со спиртом гомогенный раствор.

Так как силаны содержали большое количество необменивающихся атомов водорода на один обменивающийся, то даже при полном обмене относительное изменение плотности воды мало. Поэтому в боль-

шинстве опытов определялось содержание дейтерия в силане после обмена. Для этого вещество сжигалось и содержание дейтерия в полученной воде определялось флотационным методом.

Так же определялось содержание дейтерия в спирте. В некоторых опытах содержание дейтерия определялось в воде после обмена. При этом не было найдено изменения плотности, выходящего за пределы возможных ошибок измерения.

Вода отделялась от триэтилсилана в делительной воронке. Со спиртом он дает азеотропную смесь, кипящую около 65°. Поэтому, после того как было установлено отсутствие обмена с водой, спирт отмывался добавлением воды. От трифенилсилана и триэтоксисилана вода отгонялась с бензолом по Дину и Старку. Перед изотопным анализом силаны очищались промывкой и фракционированием.

Результаты некоторых типичных опытов представлены в табл. 1 вместе с указанием температуры и времени обмена, а также добавляемых катализаторов.

Таблица 1

Вещество	Донор	Катализатор	Т-ра в °C	Время в часах	Плотность воды		
					началь- ная % D ₂ O*	от сжигания	
						ед. полный об- мен вычис- лений	γ най- дено
HSi(C ₂ H ₅) ₃	D ₂ O	—	116	51	2,48	165	0
	D ₂ O	H ₂ SO ₄	116	49	2,48	163	0
	D ₂ O	KOH	116	70	2,48	164	4
	D ₂ O + пиридин	—	118	50	20,44	1220	7
	D ₂ O + диоксан	—	100	12	3,25	212	15
	D ₂ O + диоксан	H ₂ SO ₄	100	15	3,25	211	6
	C ₂ H ₅ OD	CH ₃ COONa	116	117	6,49	346	0
	C ₂ H ₅ OD	KHSO ₄	118	146	6,49	346	0
HSi(C ₆ H ₅) ₃	D ₂ O	—	18	335	6,08	306	5
	D ₂ O	—	118	71	2,48	164	7
	D ₂ O	NaOH	103	18	6,04	340	13
	D ₂ O	H ₂ SO ₄	118	70	2,48	165	0
	D ₂ O + диоксан	H ₂ SO ₄	100	15	3,25	212	0
HSi(OC ₂ H ₅) ₃	C ₂ H ₅ OD	—	20	49	6,50	350	2

* Для спирта — содержание D в гидроксиле.

Из приведенных данных видно, что даже при длительном нагревании с кислотой или щелочью ни один из трех исследованных силанов не обнаруживает никакого обмена с тяжелой водой или тяжелым спиртом. Найденное в нескольких случаях ничтожное содержание дейтерия в силанах не превышает нескольких процентов от ожидаемого для полного обмена и может быть приписано захвату следов воды.

Аналогичные соединения углерода обнаруживают такое же поведение относительно обмена. Трифенилметан не обменивает водорода с тяжелой водой при 110° за 144 часа в присутствии щелочи, изобутан дает лишь медленный обмен с 100% серной кислотой, содержащей тритий ⁽³⁾.

Обмен водорода на дейтерий в связях C—H идет путем ионизации или электрофильного замещения ⁽¹⁾. Имеющихся данных недостаточно для сравнения обменоспособности водорода в связях с углеродом и кремнием по ионизационному механизму.

Электроотрицательность углерода больше, чем водорода, и это вызывает частичную поляризацию связи C[−]—H⁺, способствующую

электрофильным реакциям. Наоборот, электроотрицательность кремния меньше, чем у водорода, и поэтому связь поляризована в обратном направлении $\text{Si}^+ - \text{H}^-$. В этом случае обмен по электрофильному механизму маловероятен и для него типично нуклеофильное замещение. В согласии с этим, силаны реагируют нуклеофильно со щелочами, амидами металлов, алкохолями и др.

До сих пор не было достоверно обнаружено существование водородного обмена изотопов по нуклеофильному механизму и последний маловероятен из-за малой стойкости отрицательного иона водорода. Возможно, что этим объясняется отсутствие обмена в изученных здесь кремнеорганических соединениях в указанных условиях.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
24 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949). ² М. Е. Havill, J. Joffe and H. W. Post, Journ. Org. Chem., 13, 280 (1948). ³ T. D. Stewart and D. Harman, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 1135 (1946); M. S. Kharash, W. G. Brown and J. G. McNab, Journ. Org. Chem., 2, 36 (1937).