

И. Г. ХАСКИН

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ И ТЯЖЕЛОГО КИСЛОРОДА В ХИМИИ КРЕМНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 7 V 1952)

Наряду со сходством между органическими и соответствующими кремнийорганическими соединениями, между ними имеются существенные различия в химическом поведении, обусловленные тем, что в кремнийорганических соединениях на функцию углерода налагается функция кремния. Для выяснения некоторых особенностей взаимного влияния атомов в молекулах кремнийорганических соединений мы применили изотопный метод.

Известно, что изотопный обмен водорода в связях С—Н сильно замедлен или вовсе не идет. Он наблюдается лишь при активации соответствующими заместителями в молекуле и происходит обычно по ионизационному или электрофильному механизму. Такая инертность была объяснена А. И. Бродским⁽¹⁾ тем, что углерод в соединениях не имеет неподеленных электронов, к которым мог бы присоединяться дейтерий какого-нибудь донора до разрыва одной из связей С—Н. Можно было предположить, что и водород, связанный с кремнием, также не имеющим в кремнийорганических соединениях неподеленных электронов, будет инертен в отношении обмена.

Для проверки этого предположения были синтезированы и подвергнуты обмену с различными донорами дейтерия триэтилсилан $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, трифенилсилан $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и триэтоксисилан $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Донорами дейтерия служили тяжелая вода D_2O , тяжелый этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ и тяжелый диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ND}$. В некоторых опытах с тяжелой водой для гомогенизации растворов применялись диоксан и пиридин.

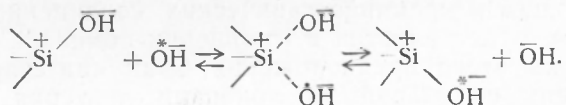
Результаты определения плотности вод от сжигания силанов и обменных вод показали, что ни один из трех исследованных силанов не обнаруживает обмена с указанными выше донорами дейтерия даже при длительном нагревании (118°, 146 час.) с растворами кислот и оснований в D_2O или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ⁽²⁾. Известно, что сходное поведение обнаруживают углеводороды, содержащие третичный атом углерода.

По степени электроотрицательности водород занимает промежуточное положение между углеродом и кремнием. Следствием этого является частичная поляризация связи $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{H}}$, способствующая электрофильным реакциям с замещением протона, и обратная ей поляризация связи $\overset{+}{\text{Si}}-\overset{-}{\text{H}}$, способствующая нуклеофильному замещению у кремния. В согласии с этим силаны реагируют нуклеофильно со щелочами, амидами металлов, алкоголятами и др. В соединениях типа R_3SiH увеличение электроотрицательности группы R способствует таким реакциям. Действительно, ряду возрастающей электроотрицательности $\text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{OC}_2\text{H}_5$ параллелен ряд усиливающейся тенденции к нуклеофильному замещению водорода основаниями

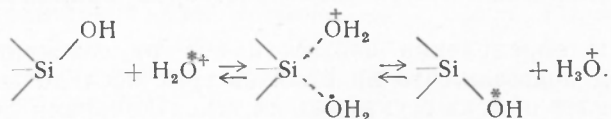
$(C_2H_5)_3SiH < (C_6H_5)_3SiH < (C_2H_5O)_3SiH$. Из сказанного следует, что обмен силанов с донорами протонов маловероятен, так как он должен, по видимому, сопровождаться изменением направления поляризации связи Si—H.

В силанолах R_3SiOH электрофильность кремния больше, чем в силанах. Это позволяло предположить, что в этих соединениях возможен нуклеофильный обмен гидроксиллов. Кислород спиртов не обменивается с кислородом воды, так как связь C—OH в спиртах мало поляризована. Трианизилкарбинол, являющийся исключением, обменивает гидроксильный кислород в присутствии серной кислоты при 95° (3). В этом веществе метоксильные группы, отталкивая электроны, способствуют электрофильной атаке протона на ионизирующийся гидроксил.

Для проверки вышеуказанного предположения был синтезирован триэтилсиланол $(C_2H_5)_3SiOH$ и произведены опыты по обмену его с водой, обогащенной тяжелым кислородом O^{18} . Во всех случаях как без катализаторов, так и с добавками кислот и оснований наблюдался полный обмен. Примером может служить опыт, в котором навески триэтилсиланола и 2,6% раствора едкого натра в тяжелоокислородной воде с избыточной плотностью 124γ нагревались в запаянной стеклянной ампуле 2,5 часа при 100° . После этого компоненты разделялись и подвергались тщательной очистке. Избыточная плотность воды оказалась равной 103γ (вычислено для полного обмена 98γ). Полученный тяжелый триэтилсиланол нагревался 5 час. при 100° с легкой водой без добавок. После обмена вода приобрела избыточную плотность 21γ (вычислено для полного обмена 24γ). Кислородному обмену был подвергнут также трифенилсиланол $(C_6H_5)_3SiOH$, кислород которого за 1 час при 100° обменялся на 40%. Следует принять, что при обмене силанолов в щелочной среде нуклеофильным агентом является гидроксил:



В кислой среде кислород силанола становится оксониевым, это увеличивает положительный заряд на кремнии и облегчает взаимодействие с нуклеофильными молекулами воды через ион гидроксония:

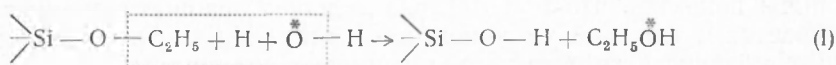


Нуклеофильному обмену кислорода в силанолах способствует насыщенность электронных оболочек кремния. Обмен по ионизационному механизму с образованием свободного силиконий-иона R_3Si^+ , по видимому, невозможен, так как, по нашим данным, отсутствует заметное торможение обмена в щелочной среде, а для *n*-диметиламинофенилсиланола при переходе от нейтральных к кислым растворам, в отличие от соответствующего карбинола, отсутствует сдвиг максимума поглощения света в ультрафиолетовой области (4). Большой положительный заряд на кремнии, способствующий протеканию нуклеофильных реакций по механизму вальденовского обращения, вызывает усиление кислотных свойств силанолов по сравнению с карбинолами: металлический натрий не реагирует с триэтилкарбинолом $(C_2H_5)_3COH$, но реагирует с триэтилсиланолом $(C_2H_5)_3SiOH$ с выделением водорода.

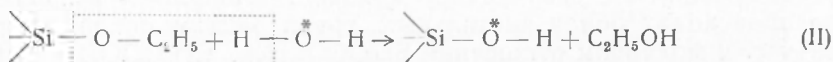
Мы провели также опыты по кислородному обмену силикагеля,

структурная вода которого связана в виде гидроксидов с поверхностными атомами кремния. Обмену подвергался силикагель, предварительно высушенный при 400°. Анализ обменной и структурной воды показал, что обменивается не только кислород структурной воды, удаляющейся при нагревании от 400 до 1200°, но и негидроксильный кислород. Образец, содержащий 3,98% структурной воды, при нагревании с H₂O¹⁸ в запаянной ампуле в течение 30 час. при 100° обменял 19% своего кислорода. Интересно, что в тех же условиях силикагель, вовсе лишенный структурной воды длительным прокаливанием при 1200°, обменивает 17% своего кислорода. Сходные результаты по кислородному обмену силикагеля получил недавно Миллс (5).

Можно было предполагать, что реакция гидролиза этилсиликата Si(OC₂H₅)₄ идет по тому же механизму, как обмен силанолов. В опытах по гидролизу этого вещества при 78° тяжелоокислородной водой с избыточной плотностью 124 γ как без катализаторов, так и с добавками кислот и оснований, вода, полученная от гидрирования образовавшегося спирта, во всех случаях оказалась легкой. Из двух схем гидролиза Si(OC₂H₅)₄

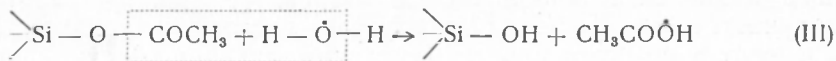


или

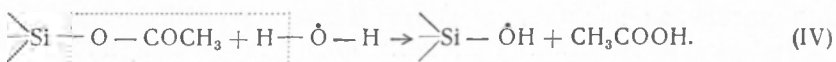


лишь вторая, ацилкислородная, соответствует образованию легкого спирта. Подробнее механизм гидролиза этилсиликата можно представить схемой, аналогичной приведенной выше для обмена силанолов, с заменой связи Si—OH на Si—OEt. Она согласуется с кинетическими данными (6) и допущением о пятивалентном кремнии в переходном состоянии. Подтверждением ее служат также опыты по гидролизу диметилди-*d*-2-бутоксисилана (7), в которых образующийся *d*-2-бутанол обладал той же оптической активностью, что и *d*-2-бутанол, примененный для синтеза этого эфира. Из схемы (II) видно, что дегидратация и обмен образующейся кремневой кислоты не должны влиять на изотопный состав полученного спирта.

Иную картину мы обнаружили при гидролизе тяжелоокислородной водой ацетилсиликата Si(OCOCH₃)₄, бурно протекающем на границе твердой и жидкой фаз. Здесь также можно представить две схемы гидролиза:



или



В опытах, производившихся без катализаторов и с добавками кислот и оснований, анализировалась вода от гидрирования ацетата серебра, полученного из образующейся уксусной кислоты. Согласно схеме (III), эта вода должна иметь избыточную плотность 62 γ (при плотности исходной воды 124 γ), тогда как по схеме (IV) она должна иметь 0 γ. Полученные в различных опытах плотности колебались от 45 до 70 γ. С этим согласуется в основном схема (III), осложненная побочными реакциями. Ацетилсиликат, действительно, является ацетилирующим, но не силицирующим агентом. В ряду C₂H₅OH < Si(OH)₄ < CH₃COOH электрофильность центрального атома и кислотность увеличиваются от спирта к уксусной кислоте. При гидролизе эфироподобного соединения, составленного из любых двух членов этого

ряда, остаток более слабой кислоты сохраняет связь с эфирным кислородом. Гидролиз ацетильных производных кремния нуждается в более подробном исследовании, так как, согласно схеме (III), в результате дегидратации и обмена кремневой кислоты содержание O^{18} в уксусной кислоте зависит от скорости приливания воды к ангидриду, от количества взятой воды, от скорости дегидратации и обмена и от других факторов.

До сих пор речь шла о свойствах атомов и атомных групп, присоединенных непосредственно к атому кремния. Однако влияние кремния распространяется и на более отдаленные части молекул. Мы изучили подвижность водорода в ацетилсиликате $Si(OCOCH_3)_4$. Согласно Г. П. Миклухину⁽⁸⁾, подвижность водорода в производных уксусной кислоты типа CH_3COOR зависит от степени ковалентности связи $O-R$, с которой связана оттяжка электронов от связей $C-H$ в группе CH_3 . В ацетилсиликате связь $O-Si$ менее ковалентна, чем в уксусном ангидриде и этилацетате, но радикал $R = -Si(OCOCH_3)_3$ вследствие сильной электроотрицательности должен способствовать увеличению подвижности водородных атомов связей $C-H$. Наши опыты показали, что при 100° без катализатора ацетилсиликат не обменивается с тяжелой уксусной кислотой CH_3COOD . Добавки небольших количеств ацетата натрия вызывают водородный обмен в системе, усиливающийся с увеличением количества катализатора. Одновременно происходит обмен ацетильных групп между собой. При 100° за 52 час. и молярном отношении $Si(OCOCH_3)_4$, CH_3COOD и CH_3COONa , равном 1:2,3:0,1, обменивается 92% всего водорода в системе. Мы также обнаружили, что в системе уксусный ангидрид, CH_3COOD и CH_3COONa с молярным отношением 1:0,85:0,05 при 100° за 15 час. обменивается 33% водорода системы. В этом случае также происходит взаимный обмен ацетильных радикалов. Подтверждена также затрудненность обмена в уксусной кислоте, из карбоксила которой с содержанием дейтерия, соответствующим 5500 γ , за 7 мес. при комнатной температуре перешло в радикал всего 57 γ .

Подвижность водорода в ацетилсиликате подтверждается способностью его вступать в реакцию конденсации с бензальдегидом. Без катализатора эта реакция не идет. В присутствии CH_3COONa при нагревании образуется коричневая кислота. Например, при 155° за 13 час. выход ее составляет 15%, при 100° за 120 час. 4%. Интересно, что при 100° в реакцию Перкина не вступает ни ацетат свинца, ни уксусный ангидрид с ацетатом натрия. Если брать в качестве солеобразного компонента янтарнокислый натрий, то при 100° за 7—10 час. получается 5—6% фенилпараоксиновой кислоты и немного коричневой кислоты. В обычном синтезе (уксусный ангидрид + сукцинат натрия)⁽⁹⁾ в качестве побочного продукта получается не коричневая, а изофенилкроотоновая кислота, не обнаруженная в наших опытах.

Я благодарен действительному члену АН УССР проф. А. И. Бродскому за руководство и неизменный интерес к этой работе.

Поступило
10 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949). ² А. И. Бродский и И. Г. Хаскин, ДАН, 74, 299 (1950). ³ M. Senkus and W. G. Brown, Org. Chem., 2, 569 (1938). ⁴ H. Gilman and G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 72, 2178 (1950). ⁵ G. A. Mills and S. G. Hindin, *ibid.*, 72, 5549 (1950). ⁶ R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *ibid.*, 72, 5705 (1950). ⁷ R. H. Kriebel and C. A. Burkhard, *ibid.*, 69, 2689 (1947). ⁸ Г. П. Миклухин, ДАН, 70, 437 (1950). ⁹ R. Fittig, H. W. Jaune, Ann., 216, 100 (1883).