

М. И. БАТУЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. МАТВЕЕВА
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ (ДИСИЛИЛМЕТАНА,
1,2-ДИСИЛИЛЭТАНА, ДИПРОПИЛСИЛАНА И ГЕКСИЛСИЛАНА)**

Атом кремния и атом углерода обладают одинаковой внешней электронной оболочкой, преимущественно обуславливающей химические свойства атомов, — двумя s -электронами и двумя p -электронами. Отсюда естественно ожидать примерно одинакового их поведения в образовании тех или иных химических соединений и реакциях последних, а в колебательных спектрах этих соединений — изменений, обусловленных лишь одним механическим влиянием различия в величине массы атомов кремния и углерода. Однако в действительности дело обстоит несравнимо сложнее. Для примера достаточно указать хотя бы на тот факт, что связь $\text{Si} - \text{Si}$ менее прочна, чем связь $\text{C} - \text{C}$, в результате чего силан с цепочкой уже только из шести атомов кремния оказывается весьма нестойким. Если вспомнить длину и разветвленность отличающихся устойчивостью углеродных цепочек, то один этот факт ярко показывает, что никакой близкой аналогии в химическом и физическом поведении атомов кремния и углерода на самом деле нет.

Одним из решающих факторов, приводящих к указанному различию атомов кремния и углерода, является большая электронная оболочка атома кремния ($1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^2$), чем атома углерода ($1s^2, 2s^2, 2p^2$), что обуславливает больший объем атома кремния и большее экранирующее влияние на заряд его ядра. В результате электроотрицательность атома кремния значительно меньше, чем атома углерода. Она у него близка к электроотрицательности металлов четвертой группы, что видно из следующей шкалы электроотрицательности некоторых атомов четвертой группы и др. (по Гюрди): Pb 1,5; Zr 1,6; Ge 1,7; Sn 1,7; Si 1,8; H 2,13; C 2,55. Поэтому в некоторых свойствах кремний тяготеет к металлам в отличие от углерода. Так, энергия связи атома кремния с атомом водорода значительно слабее, а с галоидами (особенно фтором, хлором) и кислородом выше, чем соответствующих связей углерода ⁽¹⁾. Энергия связи $\text{Si} - \text{C}$ (57,6 ккал/моль) — промежуточная между энергиями связей $\text{C} - \text{C}$ (81,6 ккал/моль *) и $\text{Si} - \text{Si}$ (42,5 ккал/моль) ⁽¹⁾; поэтому цепи с чередующимися атомами кремния и углерода стойки в отличие от цепей с одними атомами кремния.

Сказанное находит отражение в некоторых особенностях основных физических констант, а также в исследованных нами на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой спектрах комбинационного рассеяния света четырех кремнеуглеводородов, синтезированных двумя из нас ⁽²⁾. Так например, атом кремния в отличие от атома углерода

* Данные для связи $\text{C} - \text{C}$ у Сиджвика высокие сравнительно с имеющимися в литературе оценками в 58,6 ккал/моль, 62,77 ккал/моль.

сообщает большую поляризуемость молекуле и тем самым обуславливает большую рефракцию. В связи с этим же обстоятельством (а не только лишь в силу большей массы атома кремния) исследованные кремнеуглеводороды, обладая большим межмолекулярным взаимодействием, имеют значительно большие температуры кипения и плотности, (табл. 1).

Таблица 1
Некоторые физические константы четырех
кремнеуглеводородов и соответствующих угле-
водородов

Соединения	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.
C—C—C	1,3397*	0,5824*	— 42,2/760
Si—C—Si	n_D^{20} 1,4115	d_4^{20} 0,6979	+ 14,7/754,3
C—C—C—C	1,3562**	0,5788**	— 0,5/760
Si—C—C—Si	1,4140	0,6987	+ 46,0/746,6
C—C—C—C—C—C—C .	1,3877	0,6837	98,43/760
C—C—C—C—C—C—Si .	1,4129	0,7182	114,5/751
C—C—C—Si—C—C—C .	1,4110	0,7183	111/758

* При — 42,2°.

** При — 15,6°.

В спектрах комбинационного рассеяния исследованных кремнеуглеводородов доминирующей является частота в виде широкой и очень интенсивной линии, расположенной в области 2120—2160 см^{-1} ; она является частотой валентного колебания связи Si—H. У парафиновых углеводородов связи C—H расположены в области ~ 2700 —3000 см^{-1} , причем всегда в виде набора частот, в котором представлены разные формы колебаний (симметричные, антисимметричные) метильной и метиленовой групп. У исследованных кремнеуглеводородов все эти колебания сливаются в одну широкую и интенсивную линию, которую можно разрешить на отдельные компоненты, очевидно, лишь на спектральных аппаратах с большой дисперсией. Частота связи Si—H оказывается самой низкой из всех частот колебаний связей типа R—H, где R=Si, Se, P, S, C, N, O*.

Спектры комбинационного рассеяния света кремнеуглеводородов*. 1. Si—C—Si. $\Delta\nu$ см^{-1} : 173(1), 557(10), 593*(1), 767(9), 853(1), 948(10ш), 1050(3), 1105(1), 1366(3), 2161(12ш), 2898(9), 2941(2).

2. Si—C—C—Si. $\Delta\nu$ см^{-1} : 172(1), 236(3), 560(10), 640(2), 692(3), 785(6), 943(9ш), 993(1), 1039(0), 1115(1), 1251(10), 1420(3), 2157(12ш), 2813(0), 2892(10), 2911(1).

3. C—C—C—C—C—C—Si. $\Delta\nu$ см^{-1} : 269(3*), 288(3*), 317(0), 335(1), 352(0), 367(0), 520(2), 544(1), 600(2), 616(6), 695(3), 750(4ш), 795(2), 867(2*), 925(2), 946(9ш), 963(1), 1003(2), 1040(2), 1071(3*), 1104(2*) 1184(5), 1230(2*дв), 1256(2*), 1287(0), 1306(5ш), 1345(1), 1377(0), 1413(3р), 1449(6ш), 2152(12ш), 2803(0), 2854(7*), 2893(10*), 2915(7*), 2937(5*), 2964(3р).

4. C—C—C—Si—C—C—C. $\Delta\nu$ см^{-1} : 247(3*), 263(3*), 349(3ш), 374(0), 614(6*), 642(3*), 677(1), 722(2*), 752(2*), 800(2*), 838(2*), 879(3), 896(3), 949(4), 1010(0), 1033(7р), 1067(2дв), 1108(0), 1139(0), 1169(0), 1202(9), 1234(0), 1260(0), 1297(3), 1334(1), 1388(0), 1410(4),

* ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная; звездочкой обозначены линии, расположенные на фоне.



Рис. 1



Рис. 2

1455(8ш), 2127(12ш), 2731(2), 2808(1*), 2834(1*), 2868(10р*), 2882(10р*), 2905(7*р), 2932(7р*), 2961(6*р).

Это резкое понижение частоты связи Si—H в значительной мере является проявлением пониженной электроотрицательности Si.

Связь Si—H весьма чувствительна к строению молекулы; в группе SiH₂ дипропилсилана она на ~30 см⁻¹ ниже, чем в группе SiH₃ других трех соединений, что обусловлено сдвигом электронной системы в сторону двух более электроотрицательных соседних атомов углерода.

Область частот связей Si—C также сдвинута в низко-частотную сторону. Частота связи C—C в этане представлена линией 992 см⁻¹, которая в пропане распадается на две — 867 и 1054 см⁻¹, а по мере удлинения цепи — еще на большее число частот, лежащих в интервале 800—1200 см⁻¹. У кремнеуглеводородов мы наблюдаем то же увеличение числа линий с ростом цепи с перемещением их в низкочастотную область: низкочастотная граница этой группы частот Si—C проходит уже не около 800 см⁻¹, как у углеводородов, а около 600 см⁻¹ (557 у Si—C—Si, 560 у Si—C—C—Si; 616 и 614 см⁻¹ у остальных двух кремнеуглеводородов). Что и на этом снижении сказывается пониженная электроотрицательность (металлообразность) атома кремния, а не только его большая масса, видно из того, что связь более тяжелых атомов типа C—R, где R = Cl, Br и др., лежит в более высокой области, чем частота Si—C, или почти в той же (частота C—Cl в H₃C·Cl 710 см⁻¹, C—Br в H₃C—Br 594 см⁻¹ и т. д.).

Таким образом, комбинационные спектры исследованных кремнеуглеводородов вполне отчетливо выявляют пониженную электроотрицательность атома кремния сравнительно с атомом углерода, а также обнаруживают существенную чувствительность связи Si—H к строению молекулы.

Исследованные спектры свидетельствуют и о чистоте синтезированных кремнеуглеводородов: в спектре каждого из последних число частот ниже числа всех теоретически возможных частот и не превышает числа частот соответствующих углеводородов.

В связи с этим следует остановиться на работе (3), из которой мы узнали, что дисилилметан (H₃SiCH₂SiH₃) и 1,2-дисилилэтан (H₃SiCH₂CH₂SiH₃) были ранее нас получены восстановлением соответствующих силанхлоридов LiAlH₄ в этиловом эфире. Однако авторы работы (3) приписали им свойства, резко отличные от свойств дисилилметана и 1,2-дисилилэтана, синтезированных нами (2) (см. табл. 3). По данным канадских исследователей дисилилметан самопроизвольно воспламеняется на воздухе и при обработке водным 60% KOH выделяет почему-то лишь 50% связанного с Si водорода.

Мы повторили ряд опытов, а также получили некоторые дополнительные данные о свойствах H₃SiCH₂SiH₃ и H₃SiCH₂CH₂SiH₃.

Дисилилметан. Восстанавливавшаяся ранее широкая фракция (160—175°) гексахлордисилилметана была разогнана на колонке в 20 теоретических тарелок на две фракции: а) Cl₂HSiCH₂SiCl₃ — т. кип. 161—164° при 755 мм, d_{20}^{20} 1,458 (измерен денсиметром); б) Cl₃SiCH₂SiCl₃ — т. кип. 180—181° при 755 мм, d_{20}^{20} 1,539. При восстановлении 82 г Cl₂HSiCH₂SiCl₃ в 100 см³ изоамилового эфира 37 г LiH, помещенных в куб небольшой ректификационной колонки, получено 15,5 г H₃SiCH₂SiH₃, который собирался в ловушке, охлаждавшейся смесью ацетона и твердой CO₂. При разгонке на колонке в 35 теоретических тарелок над небольшим количеством LiH весь продукт выкипел в пределах 15,2—15,4° при 770 мм; выход 55%. d_4^{20} 0,6929; n_D^{20} 1,4114; MR_D найдено 27,33, вычислено 27,58. Те же результаты получены при реакции Cl₃SiCH₂SiCl₃ с LiH. Определение количества водорода, связанного с кремнием, производилось в приборе Церевитинова разложением навески

в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спиртовым 5% KOH (30% спиртовый и 60% водный KOH давали завышенные результаты).

Найдено %: Н 8,0; 8,1

Вычислено %: Н 7,9

Дисилилметан постоянно соприкасался с воздухом, однако самовоспламенения не наблюдалось ни разу.

1,2-дисилилэтан. Н, связанный с кремнием (разложение 60% водным KOH).

Найдено %: Н 6,5; 6,4

Вычислено %: Н 6,7

Дифференциально-термический анализ* не обнаруживает в $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ каких-либо фазовых превращений при -15° , как об этом сообщается в работе (3). 1,2-дисилилэтан имеет т. пл. -92° и т. превращения в твердом состоянии -102° . Фазовое превращение при

Таблица 3

Формула	Получено в г	Выход в %	Т. кип. в $^\circ\text{C}$ и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Лит. источ- ники
						найд.	выч.	
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{SiH}_3$. . .	11	63	$\frac{+14,7}{754,3}$	$d_4^{20} 0,6979$	$n_D^{20} 1,4115$	27,14	27,58	—
	5	52	$\frac{+28}{760}$	$d_4^{20} 0,754$	—	—	—	(3)
$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$.	120	60—70	$\frac{+46,0}{746,6}$	0,6987	1,4140	32,27	32,21	—92
	—	5	$\frac{67,0-68,5}{760}$	—	—	—	—	—15 (3)

-102° , как показало исследование при помощи поляризационного микроскопа, происходит в твердом состоянии, и жидкой фазы, характерной при плавлении эвтектики, не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что превращение при -102° не связано с наличием каких-либо загрязнений препарата.

На рис. 1 показана микроструктура 1,2-дисилилэтана при -92° (свет поляризованный, 76×90); на рис. 2 — полиморфное превращение того же препарата при -102° (свет поляризованный, 76×90).

Предположение об образовании азеотропных смесей $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{SiH}_3$ и $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ с бутиловым эфиром было отвергнуто на основании сравнения спектров указанных кремнеуглеводородов со спектром бутилового эфира.

Все сказанное выше говорит о достаточной чистоте полученных нами соединений и в то же время полностью противоречит данным канадских исследователей, которые, очевидно, имели или какие-то другие соединения или же смеси $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{SiH}_3$ и $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ с побочными продуктами реакции.

Поступило
12 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, 1, Oxford, 1950, p. 551. ² А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН, **90**, № 3, 387 (1953).
³ W. A. English, A. Taurins, R. V. V. Nicholls, Canad. J. Chem., **60**, No. 9, 646 (1952); Chem. Abstr., **47**, 9258 (1953).

* За проведение анализа выражаем глубокую благодарность Г. Б. Равичу и В. А. Вольновой.