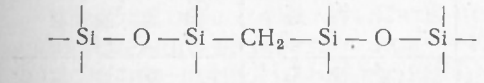
Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и В. И. ЗЕТКИН

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРЕМНИЙУГЛЕВОДОРОДОВ И СИЛОКСАНОВ

В последние годы в литературе появился ряд работ, посвященных синтезу кремнийорганических соединений, имеющих в своей основе чередующиеся атомы кремния и углерода, а также синтезу полимерных соединений с чередующимися силоксановыми звеньями и углеродными атомами ([1–3]);



Несомненный научный и практический интерес представляет изучение физико-химических свойств этих полимерных соединений в сравнении с хорошо изученными полисилоксановыми соединениями ([1]).

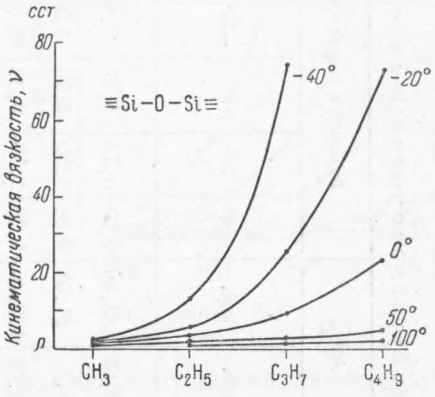


Рис. 1

Описанные нами ([4,5]) гексалкилпроизводные дисиланметана и дисиланэтана являются простейшими соединениями с чередующимися атомами кремния и углерода. Представлялось интересным изучить физико-химические свойства этих, впервые полученных нами кремнийуглеводородов, представляющих два гомологических ряда:

$$R_3SiCH_2SiR_3; \qquad R_3SiCH_2CH_2SiR_3,$$

в сравнении с гексалкилдисилоксанами

$$R_3SiOSiR_3,$$

являющимися простейшими силоксанами.

Гексалкилпроизводные дисиланметана и дисиланэтана были получены нами при действии на соответствующие хлориды магнийорганическими или литийорганическими соединениями; гексалкилпроизводные дисилоксана получены гидролизом соответствующих триалкилгалоид-(этокси)силанов.

В табл. 1 приводятся физико-химические свойства гексаметил-, гексаэтил-, гексапропил-, гексабутилпроизводных трех гомологических рядов.

Из табл. 1 видно, что температуры кипения гексалкилпроизводных дисилоксана ниже, чем соответствующих производных дисиланметана, которые в свою очередь имеют температуру кипения на 10—12° ниже гексалкилпроизводных дисиланэтана. Удельные веса гексалкилдисилоксанов несколько выше, а показатели преломления несколько ниже, чем у соответствующих кремнийуглеводородов.

Нами сравнительно изучалась вязкостно-температурная характеристика рассматриваемых трех гомологических рядов:

$$R_3SiCH_2SiR_3; \quad R_3SiC_2H_4SiR_3; \quad R_3SiOSiR_3,$$

Физико-химические свойства кремнийуглеводородов и силоксанов

Таблица 1

Соединения	Формула соединения	Т. кип. °С	Давление в мм рт. ст.	Т. пл. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Вязкость в сантистоксах					Найдено, %		Вычислено, %	
							найд.	выч.	100°	50°	0°	—20°	—40°	C	H	C	H
Гексаметил-дисиланметан	$(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3$	133—134	756	—71	0,7516	1,4178	53,60	53,80	0,53	0,74	1,29	1,86	2,78	52,58 52,65	12,67 12,68	52,48	12,42
Гексаэтил-дисиланметан	$(C_2H_5)_3SiCH_2Si(C_2H_5)_3$	79—80	2	—	0,8204	1,4568	81,1	81,58	0,88	1,50	3,70	5,97	14,3	62,98 63,21	13,21 13,13	63,92	13,11
Гексапропил-дисиланметан	$(C_3H_7)_3SiCH_2Si(C_3H_7)_3$	122—123	2	—	0,8215	1,4579	109,08	109,36	1,28	2,56	9,36	18,5	80,7	69,50 69,28	13,47 13,59	69,50	14,02
Гексабутил-дисиланметан	$(C_4H_9)_3SiCH_2Si(C_4H_9)_3$	158—159	2	—	0,8265	1,4613	136,80	137,14	1,88	4,66	23,8	81,4	562,6	73,09 72,94	13,43 13,45	72,81	13,59
Гексаметил-дисиланэтан	$(CH_3)_3SiC_2H_4Si(CH_3)_3$	143—144	756	—30	0,7536	1,4198	58,33	58,43	0,82	1,06	1,82	2,66	4,96	54,77 55,11	12,67 12,71	55,15	12,62
Гексаэтил-дисиланэтан	$(C_2H_5)_3SiC_2H_4Si(C_2H_5)_3$	90—92	2	—38	0,8222	1,4588	85,90	86,21	1,24	2,13	5,8	9,55	27,9	65,07 64,87	13,19 13,19	65,10	13,17
Гексапропил-дисиланэтан	$(C_3H_7)_3SiC_2H_4Si(C_3H_7)_3$	132—133	2	—	0,8238	1,4599	113,80	113,99	1,58	3,26	13,2	32,8	133,8	69,89 69,90	13,55 13,46	70,16	13,47
Гексабутил-дисиланэтан	$(C_4H_9)_3SiC_2H_4Si(C_4H_9)_3$	168—169	2	—	0,8295	1,4629	141,60	141,77	2,60	6,84	44,2	128,8	997,5	73,11 73,03	13,59 13,72	73,23	13,63
Гексаметил-дисилоксан	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	99,5	752	—66	0,7638	1,3777	48,87	48,92	—	0,504	0,81	1,17	1,63	44,67 44,60	11,14 11,12	44,45	11,11
Гексаэтил-дисилоксан	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	233	756	—	0,8446	1,4345	76,08	76,70	0,86	1,49	3,16	5,82	10,3	58,54 58,55	12,10 12,26	58,54	12,20
Гексапропил-дисилоксан	$(C_3H_7)_3SiOSi(C_3H_7)_3$	278—280	741	—	0,8382	1,4418	104,13	104,48	1,37	2,81	10	26,4	74,4	65,55 65,58	12,88 12,78	65,45	12,75
Гексабутил-дисилоксан	$(C_4H_9)_3SiOSi(C_4H_9)_3$	180—182	2	—	0,8372	1,4468	132,10	132,26	1,97	4,92	23,6	73,2	274,1	69,45 69,51	13,17 13,11	69,56	13,05

а также зависимость вязкости от строения органического радикала в каждом гомологическом ряду.

На рис. 1, 2 и 3 показана зависимость кинематической вязкости от температуры для гексалкилпроизводных дисиланметана, дисиланэтана и дисилоксана. Кривые показывают, что при повышении молекулярного веса гексалкилпроизводных всех трех гомологических рядов вязкость их закономерно возрастает, причем температурный коэффициент вязкости возрастает с увеличением органического радикала у кремнийуглеводородов больше, чем у гексалкилпроизводных дисилоксана. В свою очередь, температурный коэффициент вязкости у гексалкилпроизводных дисиланэтана возрастает несколько больше, чем у производных дисиланметана.

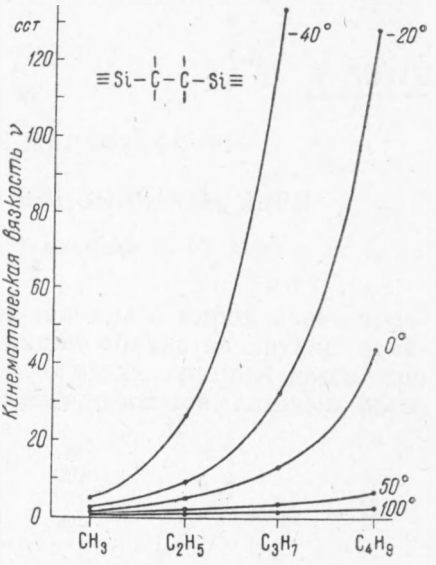


Рис. 2

Необходимо отметить, что при определении вязкости при —40° ряд соединений ($(CH_3)_3SiC_2H_4Si(CH_3)_3$; $(C_2H_5)_3SiC_2H_4Si(C_2H_5)_3$) находились в переохлажденном состоянии. Определяя температуру кристаллизации для всех рассматриваемых нами соединений, мы обнаружили, что все изучаемые соединения очень легко переохлаждаются и исключительно трудно кристаллизуются, видимо, в связи с большой разветвленностью скелета молекулы. Температуры потери текучести этих соединений находятся в интервале от —75 до —100°, хоть весьма вероятно, что некоторые из этих соединений имеют температуру кристаллизации значительно выше температуры потери текучести.

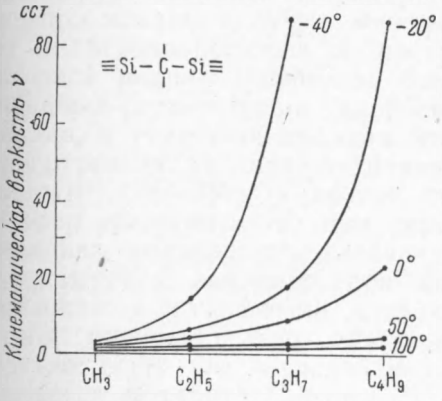


Рис. 3

Кроме обычных методов, была сделана попытка вызвать кристаллизацию гексаэтилдисиланметана, гексабутилдисиланэтана и других соединений действием ультразвуковых волн. Для этого охлажденный до —180° продукт в пробирке вносился в ультразвуковое поле, где медленно нагревался (под действием ультразвука и окружающего воздуха). Однако никакого воздействия ультразвука обнаружено не было. Применялись колебания с частотой 1600 кгц, получаемые от пьезокварцевого вибратора, а также с частотой 36 кгц, получаемые от магнитострикционного вибратора.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
21 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Топчиев, Н. С. Лезнов, Н. С. Наметкин, Усп. хим., **20**, 715 (1951). [2] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Усп. хим., **21**, № 2, 306 (1952.) [3] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Усп. хим., **22**, № 4, 377 (1953). [4] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН, **86**, № 3, 599 (1952). [5] Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус, ДАН, **96**, № 5 (1954).