

Д. Н. АНДРЕЕВ

О ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ЦИКЛОГЕКСАНОМ
И БЕНЗОЛОМ В ТИХИХ РАЗРЯДАХ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 6 VII 1954)

Почти все реакции, осуществляемые с органическими соединениями под действием электрических разрядов, протекают при участии свободных атомов и радикалов. Электрические разряды являются средством создания этих активных частиц.

Из многочисленных работ Н. Н. Семенова и его сотрудников, а также других исследователей следует ⁽¹⁾, что образование свободных атомов или радикалов в системе, состоящей из нейтральных молекул, неизбежно должно привести к возникновению цепных реакций. Известно большое число различных реакций органических соединений (хлорирование, окисление, полимеризация и т. д.), характер протекания которых не оставляет сомнений в наличии цепных процессов. Имеется также и несколько примеров осуществления подобного рода реакций, протекающих с кремнеорганическими соединениями при участии свободных радикалов, как, например, полимеризация алкенилсиланов, присоединение непредельных органических соединений по связи Si—H и др. ⁽²⁻⁵⁾, вызываемых катализаторами перекисного характера, облучением ультрафиолетовым светом и т. д. Возможность осуществлять подобного рода реакции с кремнеорганическими соединениями под действием электрических разрядов до сих пор никем не была еще показана.

В качестве объектов исследования нами были взяты две бинарных смеси: SiCl_4 + циклогексан и SiCl_4 + бензол. Известно, что бензол, например, взаимодействует под действием электроразрядов с некоторыми неорганическими соединениями (NH_3 , H_2O , CO_2 и др.), образуя продукты конденсации — фенол, бензойную кислоту и др. ⁽⁶⁾. Следовало ожидать, что подобного рода конденсация будет иметь место и при взаимодействии бензола, а также циклогексана и с SiCl_4 . Тихий разряд был выбран, исходя из тех соображений, что в нем в ничтожной степени проявляется нежелательное действие вторичных термических эффектов, вызывающее часто распад или полимеризацию первично образовавшихся продуктов реакции.

Предварительными опытами было установлено, что в условиях наших экспериментов (напряжение 24—28 кв, атмосферное давление, газовая среда — водород, реактор — стеклянный озонатор) четыреххлористый кремний в паровой фазе не претерпевает никаких изменений. Тем самым было доказано, что связь Si—Cl не диссоциирует под действием тихого разряда, а также, что в условиях наших экспериментов не происходит взаимодействия между SiCl_4 и H_2 . При добавлении же к SiCl_4 циклогексана (в количестве 0,2 г-моля на 1 моль SiCl_4) было отмечено образование продуктов конденсации — различных кремнеорганических соеди-

нений, содержащих гидролизуемый хлор. В результате фракционировки жидкого конденсата были выделены и идентифицированы следующие соединения.

Циклогексилтрихлорсилан ($C_6H_{11}SiCl_3$). Т. кип. 197—201°. Выход 10—11% на исходный C_6H_{12} .

Найдено %: Si 13,63; Cl 48,31
 $C_6H_{11}SiCl_3$. Вычислено %: Si 12,89; Cl 48,96

Литературные данные: т. кип. 199° (3); 200—203° (7).

Гексахлордисилан ($Cl_3Si-SiCl_3$). Т. кип. 145—147°, кристаллизуется при охлаждении до —4—5°. Выход 13% на исходный C_6H_{12} .

Найдено %: Si 20,40; Cl 79,03
 Cl_3Si_2 . Вычислено %: Si 20,87; Cl 79,13

Литературные данные (8): т. кип. 144—148°; 145—146°; т. пл. 1; 0°.

Циклогексилдихлорсилил-трихлорсилилциклогексан ($C_6H_{11}SiCl_2-C_6H_{10}-SiCl_3$). Т. кип. 145—155° при 6 мм (по-видимому, смесь изомеров).

Найдено %: Si 13,54; Cl 43,94
 $C_{12}H_{21}Cl_5Si_2$. Вычислено %: Si 14,08; Cl 44,47

Остальные жидкие фракции, а также остаток (твердая смола) содержат кремний и гидролизуемый хлор.

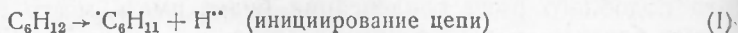
В опыте со смесью $SiCl_4$ + бензол (молярное соотношение исходных компонентов 1:0,3) также был получен жидкий конденсат, из которого путем фракционировки был выделен фенилтрихлорсилан ($C_6H_5SiCl_3$). Т. кип. 199—202°. Выход 10% на исходный C_6H_6 .

Найдено %: Si 13,25; Cl 50,52
 Вычислено %: Si 13,26; Cl 50,29.

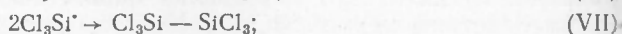
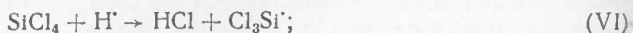
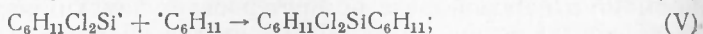
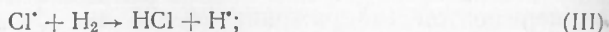
Литературные данные (8): т. кип. 197°; 200,5—201,5°.

Остальные жидкие фракции и твердый остаток содержат Si и гидролизуемый хлор. Содержание Si в твердой смоле составляет 13—14%.

Получение перечисленных выше соединений указывает на то, что конденсация $SiCl_4$ с циклогексаном и бензолом протекает при участии свободных радикалов и носит цепной характер. Первичной реакцией в описываемых процессах конденсации является диссоциация углеводорода:



Образовавшийся радикал циклогексил и атомный водород, взаимодействуя с $SiCl_4$, вызывают протекание следующих цепных реакций:



и т. д.

Нетрудно видеть, что, согласно предложенной схеме цепных процессов, образование каждого моля $C_6H_{11}SiCl_3$ должно сопровождаться выделением двух атомов H (за счет реакций (I) и (III)). Последние, взаимодействуя с $SiCl_4$, вызывают образование двух радикалов $Cl_3Si^\bullet$ (VI), дающих при рекомбинации (VII) молекулу $Cl_3Si-SiCl_3$. Полученные нами молярные выходы циклогексилтрихлорсилана и гексахлордисилана относятся друг к другу почти как 1 : 1, подтверждая тем самым справедливость предложенной схемы.

Кроме перечисленных выше индивидуальных соединений, в результате конденсации были получены упомянутые уже ранее твердые высокомолекулярные кремнеорганические соединения, содержащие гидролизуемый хлор и значительный процент кремния. Судя по их высокой температуре кипения (выше 200° при 6 мм), они должны состоять из органических производных гомологов $SiCl_4$, образовавшихся в результате дальнейшего протекания рассмотренных цепных реакций. В частности, твердые продукты конденсации, полученные в опыте с циклогексаном (содержащие около 22% Si), представляют собой, повидимому, производные октахлортрисилана или декахлортетрасилана, в которых один, максимум два, атома хлора замещены на циклогексильные радикалы (Si_3Cl_8 содержит 22,9% Si; $C_6H_{11}Si_3Cl_7$ 20,2% Si; Si_4Cl_{10} 24% Si; $C_6H_{11}Si_4Cl_9$ 21,8% Si).

Аналогичным образом, очевидно, происходит и конденсация $SiCl_4$ с бензолом.

Следует отметить, что в этих опытах, так же как и в ряде других опытов, проведенных с некоторыми алкилхлорсиланами, нам не удалось обнаружить образования соединений, содержащих связи Si—H, в частности Cl_3SiH . Это подтверждает, что взаимодействие атомного водорода с хлорсиланами протекает именно согласно приведенной выше реакции (VI), но не путем восстановления, например, по реакции $SiCl_4 + H^\bullet \rightarrow Cl_3SiH + Cl^\bullet$, т. е. аналогично восстановлению, имеющему место при действии на хлорсиланы LiH или $LiAlH_4$ (9).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 20, 673 (1953). ² L. H. Sommer, E. W. Pietrucza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 188 (1947); 70, 484 (1948). ³ C. A. Burkhard, R. H. Kriebel, *ibid.*, 69, 2687 (1947); 72, 1402 (1950). ⁴ К. А. Андрианов, ЖОХ, 16, 639 (1946). ⁵ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН, 86, 965 (1952); 93, 285 (1953). ⁶ Д. Н. Андреев, Органический синтез в электрических разрядах, Изд. АН СССР, 1953. ⁷ M. Ernster, R. Lipscomb, Ам. патент, 2570463; Chem. Abstr., 46, 6141 (1952). ⁸ H. Post, Silicones and other Organic Silicon Compounds, N. Y., 1949. ⁹ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН, 90, 387 (1953).