Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

Д. Н. АНДРЕЕВ

КОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИХИХ РАЗРЯДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VIII 1954)

Под действием электрических разрядов многие органические ([1]) и неорганические ([2]) соединения способны конденсироваться, образуя разнообразные продукты конденсации. Имеется ряд работ, посвященных действию электрических разрядов, в частности, на алкилгалогениды (CCl_4, $CHCl_3$, CH_3Cl, CF_4 и др.) ([3–8]) и на неорганические галогенсодержащие соединения ($SiCl_4$, $SiHCl_3$) ([9–11]). Действие же электрических разрядов на алкил- и арилгалогенсиланы и на другие кремнийорганические соединения вообще до сих пор никем не было изучено. С целью восполнить существующий пробел нами предпринято исследование действия электроразрядов на различные кремнийорганические соединения. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования действия тихих разрядов на метилтрихлорсилан.

Все опыты проводились в вертикальном стеклянном реакторе типа обычного озонатора с длиной разрядной зоны 300 мм при напряжении 27 — 28 кв и частоте тока 50 пер/сек. Метилтрихлорсилан вносился в круглодонную колбу (имеющую два боковых отростка и соединенную с нижней частью реактора), которая во время опытов обогревалась электрической плиткой. В продолжение опыта через один из боковых отростков колбы медленно пропускалась струя сухого водорода, увлекавшая с собой пары CH_3SiCl_3 в разрядную зону. Для улавливания паров летучих соединений отходящие из верхней части разрядной трубки газы и пары пропускались через змеевиковый холодильник, а затем через две последовательно соединенные ловушки, охлаждавшиеся при 30 — 50°. Высококипящие продукты конденсации стекали по стенкам разрядной трубки в круглодонную колбу.

Предварительным опытом, проведенным с $SiCl_4$, было установлено, что в описываемых условиях эксперимента четыреххлористый кремний не претерпевает изменений, что свидетельствует о том, что при напряжении 27 — 28 кв связи Si — Cl не разрываются. В опытах с CH_3SiCl_3 (проведенных в тех же условиях) во всех случаях было отмечено наличие в отходящих газах ацетилена, выделявшегося в количестве около 0,0003 моля в час на моль CH_3SiCl_3. Образование ацетилена указывает на происходящий разрыв связей Si — CH_3, которые являются энергетически наименее стойкими по сравнению с остальными связями, содержащимися в молекуле метилтрихлорсилана (Si — C 57,6 ккал/моль ([12]), Si—Cl 85,8 ккал/моль ([12]), C—H 80—100 ккал/моль).

Образование ацетилена является результатом дальнейших превращений метильных радикалов, которые сопровождаются, как это видно из приводимых ниже реакций, выделением 4 атомов водорода на моль ацетилена:

$$2CH_3SiCl_3 \rightarrow 2Cl_3Si^{\cdot} + 2^{\cdot}CH_3$$
$$2^{\cdot}CH_3 \rightarrow 2^{\cdot}CH + 4H^{\cdot}$$
$$2^{\cdot}CH \rightarrow CH \equiv CH.$$

Следует заметить, что в газах реакции олефиновых углеводородов практически не содержалось.

Исследование спектров комбинационного рассеяния отдельных фракций конденсата, в том число легкокипящих продуктов с т. кип. 65—100°, показало полное отсутствие частот в области 2100 $см^{-1}$, характерных для соединений, содержащих связи Si — H. Это указывает, что в условиях наших экспериментов не происходит замещения атомов хлора на водород. Основной реакцией является отрыв атомов хлора от кремния с образованием HCl, который выделялся в значительных количествах в процессе протекания реакции.

Конденсат представляет собой прозрачную жидкость темноватокрасного цвета, сильно дымящую на воздухе. При фракционированной перегонке конденсата, полученного в одном из опытов (190 г CH_3SiCl_3, напряжение 27 кв, длительность 45 час. 40 мин.), были выделены следующие фракции: I — т. кип. 65 — 80°, 68 г; II — т. кип. 120 — 150°, 5 г (55,4% Cl); III — т. кип. 150 — 175°, 11 г (59,9% Cl); IV — т. кип. 175 — 190°, 12 г (60,2% Cl); V — т. кип. 190 — 210°, 11,5 г (60,2% Cl); остаток с т. кип. $>210°$, 40 г (в скобках приведено содержание во фракциях гидролизуемого хлора). I — V фракции — прозрачные, бесцветные жидкости, сильно дымящие на воздухе; остаток — вязкая прозрачная смола буро-красного цвета, дымит на воздухе. Общий вес продуктов конденсации 79,5 г, что составляет выход около 50% на исходный CH_3SiCl_3 (при учете отщепления в процессе конденсации молекулы HCl от двух молекул CH_3SiCl_3). Примерно 50% конденсата составляют простейшие продукты реакции, образовавшиеся за счет конденсации между собой двух молекул метилтрихлорсилана.

Для более детального исследования состава продуктов реакции в тех же условиях было проведено 4 опыта накопления конденсата общей длительностью 191 час с использованием 808 г CH_3SiCl_3. В результате двух фракционированных перегонок на колонке эффективностью 12—15 тооретических тарелок были выделены следующие фракции: I — т. кип. 100 — 120°, 3,5 г; II — т. кип. 120 — 140°, 6,0 г; III — т. кип. 140 — 150°, 3,5 г; IV — т. кип. 150 — 160°, 6,5 г (21,26% Si, 62,04 % Cl); V — т. кип. 160 — 170°, 2 г; VI — т. кип. 170 — 180°, 8 г (21,27% Si, 67,1% Cl); VII — т. кип. 180 — 190°, 45 г; VIII — т. кип. 190 — 220°, 26 г.

В результате дополнительной фракционировки VII и VIII фракций было выделено два кремнийорганических соединения:

Метилпентахлордисилметан, т. кип. 182 — 185°, 26 г.

$CH_3SiCl_3 — CH_2 — SiC_3$. Найдено %: Si 21,34; 21,88; Cl 67,1; 66,9
Вычислено %: Si 21,38; Cl 67,54

Метилпентахлордисилэтан, т. кип. 199 — 203°, 13 г.

$CH_3SiCl_2 — CH_2 — CH_2 — SiCl_3$. Найдено %: Si 20,32; 20,58; Cl 64,3
Вычислено %: Si 20,29; Cl 64,12

При охлаждении это соединение, а также соседняя фракция с т. кип. 195 — 199° кристаллизуются. Т. пл. около + 5°.

Для подтверждения строения второго соединения был снят спектр комбинационного рассеяния. Сличение спектра этого вещества со спектрами различных кремнийорганических соединений ([13]), в том числе гексахлордисилметана, гексахлордисилэтана, гексаметилдисилметана и гексаметилдисилэтана, позволило установить наличие в этом соединении группы $SiCl_3$ (частота 127 $см^{-1}$) и группы $Si — CH_3$ (частота 1262 $см^{-1}$). Присутствие метильной группы, связанной с атомом Si, подтверждается наличием в спектре частот 2906 и 2984 $см^{-1}$, являющихся первая симметричной, а вторая вырожденной валентными частотами группы CH_3.

Продукты конденсации, кипящие выше 210°, были подвергнуты фракционированию в вакууме (4 — 5 мм рт. ст.) в струе сухого воздуха. Были выделены следующие фракции: I — т. кип. 104 — 112°, 35 г (22,13% Si, 63,65% Cl); II — т. кип. 130 — 150°, 20 г (22,51% Si, 62,8% Cl); III — т. кип. 150 — 200°, 17 г (22,82% Si, 63,4% Cl); IV — остаток с т. кип. $>200°$, около 60 г. Первые две фракции представляют собой прозрачные, бесцветные подвижные жидкости, III фракция — довольно вязкая прозрачная бесцветная жидкость. Все они быстро гидролизуются на воздухе. Остаток — твердая смола темного цвета.

Высокая температура кипения и широкие интервалы выкипания указывают на то, что эти фракции состоят из смеси соединений, образовавшихся в результате конденсации 3 и более молекул исходного метилтрихлорсилана. Отношение хлора к кремнию в этих фракциях равно 2,2 : 1, что несколько ниже, чем в исходном CH_3SiCl_3 (3 : 1). Это свидетельствует о том, что процессы конденсации, в результате которых образовались эти соединения, сопровождались, как и в случае образования метилпентахлордисилметана, отщеплением или замещением атомов хлора. По данным анализа, эти высококипящие продукты отвечают общей формуле $Si_nCl_{2,2n}R_{(1,1-1,3)\,n}$, где $R = CH_2$ или CH_3.

Продукты конденсации, содержащие в молекуле 3 атома кремния, представляют собою, повидимому, смеси соединений, общего состава $Si_3Cl_{6-7}R_{3-4}$. Среди этих соединений наиболее вероятно присутствие следующих полиалкилхлорсиланов: $CH_3SiCl_2 — CH_2 — SiCl_2 — CH_2 — SiCl_2CH_3$ (23,7% Si, 59,9% Cl); $CH_3SiCl_2 — CH_2 — SiCl_2 — CH_2 — SiCl_3$ (22,36% Si; 65,9% Cl); и $CH_3SiCl_2 — CH_2 — CH_2 — SiCl_2 — CH_2 — SiCl_3$ (21,6% Si, 63,7% Cl), которые легко могли получиться в результате цепных реакций. Не исключена возможность, что при этом процессе образовались и соединения с разветвленными цепями, например $(CH_3Cl_2Si)_2CHSiCl_3$. Продукты конденсации, содержащие в молекуле 4 и более атомов кремния, соответствуют среднему составу $Si_4Cl_9R_5$; $Si_5Cl_{11}R_6$ и т. д. (где $R = CH_2$ или CH_3).

Все полученные продукты конденсации образовались, несомненно, в результате цепных процессов, протекавших при участии свободных атомов и радикалов. Первичной реакцией превращения метилтрихлорсилана следует считать разрыв связи $Si - CH_3$, в результате которого образуются ацетилен, свободные радикалы и атомы водорода. Образование продуктов конденсации является результатом взаимодействия молекул метилтрихлорсилана с атомами водорода и различными свободными радикалами, в том числе с $^{\cdot}SiCl_3$. Образование, в частности, метилпентахлордисилметана и метилпентахлордисилэтана следует объяснить протеканием следующих цепных реакций:

$$CH_3SiCl_3 + H^{\cdot} \rightarrow CH_3Cl_2Si^{\cdot} + HCl;$$
$$CH_3SiCl_3 + H^{\cdot} \rightarrow {}^{\cdot}CH_2SiCl_3 + H_2;$$
$$CH_3Cl_2Si^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2SiCl_3 \rightarrow CH_3Cl_2Si — CH_2 — SiCl_3;$$
$$2{}^{\cdot}CH_2SiCl_3 \rightarrow Cl_3Si — CH_2 — CH_2 — SiCl_3;$$
$$Cl_3Si — CH_2 — CH_2 — SiCl_3 + {}^{\cdot}CH_3 \rightarrow Cl_3Si — CH_2 — CH_2 — SiCl_2CH_3 + Cl^{\cdot};$$
$$Cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\cdot}.$$

Возможность замещения атомов хлора, связанных с Si, на углеводородные радикалы была нами доказана в предыдущем сообщении на примере образования в тихих разрядах $C_6H_5SiCl_3$ и $C_6H_{11}SiCl_3$ из $SiCl_4$ и бензола или циклогексана. Образование продуктов конденсации, содержащих в молекуле 3 и более атомов кремния, является результатом дальнейшего роста цепи.

Описанный метод конденсации под действием тихих разрядов позволяет получать с хорошим выходом полимерные метилполихлорсиланы, содержащие в основной цепи чередующиеся атомы Si и C. По-

бочные реакции распада протекают в ничтожной степени. Этим методом можно получать полимерные соединения, исходя из различных алкил- и арилхлорсиланов. Во всех случаях реакция конденсации будет сопровождаться отщеплением от исходных соединений 1 или 2 атомов хлора и выделением HCl.

Спектры комбинационного рассеяния были сняты В. А. Колесовой, которой приношу глубокую благодарность.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
5 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Андреев, Органический синтез в электрических разрядах, Изд. АН СССР, 1953. [2] P. W. Schenk, Angew. Chem., **50**, 535 (1937). [3] S. M. Losanitsch, Ber., **42**, 4398 (1909). [4] A. Besson, L. Fournier, C. R., **150**, 1118 (1910). [5] E. Hiedeman, Ann. Phys., [5], **2**, 211 (1929). [6] N. Thornton, A. Burg, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3277 (1933). [7] O. Ruff, O. Bretschneider, Zs. anorg. allg. Chem., **210**, 173 (1933). [8] J. Simons, R. Bond, R. McArthur, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3477 (1940). [9] A. Besson, L. Fournier, C. R., **148**, 839 (1909). [10] R. Schwarz, G. Pietsch, Zs. anorg. allg. Chem., **232**, 249 (1937). [11] K. A. Hertwig, Zs. Naturforsch., **66**, 336, 337 (1951). [12] А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Усп. хим., **18**, № 1, 48 (1949). [13] В. А. Колесова, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 294 (1953).