Доклады Академии Наук СССР
1954, Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

А. Я. ЯКУБОВИЧ и Г. В. МОЦАРЕВ

О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА СИЛИЛХЛОРИДНОЙ ГРУППЫ И МЕХАНИЗМЕ ДЕАРИЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ИХ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 15 VII 1954)

$SiCl_3$-группа в фенилтрихлорсилане вследствие электроноакцепторных свойств, как и другие аналогичные заместители, содержащие положительно поляризованный атом (C^+F_3, C^+Cl_3, $N^+(CH_3)_4$), связанный с ароматическим ядром, должна являться ориентантом второго рода и, следовательно, направлять другие заместители в мета-положение по отношению к себе, вызывая общую дезактивацию бензольного ядра в реакциях электрофильного замещения.

Действительно, изучение реакции нитрования фенилтрихлорсилана азотной кислотой уд. веса 1,5 в уксусном ангидриде при 50—55° показало, что единственным продуктом этого относительно трудно протекающего взаимодействия (нитрование происходит всего лишь на 10%) является мета-нитропроизводное.

Не менее наглядно мета-ориентирующая природа $SiCl_3$-группы проявляется и в том, что в фенилтрихлорсилане бензольное ядро так дезактивировано, что он не реагирует с хлором или бромом даже при 150°, в отличие от бензола, который, как известно, например с бромом способен давать бромбензол в отсутствие катализаторов уже при 60° (1).

Совершенно иная картина наблюдается при галоидировании фенилтрихлорсилана в присутствии обычных катализаторов галоидирования ароматических соединений ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, J_2) (2). Замещение идет очень легко и может иметь место с сравнительно большой скоростью даже при температурах ниже нуля, при этом реакция сопровождается образованием не мета-, а пара- (например, монобром-) или пара-орто- (ди- и тригалоидо-) замещенных производных фенилтрихлорсилана. По легкости и характеру течения реакция галоидирования фенилтрихлорсилана в присутствии катализаторов скорее напоминает реакцию замещения в ароматическом соединении, содержащем сильный ориентант первого рода (окси-, аминогруппы), чем катализированное замещение в соединении с ориентантом второго рода.

Действительно, по замещении всех активных положений (2, 4, 6) дальнейшее галоидирование резко затрудняется, так что, например, тетра- и пентагалоидофенилтрихлорсиланы образуются лишь при длительном воздействии галоидов при повышенной температуре.

Все эти особенности поведения фенилтрихлорсилана при нитровании и галоидировании показывают, что в этом случае мы имеем один из немногих примеров полного обращения ориентирующего эффекта заместителя ($SiCl_3$-группы) под влиянием катализатора (в данном случае облегчающего галоидирование ароматического ядра) — превращение ориентанта второго рода в ориентант первого рода.

Известно, что галоидирование других производных бензола, содержащих мета-ориентанты (нитробензол, бензотрифторид), в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, J_2) ([3]) не сопровождается изменением ориентации, и поэтому естественным было предположить, что упомянутое выше превращение происходит за счет изменения природы ориентирующего заместителя вследствие его взаимодействия с катализатором. Изучение вопроса с этой точки зрения показало, что фенилтрихлорсилан (и дифенилдихлорсилан) действительно легко образуют с катализаторами, применявшимися при галоидировании, аддиционные соединения, которые, очевидно, и взаимодействуют с галоидами.

Образование этих соединений легко устанавливается визуально по появлению окраски при растворении катализаторов в фенилхлорсиланах. Некоторые из этих соединений были выделены в индивидуальном виде при глубоком охлаждении таких растворов. Так были получены аддиционные соединения $C_6H_5SiCl_3 \cdot SbCl_5$ и $C_6H_5SiCl_3 \cdot SbCl_3$ в виде кристаллических веществ; первое окрашено в интенсивно зеленый цвет, второе — в слегка оранжевый; т. пл. — 30°.

Экспериментально установленное образование аддиционного соединения состава $SiCl_4 \cdot SbCl_3$ *, выделяющегося при охлаждении (до —65°) раствора $SbCl_3$ в $SiCl_4$ в виде бесцветного кристаллического вещества (т. пл. — 25°), показывает, что в случае фенилхлорсиланов возникновение аддиционных соединений происходит, очевидно, за счет силилхлоридных групп, а не бензольного ядра, теряющего способность к комплексообразованию, например, с $SbCl_3$ при введении в ядро заместителей (так, уже дихлорбензол не дает аддиционного соединения с $SbCl_3$ ([5]), в то время как, например, дихлорфенилтрихлорсилан легко образует с ней комплекс).

Очевидно, аналогичные аддиционные соединения возникают при галоидировании фенилтрихлорсилана и в присутствии иода. Последний, например, при хлорировании переходит в JCl_3, способный легко хлорировать фенилтрихлорсилан даже при —20° (установлено специальными опытами) и давать, подобно $SbCl_3$, аддиционное соединение $SiCl_4 \cdot JCl_3$ (кристаллы с т. пл. —15°).

Предварительное исследование свойств вышеописанных аддиционных соединений и, в частности, их электропроводности в растворах фенилхлорсиланов показало, что их можно разделить на две группы:

1) Аддиционные соединения, растворы которых обладают малой электропроводностью, указывающей на незначительную диссоциацию их на ионы (например, $C_6H_5SiCl_3 \cdot SbCl_3$). Растворы этих соединений в фенилхлорсиланах стабильны при многодневном хранении, и аддиционные соединения могут быть выделены из них, как описано выше, в индивидуальном виде.

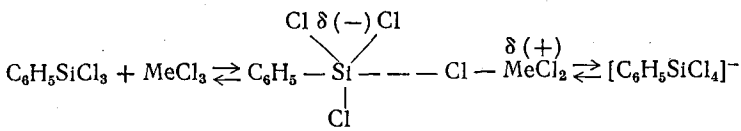
2) Аддиционные соединения, растворы которых обладают относительно высокой электропроводностью (например, для $(C_6H_4Cl)_2SiCl_2 \cdot SbCl_5$ для 0,25 *М* раствора при 0° $\varkappa = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ $\Omega^{-1} \cdot см^{-1}$), указывающей на относительно высокую степень диссоциации их на ионы. Эти аддиционные соединения выделить в индивидуальном виде не удается; они обладают хорошо выраженной склонностью к специфическому распаду, сопровождающемуся разрывом C — Si-связи.

Легко и быстро идущее в этих соединениях вытеснение атома кремния, сопровождающееся образованием связи C — Me, имеет место, например, для случаев $(C_6H_5)_2SiCl_2 + FeCl_3$ при — 80° ([6]), для $(C_6H_5)_2SiCl_2 + SbCl_5$ при — 20° ([7]), а в случаях соединений $C_6H_5SiCl_3$ и $(C_6H_5)_2SiCl_2$ с $AlCl_3$ наблюдается в обычных условиях ([8]).

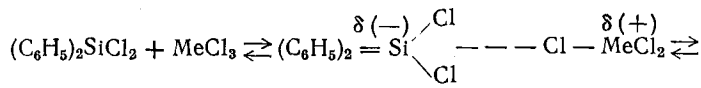
---

* Образование аналогичного аддиционного соединения $SiCl_4$ с $AsCl_3$ с т. пл. —29,5° уже описано ранее ([4]).

Описанные выше своеобразные свойства рассматриваемых аддиционных соединений позволяют полагать, что возникновение, диссоциация (на исходные компоненты и ионная) и полное превращение этих соединений протекают по схеме:



$$+ [MeCl_2]^+ \longrightarrow C_6H_5MeCl_2 + SiCl_4,$$

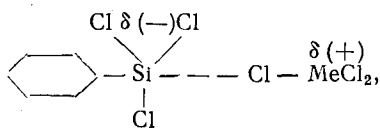


$$\rightleftarrows [(C_6H_5)SiCl_3]^- + [MeCl_2]^+ \longrightarrow C_6H_5MeCl_2 + C_6H_5SiCl_3.$$

Представленная схема диссоциации подтверждается, с одной стороны, распадом комплексов на исходные компоненты при разбавлениях их растворов в фенилхлорсиланах органическими растворителями и, с другой, тем, что например, при длительном электролизе растворов (в фенилтрихлорсилане) наиболее стабильного соединения $C_6H_5SiCl_3 \cdot SbCl_3$ на катоде обнаруживается металлическая сурьма.

Можно полагать, что так называемый деарилирующий эффект хлоридов различных металлов по отношению к фенилхлорсиланам [6–8] находится в связи со способностью образующихся при этих реакциях аддиционных соединений к диссоциации на ионы, возрастая с увеличением степени последней.

Развитые выше представления о строении аддиционных соединений арилхлорсиланов с галогенидами металлов находятся также в соответствии с описанным выше [2], наблюдаемым при галоидировании, явлением изменения ориентации $SiCl_3$-группы. Атом кремния в этих соединениях, комплексно связываясь с хлоридом металла по типу



поляризуется отрицательно, подобно тому, как это имеет место при возникновении обычных комплексных соединений кремния с координационным числом 6 $Me^{++}[SiX_6]^{--}$ со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Подтверждением правильности излагаемых представлений является также и то, что при нитровании раствора аддиционного соединения $C_6H_5SiCl_3 \cdot SbCl_5$ в уксусной кислоте, наряду с мета-нитропроизводным, возникающим, вероятно, за счет взаимодействия с азотной кислотой диссоциированной части комплекса (т. е. свободного $C_6H_5SiCl_3$), образуется в соотношении 1 : 1 пара-нитропроизводное.

Таким образом, специфика реакций замещения ароматических силанов, как и другие описанные выше химические особенности в поведении этих соединений в присутствии галогенидов металлов, объяс-

няются отмеченным впервые образованием специфических аддиционных соединений арилхлорсиланов с галогенидами металлов *.

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Bruner, Zbl., 1900, II, 257. [2] А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, **91**, № 2, 277 (1953); ЖОХ, **23**, 412 (1953). [3] E. Wertyporoch, Chem. Ann., 493, 153 (1932); H. E. Fierz-David, F. R. Stähelin, Helv. Chim. Acta, **20**, 1458 (1937). [4] H. Sisler, B. Pfahler, W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3825 (1948). [5] Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, **41**, 1089 (1909). [6] А. Я. Якубович, Г. М. Моцарев, ЖОХ, **23**, 1059 (1953). [7] А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, **23**, 1414 (1953). [8] А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, **88**, № 1, 87 (1953); ЖОХ, **23**, 771 (1953). [9] А. В. Топчиев, В. П. Алания, Г. С. Шнайдер, ДАН, **95**, № 1, 89 (1954).

---

* По окончании настоящего исследования была опубликована работа А. В. Топчиева, В. П. Алания и Г. С. Шнайдера ([9]), которые показали, что при нитровании комплекса анилина с BF_3 имеет место изменение ориентации NH_2-группы, так что наблюдается преимущественное (70%) образование мета-нитроанилина вследствие положительной поляризации атома азота в комплексе $C_6H_5N^+H_2 \rightarrow B^-F_3$. Это явление аналогично описанному нами явлению и отличается от него лишь тем, что в случае $ArSi^-Cl_3Cl \cdot Me^+Cl_2$ мета-ориентант вследствие комплексования и связанного с этим изменения заряда атома Si превратился в орто-пара-ориентант. Таким образом, комплексообразование, как это вытекает из упомянутых выше примеров, может быть, очевидно, использовано для управления процессами ориентации в различных реакциях замещения ароматических соединений.