Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

*ХИМИЯ*

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. И. КАРТАШЕВА

# РЕАКЦИИ БРОМИСТОГО ПРОПИЛА И БРОМИСТОГО БУТИЛА С КРЕМНИЕМ

Настоящая работа является продолжением наших исследований по изучению реакций галоидопроизводных с кремнием ([1–5]).

При прямых реакциях бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием образование пропилбромсиланов и бутилбромсиланов должно было бы протекать по схемам, аналогичным схемам образования метилбромсиланов ([1, 3]). Однако нашими исследованиями было установлено, что образование пропил- и бутилбромсиланов по указанной схеме не проходит вследствие практически полного пиролиза исходных бромидов при температурах более низких, чем температура, необходимая для их образования.

Основными продуктами реакции бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием являются тетрабромсилан и трибромсилан, образующиеся по схемам:

$$C_nH_{2n+1}Br \rightarrow C_nH_{2n} + HBr,$$

$$HBr + Si \xrightarrow{Cu} SiBr_4 + SiHBr_3.$$

Изучение реакций бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием проводилось нами в интервале температур 260—340°.

Прибор, в котором изучались реакции, представлял собою трубчатую печь с электрическим обогревом длиной 0,8 м. В эту печь помещались две стеклянные трубки длиной 1,2 м и диаметром 15 мм. В каждую из трубок загружалась хорошо перемешанная смесь 60 г (80%) кремния и 15 г (20%) восстановленной меди. Кремний предварительно растирался в мелкий порошок.

Таблица 1

Выход продуктов реакций бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием в зависимости от температуры (пропущено бромистого алкила 1000 г; продолжительность серии опытов 50 час.)

| Т-ра опытов в °С | Продукт реакции бромистого пропила с кремнием г | | Продукт реакции бромистого бутила с кремнием г | |
|---|---|---|---|---|
| | до отгонки бромист. пропила (фракции до 80°) | после отгонки бромист. пропила | до отгонки бромист. бутила (фракции до 110°) | после отгонки бромист. бутила |
| 260 | 778 | 24 | 895 | 15 |
| 280 | 607 | 405 | 662 | 320 |
| 300 | 629 | 587 | 654 | 487 |
| 320 | 677 | 650 | 672 | 509 |
| 340 | 696 | 674 | 666 | 533 |

До начала пропускания галоидопроизводного через трубки с кремнием и медью из системы удалялся воздух током азота и печь нагревалась до температуры, при которой проводился опыт. При достижении заданной температуры через реакционные трубки в токе азота пропускались бромистый пропил и бромистый бутил. Жидкие продукты реакции конденсировались в приемниках с обратными холодильниками. Газообразные продукты реакции конденсировались в двух последовательно соединенных приемниках с обратными змеевиковыми холодильниками, охлаждаемых до —70°.

При установлении количества получающихся продуктов реакции бромистого пропила с кремнием от сырой смеси отгонялась фракция до 80°, содержавшая в основном не вошедший в реакцию бромистый пропил. Для установления количества получающихся продуктов реакции бромистого бутила с кремнием от сырой смеси отгонялась фракция до 110°, содержавшая не вошедший в реакцию бромистый бутил.

Таблица 2

Выход пропилена и бутилена в зависимости от температуры реакции (пропущено 1000 г бромистого алкила, продолжительность серии опытов 50 час.)

| Т-ра опытов в °С | Пропилен | | Бутилен | |
|---|---|---|---|---|
| | в г | в % на пропущ. бромист. пропил | в г | в % на пропущ. бромист. бутил |
| 260 | 72 | 21,1 | 50—70 | |
| 280 | 218 | 63,9 | 228 | 55,9 |
| 300 | 263 | 77,4 | 320 | 78,6 |
| 320 | 276 | 80,9 | 321 | 78,2 |
| 340 | 281 | 82,4 | 319 | 78,4 |

В табл. 1 приводятся выходы продуктов реакции бромистого пропила с кремнием с т. кип. выше 80° и продуктов реакции бромистого бутила с кремнием с т. кип. выше 110° в зависимости от температуры опытов.

Как видно из табл. 1, при 260° выход продуктов обеих реакций очень незначителен, при 280° выход резко увеличивается и равномерно растет с повышением температуры; наибольший выход наблюдается при температуре 340°.

Газообразные продукты реакций бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием, сконденсированные при —70°, по окончании опытов (через 10 час.) взвешивались и подвергались медленному испарению при комнатной температуре. Анализ газов на приборах ВТИ и ЦИАТИМ показал, что они представляют собой практически чистый 98—99%) пропилен и, соответственно, бутилен.

Таблица 3

Выход трибромсилана и тетрабромсилана при разных температурах реакции бромистого пропила с кремнием (пропущено бромистого пропила 1000 г)

| Т-ра опытов в °С | Получено продукта с т. кип. выше 80° | Получено | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | трибромсилана | | тетрабромсилана | | продукта с т. кип. выше 170° в г |
| | | г | % | г | % | |
| 260 | 24 | 3,4 | 0,5 | 12,3 | 1,7 | 5 |
| 280 | 405 | 62 | 8,5 | 278 | 39,3 | 60 |
| 300 | 587 | 115 | 15,9 | 375 | 53,0 | 90 |
| 320 | 650 | 175 | 24,0 | 371 | 52,4 | 89 |
| 340 | 674 | 191 | 26,2 | 372 | 52,6 | 93 |

В табл. 2 приводятся данные о количестве образующихся пропилена и бутилена в зависимости от температуры реакций. Из данных таблицы следует, что с повышением температуры реакции количество образующихся олефиновых углеводородов растет и при температурах 320—340° выход их достигает около 80% на пропущенный бромистый алкил.

Бромистый водород, образующийся в количествах, эквивалентных количествам олефиновых углеводородов, взаимодействовал с кремнием, давая тетрабромсилан и трибромсилан.

В табл. 3 и 4 приводятся выходы продуктов реакции бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием, полученных при разных температурах.

Таблица 4

Выход тримбромсилана и тетрабромсилана при разных температурах реакции бромистого бутила с кремнием (пропущено бромистого бутила 1000 г)

| Т-ра опытов в °С | Получено продукта с т. кип. выше 110° | Получено | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | тримбромсилана | | тетрабромсилана | | продукта с т. кип. выше 170° в г |
| | | г | % | г | % | |
| 260 | 15 | 2 | 0,3 | 6,3 | 1 | 3 |
| 280 | 320 | 35 | 5,3 | 220 | 34,5 | 62 |
| 300 | 487 | 92 | 14,0 | 312 | 49 | 74 |
| 320 | 498 | 97 | 14,8 | 297 | 46,6 | 92 |
| 340 | 536 | 137 | 21 | 289 | 45,5 | 98 |

Как видно из табл. 3 и 4, тетрабромсилан является основным продуктом обеих реакций; выход его при температурах 300—340° составлял около 50% от пропущенного бромида. Выход тримбромсилана резко увеличивался с температурой реакции.

Сопоставляя количество образующегося пропилена и бутилена в зависимости от температуры (табл. 2) с общим количеством получающихся тетрабромсилана и тримбромсилана, можно сделать вывод, что при температурах 280—340° бромистый водород, образующийся в количествах, эквивалентных количествам пропилена и бутилена, практически полностью вступает в реакцию с кремнием (с образованием в основном тримбромсилана и тетрабромсилана).

Продукт обеих реакций с температурой кипения выше 170° содержал в основном алкилтримбромсилан и гексабромдисилан. Выходы алкилтримбромсиланов в обеих реакциях не превышали 3—5% от пропущенных бромидов. Диалкилдибромсиланы и триалкилбромсиланы в продуктах реакций нами не обнаружены.

Свойства тетрабромсилана и гексабромдисилана соответствовали литературным данным, а анализы их хорошо совпадали с вычисленными.

Тримбромсилан — бесцветная, воспламеняющаяся на воздухе жидкость — он был использован нами в реакциях с непредельными углеводородами ([6]).

Пропилтримбромсилан $C_3H_7SiBr_3$; т. кип. 179—180° при 754 мм.

Найдено %: Br 77,22; 77,06
Вычислено %: Br 77,17

Бутилтримбромсилан $C_4H_9SiBr_3$; т. кип. 198—200° при 749 мм.

Найдено %: Br 73,87; 73,73
Вычислено %: Br 73,84

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН, **78**, № 2 (1951). [2] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыхова, ДАН, **78**, № 3 (1951). [3] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ЖОХ, **23**, 76 (1953). [4] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, **82**, № 6 (1952). [5] Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, Тр. Моск. нефт. инст. им. И. М. Губкина, в. 13 (1953). [6] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН, **84**, № 5 (1952).