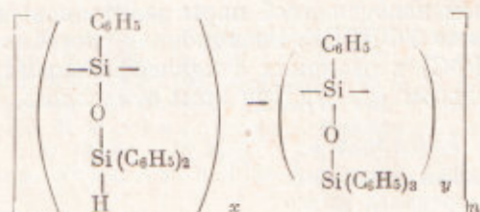


С. Л. СОСИН, В. П. АЛЕКСЕЕВА,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРИДОВ КРЕМНИЯ

Высокая реакционная способность гидридных водородов в силанах в радикальных реакциях отмечается рядом авторов (¹⁻⁵).

Целью данной работы было исследование реакционной способности фенилзамещенных дигидридов кремния при реакции их с перекисью дитрет.-бутила (ПДТБ). В качестве объектов исследования выбраны тетрафенилдисилоксандигидрид (ТФДСДГ) и тетрафенилдисилан (ТФДС). Найденные при этом данные сопоставлялись с полученными для ДФС. Исследованные соединения получены по описанным методикам: ТФДСДГ — из SiHCl_3 (⁷), ТФДС из дифенилхлорсилана (⁸). Ранее из этих соединений (а также из ДФС) при обработке ПДТБ, реакцией полирекомбинации, были получены полимеры (⁷), имеющие следующее строение (для ТФДСДГ):



Отрыв гидридных атомов водорода от фенилсиланов трет.-бутоксильными радикалами является первичным актом реакции полирекомбинации гидридсиланов. Поэтому их относительная реакционная способность при отрыве водорода может служить в известной мере критерием их склонности к образованию полимерных продуктов.

В данной работе проводилось также сравнение реакционной способности гидридных водородов в ТФДСДГ и в полимере из него полученном. В элементарных звеньях этого полимера, как видно из приведенной структуры, сохранялась часть гидридных водородов (⁷).

В ряде других работ (^{9, 10, 17}) мерой реакционной способности служило отношение трет.-бутилового спирта и ацетона, образующихся при реакции и определявшихся методом газо-жидкостной хроматографии. Это отношение (выраженное через соотношение констант k_2/k_3 скоростей образования спирта и ацетона) тем больше, чем выше реакционная способность фенилсиланов в исследуемой реакции.

Реакции с ПДТБ проводились как с самими дигидридами, так и с их растворами в октаметилциклотетрасилоксане (ОМЦТС), растворителе, инертном к действию перекиси. Низкая активность растворителя была установлена специальными опытами по полирекомбинации ОМЦТС под действием ПДТБ. Значения отношений констант скоростей k_2/k_3 , полученные при крайних температурных режимах 130 и 170°С для ТФДСДГ, ТФДС и ДФС, приведены в табл. 1. При этом отношение k_2/k_3 для наименее реакционноспособного соединения (ТФДС) было принято за единицу.

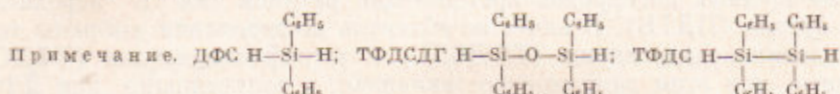
На основании полученных результатов (см. табл. 1) можно заключить, что в одних и тех же условиях наблюдается понижение относительной реакционной способности к действию электрофильных $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ радикалов ⁽¹⁰⁾ в ряду фенилзамещенных силанов: ДФС > ТФДСДГ > ТФДС.

Снижение относительной реакционной способности в приведенном ряду дигидридов связывается с индуктивным влиянием заместителей при атоме

Таблица 1

Относительная реакционная способность ДФС, ТФДСДГ, ТФДС, определенная в отсутствие растворителя

Соединение	Т-ра, °С	k_2/k_3	k/k_0^*	Соединение	Т-ра, °С	k_2/k_3	k/k_0^*
ДФС	130	12,81	5,64	ДФС	170	5,52	7,35
ТФДСДГ	130	6,86 **	3,02	ТФДСДГ	170	2,19 **	2,92
ТФДС	130	2,27 **	1,00	ТФДС	170	0,75 **	1,00



* $k = k_2/k_3$ исследуемого соединения, $k_0 = k_2/k_3$ ТФДС.

** Для расчета k_2/k_3 значения удельных весов дигидридов определялись методом градиентной трубы ⁽⁹⁾: для ТФДСДГ $d_4^{20} = 0,992 \text{ г/см}^3$, для ТФДС $d_4^{20} = 1,149 \text{ г/см}^3$.

кремния, d_π — p_π -сопряжением кремния с фенильными группами и с возможным оттягиванием неподеленной пары электронов кислорода на d -орбиты Si ^(11, 12) в случае ТФДСДГ. Реакционная способность диорганосиланов (в том числе ДФС) в реакциях с нуклеофильными агентами изучалась ранее Рейхсфельдом ^(14, 15). При этом отмечалось, что реакционная

Таблица 2

Относительная реакционная способность растворов ТФДСДГ и полимера на его основе в ОМЦС

Соединение	Т-ра, °С	k_2/k_3^*	k/k_0^*
ТФДСДГ	130	0,92	3,41
Полимер	130	0,27	1,00
ТФДСДГ	170	0,24	2,19
Полимер	170	0,11	1,00

* Содержание ИДТВ 5%, субстрата 1 мол.

%. ** $k = k_2/k_3$ ТФДСДГ; $k_0 = k_2/k_3$ полимера.

Таблица 3

Определение энергии активации E_2

Соединение	ΔE , ккал/моль *	E_2 , ккал/моль **
ТФДСДГ	9,99	5,01
ТФДС	8,98	6,02

* $\Delta E = 4,57 \lg \alpha \cdot \xi$, $\xi = 5 \cdot 10^3$.

** $E_2 = E_3 - \Delta E = 15 \text{ ккал/моль} - \Delta E$.

способность диорганосиланов в условиях нуклеофильной атаки в первую очередь определяется индуктивным влиянием заместителей при атоме кремния и эффектом сопряжения заместителей с $3d$ -орбитами кремния.

Как видно из табл. 1, относительная реакционная способность гидридных водородов в ДФС в 5 раз больше, чем для ТФДС. Ранее наблюдали аналогичное явление — увеличение относительной реакционной способности к действию $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ радикалов для углеводородных аналогов исследуемых кремнийорганических соединений. Было найдено, что относительная реакционная способность дифенилметана выше симм. тетрафенилэтана ⁽¹³⁾.

Сравнение относительной реакционной способности ТФДСДГ и гидридсодержащего полимера на его основе из-за высокой температуры плав-

ления полимера проводилось путем сопоставления величин отношений k_2/k_3 для растворов исследованных соединений в ОМЦС (см. табл. 2). Отношение k_2/k_3 для полимера, менее реакционноспособного соединения, принято за единицу. Был использован полимер из ТФДСДГ с мол. весом 2500, содержащий, по данным определения процент активного водорода, ~ 2 гидридных водорода на полимерную молекулу.

Относительная реакционная способность исходного ТФДСДГ в 2 раза больше, чем для полимера, что, по-видимому, связано со значительным увеличением пространственных затруднений при переходе от мономера к разветвленной полимерной молекуле.

По данным, полученным при построении аррениусовских зависимостей, были вычислены энергии активации (E_2) отрыва гидридного водорода из ТФДСДГ и ФТДС (см. табл. 3).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. R. Morris, J. C. Thynne, J. Phys. Chem., **73**, 3294 (1969). ² W. L. Hase, W. G. Brieland, J. W. Simons, J. Phys. Chem., **73**, 4401 (1969). ³ J. A. Kerr, D. H. Slater, J. C. Young, J. Chem. Soc. A, **1966**, 404. ⁴ J. A. Kerr, D. H. Slater, J. C. Young, J. Chem. Soc. A, **1967**, 134. ⁵ O. P. Strausz, E. Jakubowski et al., J. Chem. Phys., **51**, 552 (1969). ⁶ С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, ДАН, **155**, 376 (1964). ⁷ В. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., **11A**, 90 (1969). ⁸ H. J. Winkler, H. Gilman, J. Org. Chem., **26**, 1265 (1961). ⁹ J. M. Mills, J. Polymer Sci., **19**, № 93, 585 (1956). ¹⁰ G. A. Russell, J. Org. Chem., **24**, 300 (1959). ¹¹ R. West, Pure and Appl. Chem., **13**, 1 (1966). ¹² Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., 1966, стр. 10. ¹³ Д. Г. Вальковский, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1965, стр. 140. ¹⁴ В. О. Рейхсфельд, В. В. Королько, Реакционная способность органических соединений, **2**, в. 2, 77 (1965). ¹⁵ В. В. Королько, В. О. Рейхсфельд, Реакционная способность органических соединений, **2**, в. 1, 98 (1956). ¹⁶ K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **41**, 2816 (1963). ¹⁷ Ю. А. Александрова, Хуан Юй-Ли и др., ДАН, **123**, 1029 (1958).