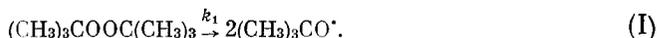


С. Л. СОСИН, В. П. АЛЕКСЕЕВА,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИФЕНИЛСИЛАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЬЮ ДИТРЕТ.-БУТИЛА

Реакционная способность углеводородов и других соединений при отрыве лабильных атомов водорода трет.-бутоксильными радикалами исследовалась в ряде работ (¹⁻⁴). При этом относительная реакционная способность оценивалась по соотношению образующихся трет.-бутилового спирта и ацетона, которые определялись методом газо-жидкостной хроматографии (²⁻⁵). Цель данной работы заключалась в исследовании с помощью этой же методики некоторых фенилзамещенных силанов, способных превращаться в высокомолекулярные соединения по реакции полирекомбинации (^{6, 7}). Как известно, первым актом этой реакции является отрыв подвижных атомов водорода трет.-бутоксильными радикалами. Объектами исследования служили дифенилсилан (ДФС), *n,n'*-дифтордифенилсилан (ДФДФС) и дитолилсилан (ДТС), полученные соответственно по известным методикам (⁸⁻¹⁰), а также дифенилметан (ДФМ), с которым сопоставлялась реакционная способность указанных соединений. Термический распад перекиси дитрет.-бутила (ПДТБ) в растворах различных соединений происходит по уравнениям:



Трет.-бутоксильные радикалы отрывают лабильные атомы водорода от ДФС и его производных (⁷):



Одновременно происходит распад части трет.-бутоксильных радикалов с образованием ацетона (¹⁻³):



Доля распавшихся радикалов различна для ДФС и его производных и увеличивается с уменьшением их реакционной способности.

Отношение констант скоростей конкурирующих реакций может быть выражено, как и для углеводородов, через молярное отношение трет.-бутилового спирта к ацетону (¹⁻³):

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]} \frac{1}{[\text{RH}]}.$$

При малых концентрациях ПДТБ концентрация исследуемого соединения (RH) принимается постоянной, а отношение молярных концентраций спирта и ацетона рассматривается как мера реакционной способности соединений RH при реакции отрыва атомов водорода (¹⁻⁵). Для снятия кинетических характеристик готовились 1% растворы ПДТБ в указанных выше соединениях. Реакции проводились путем прогрева проб по 0,1 мл раствора в дегазированных ампулах (10^{-5} мм рт. ст.). Ампулы термостатировались в течение времени, соответствующего периоду полураспада перекиси при каждой из выбранных температур от 130 до 170° С,

с интервалом в 10°. Тем самым должно было обеспечиваться постоянство концентраций трет.-бутоксильных радикалов, воздействующих на каждое из соединений при данной температуре. После быстрого охлаждения содержимое ампул вводилось в хроматограф Хром-2 в виде раствора в дитоллиметане (в качестве жидкой фазы использовался ПЭГА на носителе «ризорб»). Определялось отношение площадей пиков, соответствующих спирту и ацетону, и рассчитывалось отношение k_2/k_3 .

Результаты опытов, полученные при крайних температурных режимах 170 и 130°, сведены в табл. 1, причем относительная реакционная способность ДФМ принята на единицу.

Таблица 1

Относительная реакционная способность ДФС, ДТС, ДФДФС, ДФМ

Соединение	Продолж. *, мин.	Т-ра, °С	$K(s_{сп}/s_{ац})_{ср}^{**}$	[РН]***	k_2/k_3	k/k_0 ****
ДФС	385	130	69,20	5,40	12,81	32,9
ДТС	385	130	57,20	4,62	12,40	31,8
ДФДФС	385	130	20,85	5,16	4,04	10,3
ДФМ	385	130	2,36	5,97	0,39	1,0
ДФС	20	170	29,8	5,40	5,52	32,5
ДТС	20	170	21,8	4,62	4,71	27,7
ДФДФС	20	170	5,86	5,16	1,13	6,6
ДФМ	20	170	1,04	5,97	0,17	1,0

* Период полураспада ПДТВ при данной температуре определялся графически, на основании данных (13).

** Поправочный коэффициент K находился из калибровочного графика, построенного на основании хроматографического анализа контрольных смесей трет.-бутилового спирта и ацетона $K(s_{сп}/s_{ац})_{ср} = [(C_2H_5)_3COH]/[(C_2H_5)_2CO]$.

*** Концентрацию исследуемых соединений [РН] (мол/л) вычисляли на основании удельных весов дигидридов и ДФМ. Для ДФДФС найдено $d_4^{20} 1,148$ г/см³.

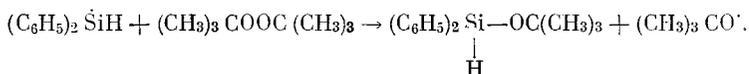
**** $k = k_2/k_3$ для исследуемого соединения; $k_0 = k_2/k_3$ для дифенилметана.

На основании полученных данных можно было бы заключить, что в одних и тех же условиях наибольшей реакционной способностью к действию трет.-бутоксильных радикалов обладает ДФС (в 30 раз большей, чем его углеродный аналог — ДМФ).

Однако сопоставление приведенных в литературе величин энергий диссоциации связей Si—H (~75 ккал/моль) и С—Н (~98 ккал/моль) (11, 12) не может служить основанием для объяснения наблюдаемого различия в реакционной способности, поскольку в углеродном аналоге дифенилсилана — дифенилметане энергия диссоциации связи С—Н в метиленовой группе значительно понижена, вследствие резонансной стабилизации образующегося дифенилметильного радикала. С учетом энергии резонанса дифенилметильного радикала (26,5 ккал/моль) (14) энергия диссоциации связи С—Н в дифенилметане будет весьма близкой к приведенной выше для связи Si—H (75 ккал/моль). Последняя величина приведена для силана (SiH₄) и может быть несколько меньшей в арилзамещенных силанах. Между тем в литературе соответствующие данные отсутствуют. В то же время известно, что кремний не способен образовывать двойной связи с углеродом (12), поэтому неправомерно ожидать столь же сильного снижения энергии диссоциации в арилсиланах, как в их углеродных аналогах, вследствие стабилизации радикалов сопряжением. По-видимому, наблюдаемое резкое различие в реакционной способности могло быть обусловлено влиянием других факторов, которые мы и попытались выявить в данной работе. В частности, при проверке глубины распада перекиси в различные промежутки времени было установлено, что принятые нами экспериментальные условия (1-5) в действительности не обеспечивают равенства концентраций трет.-бутоксильных радикалов для ДФС и его производных по сравнению с ДФМ.

В присутствии ДФС время полураспада перекиси, как показали специально поставленные опыты при 130°, оказалось значительно меньшим, чем в присутствии ДФМ. Обнаружилось, что в ДФС при 130° ПДТБ, взятая в количестве 1 мол.%, полностью разлагается за 40 мин., тогда как в ДФМ в тех же условиях период полураспада ПДТБ, в соответствии с данными (13) и нашими результатами, составлял 6 час. 25 мин.

Наблюдаемое различие обусловлено, очевидно, индуцированным распадом ПДТБ в присутствии ДФС. Этот индуцированный распад может протекать вследствие взаимодействия с ПДТБ образующихся дифенилсилильных радикалов и продуктов их диспропорционирования. При этом вследствие высокого сродства кремния к кислороду можно ожидать образования Si-содержащих простых эфиров со связью Si—O—C по возможной схеме



Действительно, в жидких продуктах реакции по данным я.м.р. обнаружены протоны с химическим сдвигом 1,2 м.д., которые могут быть отнесены к трет.-бутоксильным группам, связанным с кремнием (15).

Кроме того, в реакции с трет.-бутоксильными радикалами могут вступать насыщенные гидридсодержащие продукты диспропорционирования дифенилсилильных радикалов, обнаруженные нами ранее (7), например SiH₄. Действительно, при нагревании SiH₄, специально синтезированного по описанной методике (16), с ПДТБ была установлена его высокая реакционная способность. Продукты реакции SiH₄ с ПДТБ при 130° состоят почти полностью из трет.-бутилового спирта.

Из полученных данных следует, что высокое соотношение трет.-бутилового спирта к ацетону, наблюдаемое в случае реакции ДФС с ПДТБ, не может рассматриваться как мера реакционной способности ДФС по сравнению с ДФМ в реакции отрыва атомов водорода. Наблюдаемое соотношение спирта к ацетону является в данном случае результатом накладывающихся процессов индуцированного распада ПДТБ и реакции продуктов диспропорционирования ДФС с трет.-бутоксильными радикалами.

При определении относительной реакционной способности ДТС и ДФДФС найдено, что ускоренный распад ПДТБ в этих соединениях тоже имеет место, но в меньшей степени, чем в незамещенном полярными заместителями ДФС. При сравнении реакционной способности связи Si—H в ДФС и его замещенных в ядре производных необходимо учитывать влияние как полярного фактора, так и *d_π — p_π*-сопряжения, характерного для кремния.

Уменьшение реакционной способности ДФДФС по сравнению с ДФС (табл. 1) по отношению к электрофильным трет.-бутоксильным радикалам связано, по-видимому, с доминирующим влиянием полярного эффекта (понижением электронной плотности на связи Si—H в ДФДФС, под влиянием электроноакцепторных атомов фтора). Найденные соотношения констант скоростей *k₂/k₃* при различных температурах (см. табл. 1) были использованы для определения величин энергий активации (*E₂*) отрыва водорода от исследуемых соединений (а для ДФС также и побочных реакций). Линейный характер зависимости этих величин, построенной в аррениусовских координатах, позволил вычислить разности энергий активации ΔE двух конкурирующих реакций (III) и (II) ($\Delta E = 4,57 \lg \alpha \cdot \xi$, где $\xi = 5 \cdot 10^3$). Для расчета $E_2 = E_3 - \Delta E$ использовано среднее из указанных в литературе (17) значение $E_3 = 15$ ккал/моль.

Соединение	ДФС	ДТС	ДФДФС	ДФМ
ΔE , ккал/мол	7,50	7,68	11,50	9,10
E_2 , ккал/мол	7,50	7,32	3,50	5,90

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. L. Williams, E. A. Oberright, J. W. Brooks, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4190 (1956). ² J. H. Brook, Trans. Farad. Soc., **53**, 327 (1957). ³ K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **41**, 2816 (1963). ⁴ Ю. А. Александрова, Хуан Юй-ли и др., ДАН, **123**, 1029 (1958). ⁵ С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, ДАН, **155**, 376 (1964). ⁶ В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **3**, 1332 (1961). ⁷ С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **6**, 745 (1964). ⁸ R. Venkiser, H. Landesman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 648 (1952). ⁹ H. S. Pink, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **123**, 2830 (1923). ¹⁰ В. А. Пономаренко, Е. П. Захаров и др., ДАН, **132**, 619 (1960). ¹¹ Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., 1966, стр. 10, 31. ¹² К. А. Андрианов, Методы элементорганической химии, Кремний, «Наука», 1968, стр. 5, 11—13. ¹³ O. L. Mageli, S. D. Stengel, D. F. Doehner, Mod. Plastics, **36**, № 7, 142 (1959). ¹⁴ С. Е. Вавн, J. Chem. Soc., **1949**, 1042. ¹⁵ В. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., **11A**, 90 (1969). ¹⁶ A. E. Finholt, A. C. Bond et al., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2692 (1947). ¹⁷ L. Batt, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **36**, 900 (1962).