

УДК 547.246

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЛХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА

*В.Г. Лахтин, *В.Д. Шелудяков, Е.А. Чернышев

* Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

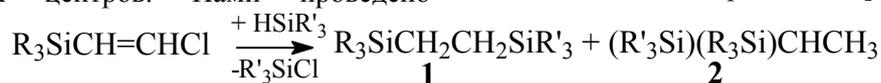
Проведен обзор работ по систематическому изучению химических свойств нового класса соединений – силилхлорзамещенных производных этилена и ацетилена, закономерности их поведения в реакциях гидросилилирования, хлорирования и гидрохлорирования. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силильных групп, а также от характера заместителей у атома кремния.

Непредельные мономеры, в частности, этилен и ацетилен, обрамленные одновременно и атомами хлора, и силильными группами, представляют большой интерес в плане теоретического изучения взаимного влияния разноименных заместителей и проявления их суммарного эффекта в свойствах молекул в целом. Эти соединения, как и все другие α -алкенилсиланы, характеризуются взаимодействием электронов кратной связи со свободными орбиталями атома кремния. С другой стороны, для них характерно ($p_\pi-p_\pi$)-взаимодействие с участием свободных электронных пар атома галоида и электронов кратной связи. Последнее связано с мезомерным эффектом, действующим в направлении, противоположном обычной поляризации связи $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$. Благодаря указанным электронным эффектам, вся молекула представляет собой единую сопряженную систему. Изменение электронного баланса в одной ее части должно немедленно отражаться на активности остальных реакционных центров. Нами проведено

исследование закономерностей поведения изучаемых мономеров в таких распространенных и интересных как в научном, так и в прикладном плане реакциях, как гидросилилирование, гидрохлорирование, хлорирование.

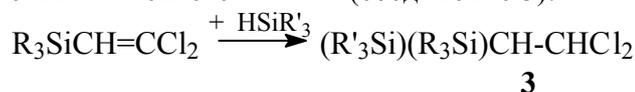
Гидросилилирование

Хлорзамещенные этилены оказались инертны в реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера. Однако замена хлора на силильную группу значительно активизирует молекулу при взаимодействии с гидросиланами – силилмонохлорэтилены $Me_nCl_{3-n}SiCH=CHCl$ и $Me_nCl_{3-n}SiCCl=CH_2$ ($n = 1-3$) достаточно активны в этой реакции. Отличительные особенности данной реакции следующие: а) реакция приводит не к очевидным первичным аддуктам – бис(силил)хлорэтанам, а к не содержащим $C-Cl$ -связей бис(силил)этанам (**1**) и (**2**); б) 1,1- и 1,2-изомеры образуются практически в одинаковых соотношениях вне зависимости от того, какой региоизомер является исходным реагентом [1]:



где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$; $n = 0-3$; $R'_3 = Me_mCl_{3-m}$; $m = 0-3$

Оказалось, что при наличии в молекуле исходного силилхлоролефина двух геминально расположенных атомов хлора характер взаимодействия меняется –



где $R_3 = MeCl_2$, $R'_3 = Me_2Cl$; $R_3 = R'_3 = Me_2Cl$

реакция идет по схеме прямого гидросилилирования с фиксацией силильной группы исключительно в α -положении (соединение **3**):

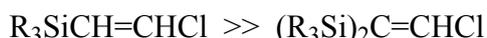
Весьма существенным оказывается относительное расположение атомов хлора в молекуле силилхлоролефина. Так, силилдихлорэтилены с атомами хлора у разных атомов

углерода реагируют не по схеме прямого гидросилилирования, а с образованием смесей α- и β-изомеров дисилилэтанов, как это наблюдалось для силилмонохлорэтиленов (1) и (2):



Введение второй силильной группы в молекулу силилхлоролефина не приводит к дальнейшему повышению реакционной способности – реакции взаимного конкурентного гидросилилирования однозначно показали большую

активность моносиллхлорэтиленов по сравнению с дисиллхлорэтиленами. Следует отметить, что в последнем случае реакция идет также по схеме восстановления – гидросилилирование:



Тем не менее, при отсутствии атома хлора в непредельном фрагменте вторая силильная группа не препятствует реакции гидроси-

лирования (в данном случае имеет место присоединение гидросилана с образованием соответствующих трисиллэтанов 4) [2]:

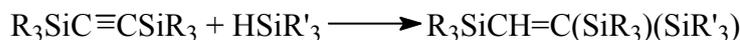


4

где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$, $n = 0-3$

Бис(силл)ацетилены оказались значительно активнее, чем однопипные им бис(силл)этилены, однако и в данном случае

реакция ограничивается присоединением лишь одной молекулы гидросилана независимо от природы исходных реагентов [2]:



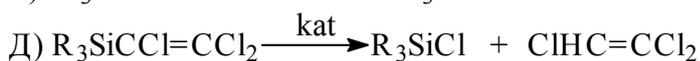
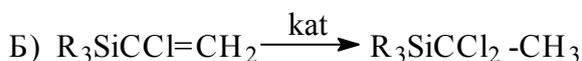
5

где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$, $n = 0-3$

Каталитическое гидрохлорирование

В качестве катализатора использовалось хлорное железо. Как показал эксперимент, изу-

чаемые соединения в зависимости от обрамления непредельного фрагмента и природы силильной группы ведут себя совершенно по-разному [3]:



При гидрохлорировании силлхлоролефинов ни один исходный реагент, обладающий Cl_3Si -группой, не реагировал с HCl, несмотря на очень жесткие условия проведения реакции (10 масс.% $FeCl_3$, 100 °C). Однако замены даже одного атома хлора на Me-группу оказывается достаточно для осуществления гидрохлорирования – $MeCl_2SiCH=CHCl$ уже

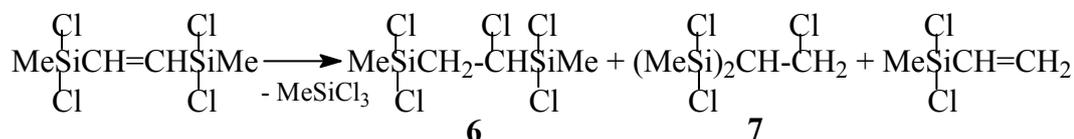
при комнатной температуре образует как стабильный аддукт $MeCl_2SiCH_2CHCl_2$, так и продукты распада (А). Тем не менее, дальнейшая замена атомов хлора на метильные группы приводит к образованию лишь продуктов распада. При геминальном расположении силильного заместителя и атома хлора (Б) образуются исключительно

аддукты, независимо от сочетания заместителей у атома кремния. Силилдихлорэтилены (В, Г) дают только продукты распада, причем в ряде случаев помимо соответствующих хлорированных этиленов и хлорсиланов зафиксированы трихлорэтаны с выходом 20-30%. В случае силилперхлорэтиленов (Д) в реакцию вступает лишь Me_3Si -производное с образованием только продуктов распада.

Дисилильные производные этилена $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ оказались менее активными по сравнению с однотипно замещенными винилсиланами. Например, в отличие от винилтрихлорсилана, 1,2-бис-(трихлорсилил)этилен не присоединяет HCl даже в очень жестких условиях (20 масс.% FeCl_3 , 150 °С). Поскольку с учетом прочих стадий активации молекул HCl и

непредельного сорреагента под действием катализатора общая скорость процесса определяется скоростью присоединения практически не имеющего стерического эффекта H^+ по $\text{C}=\text{C}$ -связи, то напрашивается вывод о том, что пассивация бис(силил)этиленов после введения второй силильной группы в винилсилан объясняется суммарным электронным эффектом двух силильных заместителей, снижающих электронную плотность кратных связей.

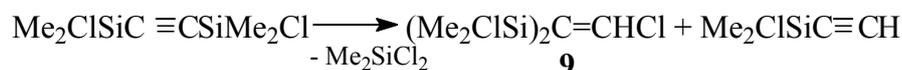
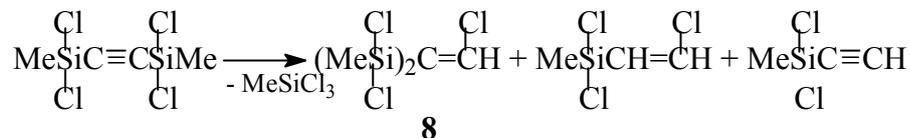
Однако при замене в $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CHSiCl}_3$ по одному атому хлора при атомах кремния на метильные группы имеет место присоединение HCl , причем наряду с очевидным 1,2-бис(метилдихлорсилил)хлорэтаном (6) в основном образуется 1,1-бис(метилдихлорсилил)-2-хлорэтан (7) [3-6].



Это свидетельствует о том, что при гидрохлорировании исходного бис(силил)этилена происходит перегруппировка с перемещением силильной группы от одного атома углерода к другому. Дальнейшая замена атомов хлора на метильные группы в исходных дисилилэтиленах приводит к еще большей их активации, но в основном образуются продукты распада. При гидрохлорировании Me_2ClSi -производного аддукты образуются лишь в следовых количествах, а в случае Me_3Si -производного не образуются вовсе. Бис(силил)ацетилены $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-1$) оказались более активными в данной

реакции. Тем не менее в молекуле бис(трихлорсилил)ацетилена отрицательный индуктивный эффект шести атомов хлора настолько велик, что несмотря на наличие ацетиленовой связи, реакция с HCl практически не протекала. Выход аддукта не превышал 0.5%, хотя реакция проводилась в очень жестких условиях (20 масс.% FeCl_3 , 150 °С).

Дисилилацетилены с одной и двумя Me -группами у атомов кремния легко вступают в реакцию, присоединяя хлористый водород по кратной связи, причем в данном случае образуются исключительно 1,1-дисилильные аддукты (8), (9):



Триметилсилильное производное образует исключительно продукты распада:



Характерно, что при взаимодействии аддуктов с FeCl_3 наряду с продуктами распада были получены исходные бис(силил)ацетилены:



Но если в реакционную массу подавать HCl, то наблюдается образование только небольших количеств продуктов распада.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- хлорированные этаны являются скорее всего продуктами распада крайне нестойких интермедиатов и могут служить своеобразным качественным и количественным индикатором образования последних;

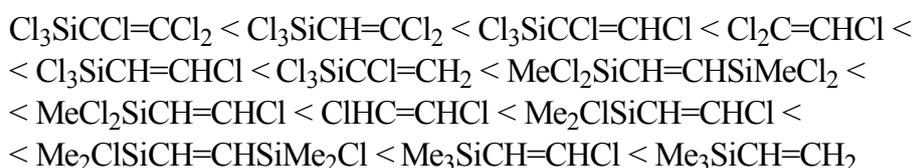
- при наличии в исходном олефине второго силильного заместителя имеет место 2→1-миграция силильных групп, с образованием гемдисиличных аддуктов;

- обнаруженная 1,2-1,1-изомеризация в бис(силил)карбокатионах носит общий характер и не зависит от кратности связей между

атомами углерода соединительного мостика.

Жидкофазное хлорирование

Реакции силилхлоролефинов с хлором также идут в нескольких направлениях: а) присоединение хлора по кратным связям кремнийхлоролефинов с образованием дихлорэтилсиланов; б) хлорирование метильных групп; в) заместительное хлорирование сформированных дихлорэтильных группировок; г) распад хлорзамещенных силанов. Накопление метильных групп у атомов кремния облегчает реакции по всем упомянутым направлениям. Для оценки относительной активности кратной связи кремнийхлоролефинов нами был проведен ряд конкурирующих реакций, которые позволили расположить изучаемые соединения в следующей последовательности [7]:



и определить следующее:

- активность кратной связи падает с накоплением атомов хлора в непредельном фрагменте;

- как и в реакциях гидросилилирования, наибольшим дезактивирующим влиянием на двойную связь обладает β-атом хлора, причем с увеличением степени хлорирования непредельного фрагмента влияние положения атомов хлора значительно снижается;

- Cl₃Si-группа обладает наибольшим дезактивирующим влиянием на кратную связь по сравнению с Cl;

- замена одного атома хлора в Cl₃Si-группе на метильную группу практически выравнивает влияние силильного и хлорного заместителей на двойную связь, а замена двух атомов хлора делает силильную группу более активной.

Что касается заместительного хлорирования, то полученные данные подтвердили литературные сведения о последовательности прохождения реакций: сначала идет присоединение хлора по кратной связи и лишь затем замещаются атомы водорода метильных групп, так как ни в одном из опытов не было зафиксировано образования соединений, обладающих одновременно кратной связью и хлорметильными группами. Нами установлено, что склонность к заместительному хлорированию растет с увеличением степени хлорирования хлорэтильного фрагмента.

Заместительное хлорирование метильных групп становится заметным при наличии в молекуле группы Me₃Si- и накоплении в этильном радикале трех атомов хлора. Для тетра- и перхлорэтилметилхлорсиланов эта реакция становится одной из основных, причем в последнем случае для ее прохождения достаточно наличия у кремния не трех, а двух метильных групп. Следует подчеркнуть, что и в данном случае взаимное расположение заместителей в молекуле исходного кремнийхлоролефина играет существенную роль. Здесь наблюдаются те же тенденции, что и в реакции присоединения хлора по кратной связи – нахождение атома хлора в α-положении оказывается более предпочтительным для протекания этой реакции, но чем больше атомов хлора содержит непредельный фрагмент исходного соединения, тем меньшее влияние оказывает расположение заместителей.

Склонность силилхлоролефинов к образованию продуктов распада также определяется как природой заместителей у атома кремния, так и строением непредельного фрагмента. И в том, и в другом случае накопление атомов хлора снижает тенденцию изучаемых соединений к образованию продуктов распада. При хлорировании 1-метилхлорсилил-2-хлорэтиленов распад наблюдается для Me₂ClSiCH=CHCl и Me₃SiCH=CHCl, в случае 1-метилхлорсилил-2,2-дихлорэтиленов – лишь

для $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$, а 1-метилхлорсилил-1,2,2-трихлорэтилены вообще не претерпевают распада даже в случае $\text{Me}_3\text{SiCCl}=\text{CCl}_2$ [7]. Положение атомов хлора в молекуле также оказывает существенное влияние на протекание изучаемой реакции в данном направлении. При наличии в исходном непредельном соединении атома хлора в α -положении по отношению к силильной группе продукты распада практически не образуются, независимо ни от числа атомов хлора в непредельном фрагменте, ни от обрамления атома кремния.

Проведенные исследования подтвердили изначальные предположения о том, что

силилхлорзамещенные этилена и ацетиленов представляют собой класс специфических карбофункциональных соединений кремния с ярко выраженным взаимным влиянием составляющих полисопряженные системы фрагментов молекул. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силильных групп, а также от характера заместителей, обрамляющих атом кремния. Обнаружена интересная перегруппировка, связанная с миграцией силильных групп при каталитическом гидрохлорировании силилхлоролефинов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование гидросилилирования хлорэтиленов и их силилзамещенных производных методом спектроскопии ЯМР / В. Д. Шелудяков, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, О. В. Столярова, А. В. Кисин, А. И. Коршунов, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 1987. – Т. 57, вып. 6. – С. 1280–1286.
2. Гидросилилирование дисилильных производных этилена и ацетиленов / В. Д. Шелудяков, А. И. Коршунов, В. Г. Лахтин, В. С. Тимофеев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова, Е. В. Градова // Ж. общ. химии. – 1986. – Т. 56, вып. 12. – С. 2743–2750.
3. Взаимодействие хлорированных винилсиланов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Известия РАН. – 1999. – № 2. – С. 377–380.
4. Взаимодействие биссилилацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. С. Тимофеев, В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова // Ж. общ. химии. – 1992. – Т. 62, вып. 1. – С. 91–96.
5. 1,2–1,1-Миграция силильной группы. Образование 1,1-бис(метилдихлорсилил)-2-хлорэтана при каталитическом гидрохлорировании 1,2-бис(метилдихлорсилил)этилена / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 1641–1643.
6. Миграция силильных групп в 1,2-бис(силил)карбокатионах при взаимодействии бис(силил)-ацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Доклады РАН. – 2001. – Т. 377, № 1. – С. 55–56.
7. Жидкофазное хлорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 11. – С. 2256–2259.