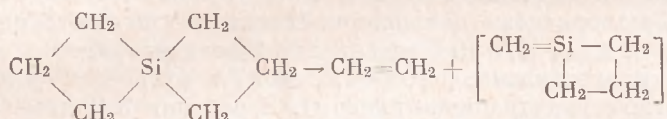


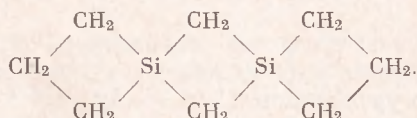
Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
В. Ю. ОРЛОВ, Р. Л. УШАКОВА, О. В. КУЗЬМИН, В. М. ВДОВИН

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД 4-СИЛА-(3,3)-СПИРОГЕПТАНА

Пиролиз четырехчленных гетероциклов, содержащих атом кремния или германия, происходит через образование высокореакционноспособных промежуточных соединений: аналогов олефинов (¹⁻³) и карбенов (⁴). В настоящей работе приводятся результаты, полученные при исследовании термического распада в газовой фазе спиранового соединения, содержащего два моносилациклобутановых кольца 4-сила-(3,3)-спирогептана (ССГ) (⁵). В соответствии с представлениями о термическом распаде моносилациклобутанов, заканчивающемся реакцией циклодимеризации промежуточных нестабильных кремниевых аналогов олефинов (¹⁻³), можно было бы ожидать, что пиролиз ССГ также будет проходить с образованием соответствующих аналогов олефинов (в данном случае метиленциклобутена):



с последующей его димеризацией в трициклическое соединение:



Пиролиз изучали в проточной системе, состоящей из кварцевого реактора трубчатого типа, помещенного в электропечь, дозатора и ловушек для пиролизата. Опыты проводили в вакууме или атмосфере инертного газа. В первом случае подача исследуемого соединения в реактор осуществлялась за счет испарения вещества через отверстие диаметром 0,2 мм (давление до капилляра 10, после — $4 \cdot 10^{-2}$ тор), во втором — с помощью микродозатора. Кроме этого использовали импульсную проточную систему, непосредственно соединенную с хроматографом (⁶).

В импульсной системе (560°С, времени контакта 20 сек.) основным газообразным продуктом пиролиза, как и в случае пиролиза других моносилациклобутановых соединений, был этилен. Однако количество его на единицу превращенного спиранового соединения было в два раза меньше того количества, которое должно было бы образоваться при распаде обоих моносилациклобутановых колец. Кроме этилена были обнаружены также водород, пропилен и бутадиев, находящиеся, однако, в значительно меньшем количестве. Молярное отношение $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_4\text{H}_6$ составляло 1 : 23 : 1,4 : 0,7. Из этих данных был сделан вывод, что распад ССГ, по-видимому, сопровождается реакциями уплотнения промежуточных соединений, продукты которых не фиксируются газохроматографическим методом анализа. Опыты в проточной системе в атмосфере инертного газа (гелия) подтвердили это предположение. Действительно, в жидких продуктах реакции содержалось только одно летучее соединение — непрореагировавший ССГ, остальные представляли собой тяжелые продукты уплотнения.

Характерной особенностью и.к. спектров последних является интенсивная полоса Si—H-связи (область 2100 см^{-1}) и отсутствие полос поглощения двойных связей. Элементный состав приближался к составу продуктов, образованных отщеплением одной молекулы этилена от ССГ.

С целью максимального подавления межмолекулярных реакций уплотнения промежуточных продуктов термическое разложение ССГ проводили при пониженном давлении ($4 \cdot 10^{-2}$ тор). При этом температура пиролиза варьировалась от 470 до 725° , а время контакта составляло $0,05$ и $0,02$ сек.

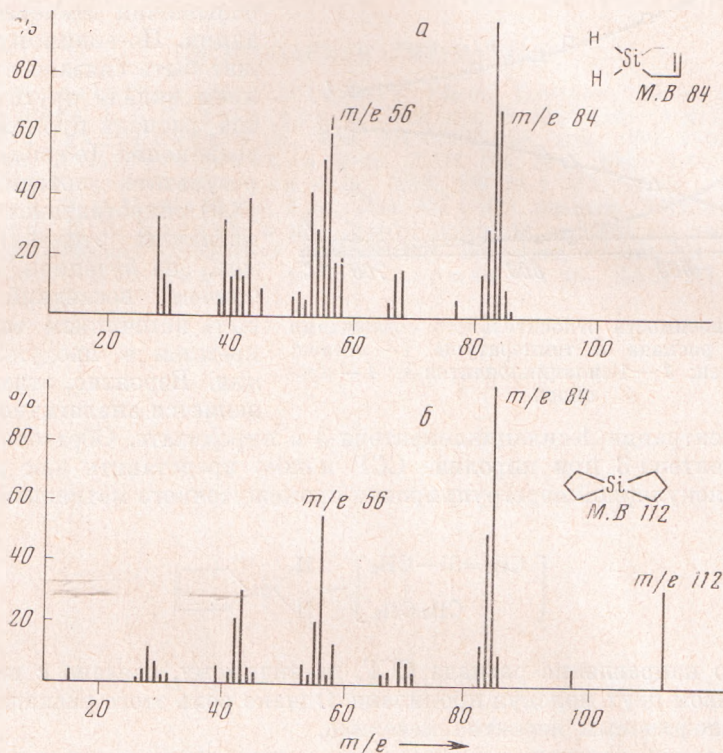
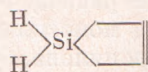


Рис. 1. Масс-спектры 1-силациклопентена-3 (а) и 4-сила-(3,3)-спирогептана (б)

соответственно. В этом случае, как и следовало ожидать, продукты уплотнения практически отсутствовали. Кроме водорода, этилена, пропилена и бутадиена, в пиролизате было обнаружено еще одно индивидуальное соединение. По данным масс-спектрометрического анализа его молекулярный вес составлял 84 (рис. 1а), а наиболее интенсивным поном был характерный для гидридсиланов ион типа $[M-1]^+$. В и.к. спектре соединения присутствовали полосы поглощения валентных колебаний C—C-связи (1610 см^{-1}) и валентных колебаний C—H при двойной связи (3045 см^{-1}), а также интенсивная полоса валентных колебаний Si—H-связи (2160 см^{-1}). В спектре п.м.р. выделенного соединения присутствовали три интенсивных сигнала с отношением интенсивности $1:1:2$, а именно: 1) уширенный синглет с δ 5,85 м.д. C—H-протонов у двойной связи, 2) квинтет с δ 3,95 м.д. и $J = 3,5\text{--}4$ гц протонов SiH_2 -группировки, 3) триплет с δ 1,52 м.д. и $J = 3,5,4$ гц CH_2 -протонов. На основании приведенных данных выделенному соединению была приписана структура 1-силациклопентена-3:



Кроме указанных продуктов, реакционная смесь содержала следы C_2H_2 , C_3H_4 и C_4H_8 . На стенках кварцевого реактора наблюдалось образование значительного количества кристаллического металлического кремния.

Соотношение между продуктами распада ССГ в вакууме зависело от температуры пиролиза (рис. 2). Обращает на себя внимание нетипичное для пиролиза моносилациклобутанов уменьшение относительного содержания этилена в пиролизате по мере повышения температуры реакции.

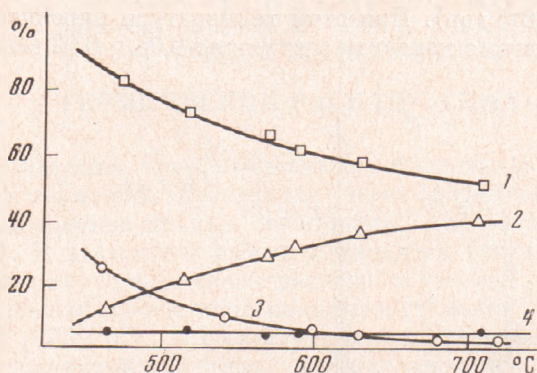
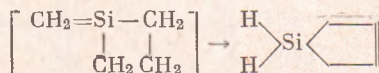


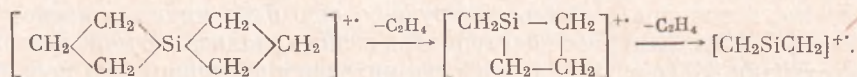
Рис. 2. Зависимость относительного содержания продуктов распада от температуры. 1 — этилен; 2 — бутадиен; 3 — 1-силациклопентен-3; 4 — пропилен

ние концентрации 1-силациклопентена-3 в пиролизате. Образование 1-силациклопентена-3 при пиролизе ССГ можно представить как результат внутримолекулярной перегруппировки промежуточного метиленсилациклобутана:



Еще одно направление распада ССГ, по-видимому, связано с карбеноидным отрывом двух молекул пропилена. Однако роль этого распада по сравнению с олефиновым, вероятно, невелика.

Существует некоторая корреляция между процессами термического распада и диссоциативной ионизации 4-сила-(3,3)-спирогептана. Как видно из масс-спектра ССГ (рис. 16), образование наиболее интенсивных ионов при электронном ударе связано прежде всего с отрывом одной или двух молекул этилена, причем распад метастабильных ионов подтверждает возможность последовательного отщепления двух молекул C_2H_4 .



Меньшую роль играет отрыв C_3H_6 и других более тяжелых групп.

В заключение интересно отметить, что повышенная по сравнению с 1,1-диметил-1-силациклобутаном склонность ССГ к термическому распаду (в идентичных условиях 24,5 и 50,5%, соответственно) не является результатом повышенной напряженности силациклобутановых колец в этих соединениях. Структурные параметры ССГ⁽⁷⁾, определенные методом электронографии, указывают на то, что напряженность четырехчленных колец в этом соединении несколько меньше по сравнению с моносилациклобутанами⁽⁸⁾.

Таким образом, термический распад 4-сила-(3,3)-спирогептана происходит более сложно, чем распад моносилациклобутанов, и приводит к образованию водорода, этилена, пропилена, бутадиена, 1-силациклопентана-3

и металлического кремния. В настоящее время нами проводится кинетическое исследование этого процесса, которое, по-видимому, позволит обоснованно подойти к трактовке механизма этого необычного распада.

Авторы выражают благодарность Т. Н. Кузьминой и А. Ю. Кошевнику за снятие и интерпретацию спектра п.м.р. 1-силадициклопентена-3.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. E. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., № 17, 864 (1967).
² M. C. Flowers, L. S. Guseinikov, J. Chem. Soc. B, 1968, 419. ³ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1840. ⁴ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 194, № 5, 1096 (1970). ⁵ Н. С. Наметкин, Н. А. Лепетухина и др., ДАН, 198, № 1, 112 (1971). ⁶ Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 84. ⁷ Н. А. Тарасенко, Л. В. Вилков и др., Матер. Всесоюз. конфер. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 21—26 ноября 1971, стр. 206. ⁸ Л. В. Вилков, В. С. Матрюков и др., ДАН, 177, № 5, 1084 (1967).