

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
Э. А. ВОЛНИНА, В. М. ВДОВИН

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МОНО- И ДИСИЛАЦИКЛОБУТАНОВ: СКЛОННОСТЬ К ДИССОЦИАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ КРЕМНИЕВЫХ АНАЛОГОВ ОЛЕФИНОВ

1,1-Диметил-1-силациклобутан (ДМСЦБ) и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутан (ТМДСЦБ) являются типичными представителями четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов. Благодаря наличию напряженного кольца эти соединения обладают повышенной реакционной способностью в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами, а также при действии температуры (1).

В настоящей работе нами проведена сравнительная оценка термической стабильности ДМСЦБ и ТМДСЦБ в условиях газозафазного термолиза, а также оценена склонность этих силациклобутанов к диссоциации с образованием кремниевых аналогов олефинов (2). Опыты проводились в импульсной проточной системе (3) при температурах от 300 до 800° в среде гелия с реактором из нержавеющей стали, хроматографической колонкой, наполненной 10% Е-301 на твердом носителе Сферохром-1 и катаметром. Анализ газообразных продуктов пиролиза осуществлялся на колонке Porapak Q и пламенно-ионизационном детекторе. Исследуемые соединения вводились в реактор с помощью микрошприца объемом 1 мкл (S. G. E. тип А — RN). Величина конверсии определялась сравнением пиков исходных веществ после пиролиза с соответствующими пиками до пиролиза. На рис. 1 приведены кривые, характеризующие распад ДМСЦБ и ТМДСЦБ. Как видно, менее стабильным соединением является ДМСЦБ, который начинает разлагаться при 450°. ТМДСЦБ значительно более устойчив: его термический распад начинается только при 600°. При этом интересно, что кривая термического распада ТМДСЦБ практически совпадает с кривой распада 1,1,3,3,5,5-гексаметил-1,3,5-трисициклогексана (ГМТСЦГ), состоящего из тех же структурных элементов, но не содержащим напряженного кольца.

Следует отметить существенное различие процессов термического распада ДМСЦБ и ТМДСЦБ. Если первое соединение претерпевает селективное превращение, давая этилен и $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ (4, 5), то второе — распадается по связям Si-метил, так же как и по связям, образующим четырехчленное кольцо. В результате в случае ТМДСЦБ образуется сложная смесь продуктов пиролиза, среди которых были идентифицированы метан, этан и ранее (6) 1,3,5,7-тетрасилаадамantan. Таким образом, в условиях газозафазного пиролиза 1,3-дисициклобутаны значительно более устойчивы, чем моносилациклобутаны, а термическая стабильность 1,3-дисициклобутанов и ненапряженных (7) 1,3,5-трисициклогексанов практически одинакова. Последнее представляет существенный интерес, поскольку весьма значительное напряжение напряжение дисициклобутанового кольца ТМДСЦБ (17,2 ккал/моль) (8) в данном случае не ведет к понижению температуры распада. Ниже рассматриваются возможные причины необычной для четырехчленных циклических соединений термической устойчивости ТМДСЦБ в газовой фазе.

Во-первых, можно было предполагать, что аномальное поведение ТМДСЦБ обусловлено равновесием $\text{TMDSCB} \rightleftharpoons 2\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, возможность

существования которого при температурах, предшествующих неселективному термораспаду, не исключалась описанным выше экспериментом. Для того чтобы проверить это предположение, мы изучили пиролиз ДМСЦБ и ТМДСЦБ в присутствии метанола — перехватчика кремниевого аналога олефина. На рис. 2 приведены кривые исчезновения ДМСЦБ и ТМДСЦБ, а также кривые образования Me_3SiOMe при пиролизе этих силациклубутанов в присутствии метанола (1:2). Как видно из сравнения кривых

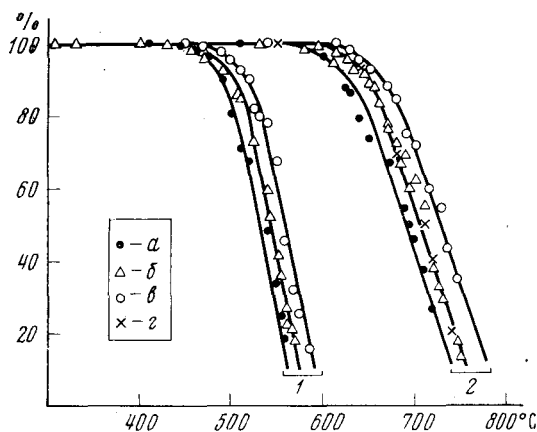


Рис. 1

Рис. 1. Кривые термического распада ДМСЦБ (1) и ТМДСЦБ (2); время контакта (сек.): *a* — 39, *b* — 19,5, *c* — 9,8, *d* — точки, соответствующие термическому распаду 1,1,3,3,5,5-гексаметил-1,3,5-трисилациклогексана (время контакта 19,5 сек.)

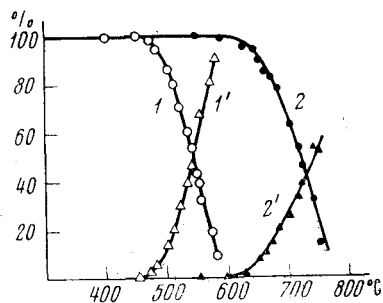
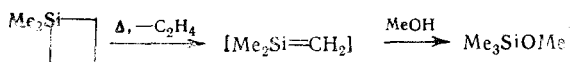


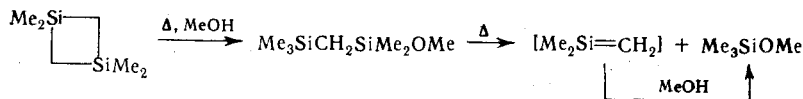
Рис. 2

Рис. 2. Кривые термического распада ДМСЦБ (1) и ТМДСЦБ (2) при пиролизе в присутствии метанола и кривые образования триметилметоксисилана при пиролизе ДМСЦБ (1') и ТМДСЦБ (2') в присутствии метанола (время контакта 19,5 сек.)

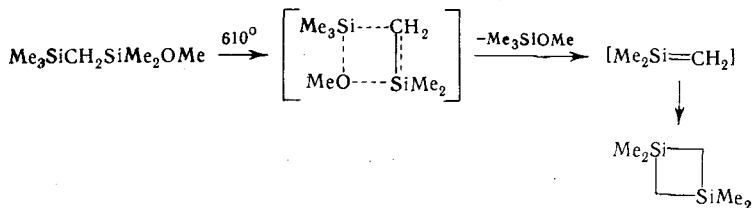
термического распада, приведенных на рис. 1 и 2, присутствие метанола не оказывает влияния на их ход, т. е. реакция с метанолом в газовой фазе происходит только при температурах, характеризующих собственно термический распад ДМСЦБ и ТМДСЦБ. Другими словами, отсутствие конверсии ТМДСЦБ и триметилметоксисилана в пиролизате вплоть до температур неселективного термического распада дает основание исключить предположение, объясняющее повышенную термическую стабильность ТМДСЦБ обратимостью распада на $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$. Более того, в отличие от ДМСЦБ, образующего при пиролизе в присутствии метанола триметилметоксисилан,



возникновение Me_3SiOMe в условиях неселективного пиролиза ТМДСЦБ нельзя однозначно отождествлять с аналогичным распадом на $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$: в указанных условиях ТМДСЦБ также реагирует с метанолом, давая аддукт $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{OMe}$ (который был идентифицирован), диссоциирующий далее на Me_3SiOMe и $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$:



Приведенная схема подтверждается образованием Me_3SiOMe и ТМДСЦБ при пиролизе $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{OMe}$, который был синтезирован нами по методике (9):



Нельзя исключить и другие варианты образования Me_3SiOMe , поскольку процесс распада ТМДСЦБ в присутствии метанола неселективный и приводит к очень сложной смеси продуктов пиролиза.

Еще один подход к объяснению аномального поведения ТМДСЦБ в условиях пиролиза основан на предположении, что термическая устойчивость 1,3-дисиалациклобутанового кольца является кажущейся. Действительно, можно предположить, что разрыв эндоциклической Si—C-связи начинается при более низких температурах, однако возникающий в результате этого бирадикал $\cdot\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}\cdot$

Таблица 1

Интенсивность ионов в масс-спектрах ДМСЦБ и ТМДСЦБ

	[M-15] ⁺	[Me ₂ Si=CH ₂] ⁺
ДМСЦБ	7,8	100
ТМДСЦБ	100	8

не диссоциирует с образованием кремниевого аналога олефина вплоть до температур неселективного распада, вследствие энергетической невыгодности такого процесса. Вместо этого происходит внутримолекулярная циклизация, приводящая к исходному ТМДСЦБ. Если это так, остается непонятным, почему в условиях, предшествующих неселективному распаду, бирадикал не образует продукты взаимодействия с метанолом.

И, наконец, аномальная термическая стабильность ТМДСЦБ могла быть обусловлена каким-либо электронным взаимодействием, стабилизирующим четырехчленное кольцо, однако экспериментально найденная энергия напряжения ТМДСЦБ находится в противоречии с этим предположением.

Таким образом, в отличие от моносилациклобутанов, дисиалациклобутаны имеют аномально высокую термическую стабильность в газовой фазе и пониженную склонность к диссоциации с образованием кремниевых аналогов олефинов. Последнее коррелируется с данными по диссоциативной ионизации ДМСЦБ (10) и ТМДСЦБ (11) (табл. 1).

Если сравнить $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2]^+ / [\text{M}-15]^+$ этих соединений, то видно, что вероятность распада M^+ с образованием кремниевого аналога олефина увеличивается на два порядка при переходе от ДМСЦБ к ТМДСЦБ; молекулярный ион последнего охотнее теряет метил.

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

Поступило
2 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1153. ² Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Усп. хим., т. 43, 1317 (1974). ³ Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 84. ⁴ L. E. Guse'lnikov, M. S. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864. ⁵ M. S. Flowers, L. E. Guse'lnikov, J. Chem. Soc. B, 1968, 419. ⁶ Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 90. ⁷ К. Г. Джапаридзе, Сообщ. АН ГрузССР, т. 23, 397 (1959). ⁸ G. Levin, I. B. Carmichael, J. Polym. Sci. A-1, 6, (1968). ⁹ Н. С. Наметкин, Э. Д. Бабич и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1033. ¹⁰ П. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий и др., ЖОХ, т. 36, 96 (1968). ¹¹ G. Fritz, I. Grobe, D. Kummer, Adv. Inorg. Radiochem., v. 7, 349 (1965).