

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ЗАЙКИН, В. Ф. ТРАВЕНЬ, Н. В. УШАКОВ, Э. Д. БАБИЧ,
Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ, В. М. ВДОВИН, Б. И. СТЕПАНОВ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МАСС-СПЕКТРАХ
1-АРИЛ-1-МЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОБУТАНОВ

Растущий интерес к нестабильным кремниевым аналогам олефинов и других непредельных соединений, образующимся при пиролизе или фотолизе соответствующих циклических систем, объясняется как возможностью наблюдения атома кремния в необычном для него трехвалентном состоянии, так и их перспективностью при решении некоторых синтетических задач (¹, ²). В большей части опубликованных работ усилия авторов были направлены прежде всего на доказательство факта образования соединений, содержащих двойные связи: Si=C, Si=O, Si=N. В частности, получены убедительные доводы в пользу образования силэтиленов R₂Si=CH₂ при пиролизе (³, ⁴) и фотолизе (⁵) моносилациклобутанов. Ранее (¹, ⁶) отмечалась аналогия между фрагментацией 1,1-диметил-1-силациклобутана под действием электронного удара и распадом его в условиях пиролиза. Основным процессом фрагментации молекулярного иона 1,1-диметил-1-силациклобутана (⁷) является элиминирование этилена и образование катион-радикала [M-28]⁺, по составу отвечающего 1,1-диметил-1-силаэтилену, который в качестве нестабильного промежуточного продукта образуется и при пиролизе. Наличие аналогии побудило нас исследовать влияние заместителей на распад силациклобутанов под действием электронного удара. Потенциально такое исследование может быть полезным при выяснении вопросов, касающихся связи структуры моносилациклобутанов со стабильностью образующихся из них кремниевых аналогов олефинов. Объектами исследования были 1-арилзамещенные 1-метил-1-силациклобутаны

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (X=H, *n*-CH₃, *m*-CH₃,
n-Cl, *n*-F, *m*-CF₃, *n*-N(CH₃)₂,
n-(CH₃)₃SiCH₂).

Масс-спектры всех изученных соединений, записанные при энергии ионизации 70 эв, характеризуются в основном тремя интенсивными пиками, соответствующими ионам M⁺, [M-28]⁺ и [M-28-15]⁺, причем пик иона [M-28]⁺

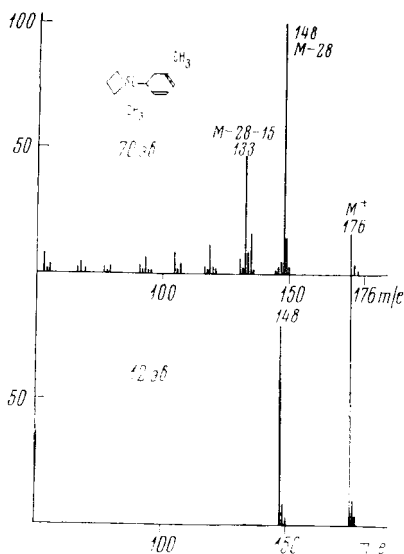
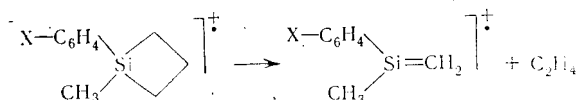


Рис. 1. Масс-спектры 1-(*m*-толил)-1-метил-1-силациклобутана, снятые при 70 и 12 эв

Интенсивности (в процентах от основного пика) характеристических пиков
в масс-спектрах 1-арил-1-метил-1-силапиклобутанов

№№ п.п.	$X-C_6H_4-\text{Si}$ 	Ионизирующее напряжение, в	M+	$[M-28]^+$	$[M-28-15]^+$
1	H	70	16,7	100	41,5
		15	36,4	100	4,5
		12	100	97,0	—
2	<i>n</i> -CH ₃	70	17,5	100	44,5
		15	55,5	100	4,5
		12	100	69,0	—
3	<i>m</i> -CH ₃	70	22,5	100	58,0
		15	51,0	100	8,0
		12	100	63,0	—
4	<i>n</i> -Cl	70	14,6	100	21,5
		15	39,0	100	—
		12	100	61,5	—
5	<i>n</i> -F	70	13,2	100	24,7
		15	29,4	100	—
		12	100	82,0	—
6	<i>m</i> -CF ₃	70	17,5	100	1,0
		15	38,0	100	—
		12	100	77,0	—
7	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N	70	100	100	7,3
		15	100	29,4	—
		12	100	3,1	—
8	<i>n</i> -(CH ₃) ₃ SiCH ₂	70	33,0	100	35,5
		15	96,0	100	2,5
		12	100	20,0	—

всегда является основным в спектре. При снижении ионизирующей энергии до 12 эв в масс-спектрах остается только по два пика, обусловленные ионами M^+ и $[M-28]^+$ (для примера на рис. 1 приведены масс-спектры 1-м-тозил-1-метил-4-силациклобутана, записанные при 70 и 12 эв). В спектрах, полученных при 15 эв, еще заметную интенсивность сохраняют пики ионов $[M-28-15]^+$. Интенсивности указанных ионов приведены в табл. 1. Образование иона $[M-28]^+$, по-видимому, связано с выбросом молекулы этилена в результате разрыва Si-C- и C-C-связей в четырехчленном цикле:



Для определения структурных влияний в масс-спектрометрии довольно широко используют кинетический подход, разработанный в работе (8). Согласно этому подходу, отношение интенсивности пика фрагментного иона к интенсивности пика M^+ -иона, в данном случае $I_{[M-28]}/I_{[M]} = Z = k$, рассматривают как константу скорости образования фрагментного иона. Для ряда масс-спектрометрических процессов с участием замещенных бензолов была установлена хорошая корреляция $\lg(Z_x/Z_0)$ (где Z_x и Z_0 — отношения $I_{\text{фрагмент}}^+/I_{[M]}^+$ для идентичных ионов, образующихся из замещенных и соответственно незамещенных по бензольному ядру соединений) с константами σ или σ^+ заместителей (8, 9)).

В изученном ряду ион $[M-28]^+$ не претерпевает дальнейший распад лишь при 12 эв. Однако для всех использованных ионизирующих энергий

(70, 15 и 12 эв) обнаружена удовлетворительная корреляция $\lg(Z_x/Z_0)$ (где Z — отношения $I_{[M-28]^+}/I_{[M]^+}$) с константами σ и σ^+ заместителей в арильном ядре. Характер корреляции с константами σ^+ при трех значениях энергии ионизации представлен на рис. 2 и выражается уравнениями:

$$\lg(Z_x/Z_0)_{70 \text{ эв}} = 0,402\sigma^+ - 0,019 \quad (r=0,93),$$

$$\lg(Z_x/Z_0)_{15 \text{ эв}} = 0,488\sigma^+ - 0,082 \quad (r=0,95),$$

$$\lg(Z_x/Z_0)_{12 \text{ эв}} = 0,742\sigma^+ - 0,148 \quad (r=0,93).$$

Согласно приведенным уравнениям относительная концентрация ионов $[M-28]^+$, образующихся при распаде молекулярных ионов 1-арил-1-метил-1-силациклобутанов, возрастает с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в арильном ядре.

В работе ⁽¹⁰⁾ было установлено, что при фрагментации фенилзамещенных дисиланов относительная стабильность силиконовых ионов $X-C_6H_4Si^+ \cdot (CH_3)_2$ повышается с возрастанием электронодонорных свойств заместителя X согласно уравнению

$$\lg(Z_I/Z_{II}) = -0,67\sigma^+ + 1,14 \quad (r=0,96).$$

Различие в знаках констант реакционных серий ρ при оценке устойчивости осколочных ионов $[X-C_6H_4Si(CH_3)=CH_2]^+$, образующихся из 1-силациклобутанов, и ионов $[X-C_6H_4Si(CH_3)_2]^+$, однако, не является специфичным для соединений кремния. Аналогичные закономерности были обнаружены и при масс-спектрометрической фрагментации род-

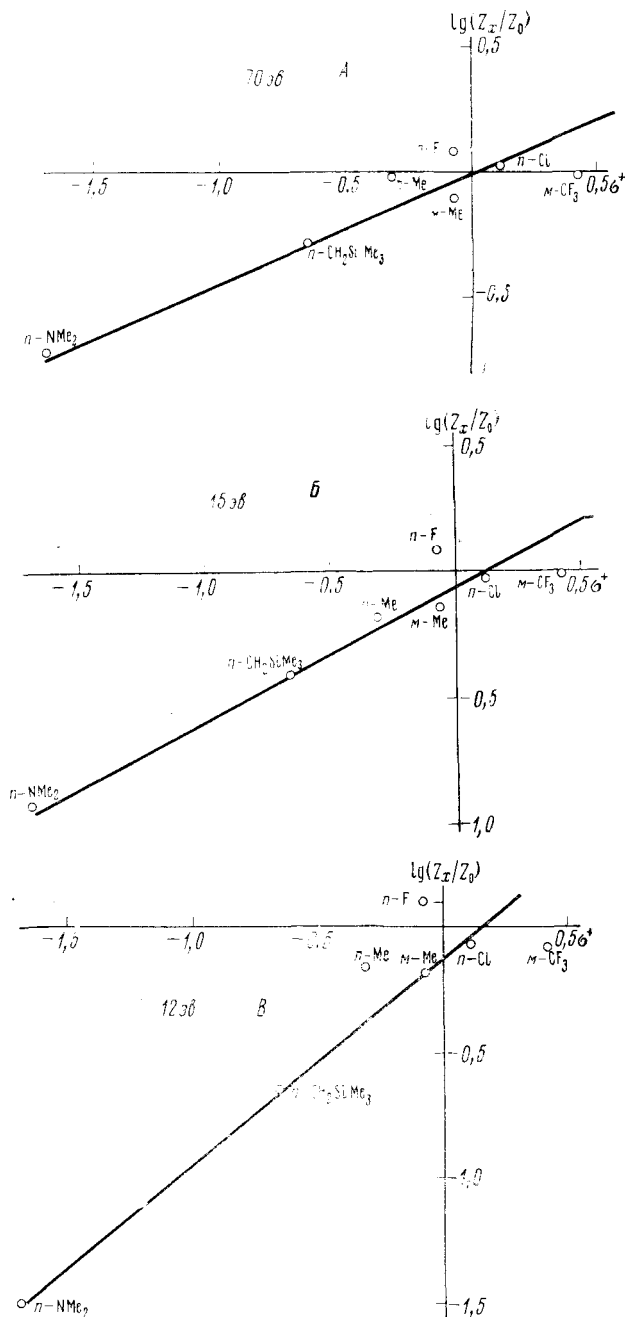
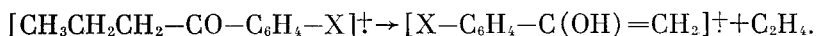


Рис. 2. Корреляции $\lg(Z_x/Z_0)$ с константами σ^+ при 70 эв (А), при 15 эв (В) и при 12 эв (В)
 Например, по данным ⁽¹¹⁾ содержание карбониевых ионов $X-C_6R_4CH_2^+$ (из $X-C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5$), оцениваемое величиной $\lg(I_{[X-C_6H_4CH_2]^+}/I_{[C_6H_5]^+})$, коррелируется с константами σ^+ заместителей X , $\rho = -3,3$. Напротив, более акцепторные заместители X повышают содержание катион-радикалов

$[X-C_6H_4-C(OH)=CH_2]^+$, образующихся при фрагментации молекулярных ионов *n*-бутирофенонов по схеме



Для этого процесса найдена корреляция значений $\lg(Z_0/Z_1)$ с σ -константами заместителей X при положительном знаке коэффициента $\rho=2$ (¹²).

Следует обратить внимание, что абсолютные значения коэффициентов ρ , оценивающих чувствительность соответствующих реакционных серий к электронному влиянию заместителей, отчетливо ниже для соединений кремния по сравнению с их углеродными аналогами. Это наблюдается

как при образовании катион-радикалов $[X-C_6H_4-M=CH_2]^+$, где M=Si (наш случай) или M=C (¹²), так и при образовании ионов $[X-C_6H_4-M]^+$, где M=Si (¹⁰) или M=C (¹¹).

Масс-спектры получены на приборе LKB-2091 при напуске образцов из обогреваемого баллона. Температура баллона напуска 100°, ионизационной камеры 130°, ток эмиссии 25 мка. Повышение температуры ионизационной камеры до 200° существенно не сказывается на точности корреляций. Это позволяет утверждать, что термическое воздействие практически не искажает результаты, получаемые при действии электронного удара.

Синтез изученных соединений проводили по методике (¹³). Константы соединений №№ 1–4, 6, 7 соответствовали литературным данным.

Реактив Гриньяра, полученный из 0,057 г-моля *n*-фторбромбензола и 0,063 г-атома магния в 50 мл абс. эфира при 0–5° прибавляли к раствору 0,057 г-моля 1-хлор-1-метил-1-силациклобутана в 30 мл абс. эфира. Смесь нагревали 6 час., затем разлагали водным раствором NH₄Cl и получали 1-(*n*-фторфенил)-1-метил-1-силациклобутан (соединение № 5), выход 22%, т. кип. 79°/7 мм, n_D^{20} 1,5145, d_4^{25} 1,025. Аналогичным образом получен 1-(*n*-триметилсилилметилфенил)-1-метил-1-силациклобутан (соединение № 8), т. кип. 65°/0,05 мм.

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

Поступило
20 V 1975

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Усп. хим., т. 43, 1317 (1974).
- ² L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res., v. 8, 18 (1975).
- ³ L. E. Gusel'nikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864. ⁴ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, т. 214, 818 (1974). ⁵ P. Boudjouk, L. H. Sommer, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 54. ⁶ В. Ю. Орлов, Усп. хим., т. 42, 1184 (1973).
- ⁷ Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий и др., ЖОХ, т. 36, 96 (1966). ⁸ M. M. Bursey, Org. Mass Spectrom., v. 1, 31 (1968). ⁹ T. W. Bentley, R. A. Johnstone, In: Advances in Physical Organic Chemistry, v. 8, London, 1970, p. 151. ¹⁰ H. Sakurai, M. Kira, T. Sato, J. Organomet. Chem., v. 42, C24 (1972). ¹¹ F. W. McLafferty, M. M. Bursey, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5299 (1968). ¹² F. W. McLafferty, T. Wachs, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5043 (1967). ¹³ Н. В. Ушаков, Канд. дисс., М., 1973.