

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 539.165+546.287



ШИШИГИН ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАРБЕНИЕВЫХ
И СИЛИЛИЕВЫХ ИОНОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $(SiC_6H_7)^+$ И
РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИХ
ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ**

Специальность 02.00.14 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета и в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Синотова Евгения Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Скворцов Николай Константинович

кандидат химических наук Щукин Евгений Владимирович

Ведущая организация:

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 16 июня 2005 года в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41, Большая Химическая Аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9).

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные печатью организации, просим направлять в адрес Диссертационного совета.

Автореферат разослан "18" апреля 2005 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета



М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Карбениевые ионы и их кремниевые аналоги - силилиевые ионы являются реакционными интермедиатами, знание свойств которых служит ключевым звеном в понимании механизмов химических процессов. Несмотря на накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал, посвященный этим реакционноспособным частицам, до сих пор не поставлена точка в вопросе сходства и различия этих катионов, являющихся изоэлектронными аналогами. Открытым остается вопрос, действительно ли эти частицы родственны, и могут ли силилиевые ионы в своем химическом поведении проявлять черты и свойства, характерные для карбениевых ионов - важнейших интермедиатов органической химии, через стадию образования которых проходит более половины всех превращений органических веществ.

Как правило, методами, используемыми для генерирования катионов и исследования их реакций в газовой фазе, являются масс-спектрометрия и спектрометрия ион-циклотронного резонанса. Однако эти методы позволяют генерировать и исследовать ионы лишь в разреженных средах, давая при этом очень скудную информацию о структуре ионов и почти никакой - о нейтральных продуктах, тем более об изомерах.

Использование ядерно-химического метода генерирования карбениевых и силилиевых ионов, разработанного на кафедре радиохимии Санкт-Петербургского государственного университета, в сочетании с радиохимическим методом изучения ион-молекулярного взаимодействия этих катионов с органическими соединениями, снимает ограничения выше упомянутых методов. Одной из особенностей ядерно-химического метода является возможность получения карбениевых и силилиевых ионов с желаемой локализацией заряда (в том числе, не отвечающей наиболее устойчивой структуре иона). В свою очередь, радиохимический метод позволяет в отличие от масс- и ион-циклотронной резонансной спектрометрии регистрировать не только нейтральные продукты реакций, но и их изомерные формы.

Сочетание ядерно-химического метода генерирования катионов и радиохимического метода изучения их поведения позволяет решить интересную и не решаемую другими методами задачу - проследить за возможностью взаимопревращения карбениевого и силилиевого ионов.

Цель работы. Разработка ядерно-химического метода генерирования силилфенильных ($\text{H}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4^+$) и фенилсилильных катионов ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}_2\text{Si}^+$), и исследование возможности миграции положительного заряда (катионного центра) в этих ионах на примере их взаимодействия с нуклеофильными соединениями (бензол и метил-*трет*-бутиловый эфир).

Работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре радиохимии Химического факультета СПбГУ, поддержана грантами Министерства образования и науки Российской Федерации (№№ АОЗ-2.11-218 и А04-2.11-159).

Научная новизна:

- впервые разработан ядерно-химический метод генерирования силлifenильных и фенилсилонильных катионов;
- впервые радиохимическим методом изучено газофазное взаимодействие названных катионов с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром. Предложены возможные схемы механизмов реакций;
- на примере взаимодействия силлifenильного катиона с изученными нуклеофильными соединениями показана возможность миграции положительного заряда с атома углерода на атом кремния, т.е. трансформация карбениевого иона в силлиевый;
- на примере взаимодействия фенилсилонильного катиона с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром показано отсутствие миграции положительного заряда с атома кремния на атом углерода, т.е. отсутствие превращения силлииевого иона в карбениевый.

Практическое значение. Полученные результаты, прежде всего, вносят вклад в фундаментальную химию органических соединений кремния, поскольку впервые показана возможность трансформации кремнийсодержащего карбениевого иона в силлиевый, что позволяет судить о большей устойчивости последнего.

Кроме того, результаты исследований также являются вкладом в развитие теории процессов электрофильного замещения, что позволит в дальнейшем совершенствовать методы синтеза кремнийорганических соединений.

Разработанные методы синтеза меченого фенилсилана (с различной локализацией атомов трития в молекуле) могут быть положены в основу синтеза меченых кремнийорганических соединений.

Ион-молекулярные реакции свободных силлifenильных и фенилсилонильных ионов с изученными соединениями также могут быть основой одностадийных синтезов тритийсодержащих арил- и алкоксизамещенных силанов без носителя. Роль же меченых соединений в изучении механизмов химических и биологических процессов общеизвестна.

Основные положения, выносимые на защиту:

- процессы Р-распада атома трития в составе фенилсилана, меченого тритием в *орто*- и *пара*- положения бензольного кольца, приводят к образованию силлifenильных катионов;
- процессы р-распада атома трития в составе фенилсилана, меченого тритием по связи кремний-водород, ведут к образованию фенилсилонильных ионов;
- при взаимодействии силлifenильного катиона с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром наблюдается миграция положительного заряда с атома углерода на атом кремния, т.е. трансформация карбениевого иона в силлиевый;
- взаимодействие фенилсилонильного иона с этими же субстратами не приводит к миграции заряда с атома кремния на атом углерода.

Апробация работы и публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 работ, из них 3 статьи и 3 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (148), содержит 15 таблиц и 17 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении показана важность проблемы получения карбениевых и силилиевых ионов и изучения возможности их взаимопревращений. В качестве одного из путей решения этой проблемы предложено использование ядерно-химического метода генерирования этих ионов и радиохимического метода изучения их взаимопревращений. Приведена краткая характеристика ядерно-химического метода, обсуждены его основные особенности и преимущества по сравнению с методами масс-спектрометрии и ион-циклотронной спектрометрии. Сформулированы основные цели и задачи данной работы, научная новизна и практическое применение. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре приведена краткая характеристика карбениевых ионов, в том числе кремнийсодержащих.

Приведен анализ современного состояния проблемы силилиевых ионов.

Рассмотрены ион-молекулярные реакции карбениевых и силилиевых ионов с представителями различных классов органических соединений.

Рассмотрены последствия Р-распада трития в атомных и молекулярных системах, а также различные аспекты ядерно-химического метода генерирования катионов и радиохимического метода изучения ион-молекулярных реакций.

3. Экспериментальная часть

Основными экспериментальными задачами данной работы были следующие:

- разработка ядерно-химического метода генерирования силлилфенильных ($\text{H}_3\text{SiC}_6^+\text{H}_4$) и фенилсилильных ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+\text{H}_2$) катионов;
- радиохимическое изучение возможности миграции положительного заряда с атома углерода на атом кремния (или наоборот) на примере ион-молекулярных реакций указанных катионов с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром.

Ввиду низкой скорости Р-распада трития (период полураспада 12.28 лет) количество возникающих ионов, и следовательно, продуктов их реакций чрезвычайно мало (10^9 - 10^{10} г). Наиболее подходящим методом изучения таких реакций является радиохимический, в основе которого лежит детектирование продуктов по радиоактивности. Это требует наличия в соединении - источнике катионов, по крайней мере, двух атомов трития. Распад одного из них приводит

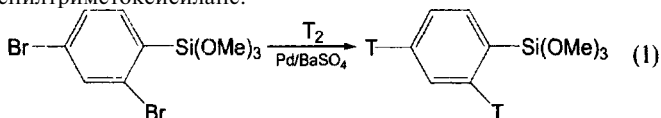
к образованию иона, а наличие второго атома трития делает возможным детектирование продуктов их реакции по радиоактивности. Поэтому одной из главных и трудоемких задач данной работы являлась разработка методов получения многократно тритированных соединений, используемых в качестве источников катионов.

Таким образом, для решения поставленных задач было необходимо:

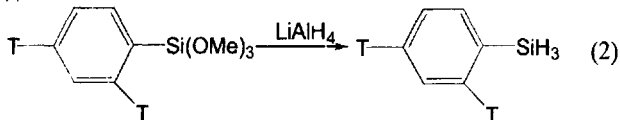
- разработать методику микросинтеза 2,4-дитритийфенилсилана;
- синтезировать 2,4-дитритийфенилсилан - источник силилфенильных катионов;
- разработать методику микросинтеза фенилсилана, меченного тритием по связи кремний-водород;
- синтезировать фенилсилан, меченный тритием по связи кремний-водород, источник фенилсилильных катионов;
- подготовить субстраты и синтезировать вещества-свидетели предполагаемые продукты ион-молекулярных реакций силилфенильных и фенилсилильных катионов с субстратами;
- приготовить реакционные смеси для изучения ион-молекулярных реакций силилфенильных и фенилсилильных ионов в газовой фазе;
- разработать условия радиохроматографического анализа продуктов ион-молекулярных реакций;
- провести радиохроматографический анализ продуктов ион-молекулярных реакций и обработать результаты анализа.

Следует отметить, что синтез многократно меченых соединений требует использования препаратов с высоким содержанием трития. Этому требованию отвечает только молекулярный тритий, изотопная чистота которого 98%. Поэтому все синтезы проводили исходя из этого препарата.

В основу синтеза меченного тритием в бензольное кольцо фенилсилана была положена реакция каталитической замены атома галогена тритием в 2,4-дибромфенилтриметоксисилане:



с последующей заменой метоксигруппы на атом водорода с помощью алюмогидрида лития:

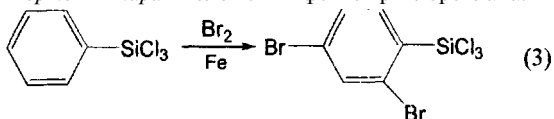


Использование в качестве исходного материала вместо 2,4-дибромфенилсилана его триметоксипроизводного обусловлено необходимостью

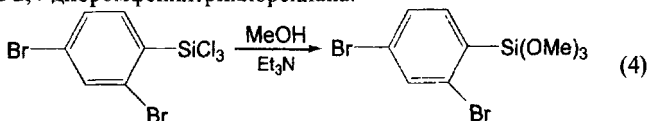
Вероятность одновременного распада двух атомов трития пренебрежимо мала и определяется квадратом постоянной распада трития.

создать условия, при которых исключается возможность изотопного обмена между атомами водорода в связи Si-H и трития в молекуле T₂.

Исходный 2,4-дибромфенилтриметоксисилан получали в две стадии: бромирование в *орто*- и *пара*- положения фенилтрихлорсилана:



метанолиз 2,4-дибромфенилтрихлорсилана:



Отработка микросинтезов 2,4-дифитийфенилтриметоксисилана (1) и 2,4-дитритийфенилсилана (2) осуществлялась с использованием газообразного водорода (протия). Идентификацию и контроль за чистотой продукта осуществляли методами газовой хроматографии и ЯМР.

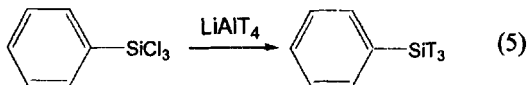
Разработанная методика позволила получить 2,3-дитритийфенилсилан с выходом 20 % (в расчете на газообразный тритий). Установленные характеристики препарата приведены в таблице 1.

Таблица 1.

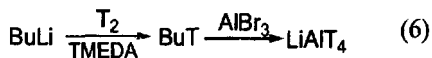
Параметры фенилсилана меченного тритием в бензольное кольцо

Абсолютная активность	0.191±0.015 Ку
Концентрация	38 ± 3 ммоль/см ³
Удельная активность	50 Ку/ммоль
Объем раствора	0.1 см ³ **
Кратность метки	1.82 ± 0.14

Синтез многократно третированного по связи кремний-водород фенилсилана вели по реакции:



Необходимый для этого синтеза алюмогритид лития получали по следующей схеме:



Отработку микросинтеза фенилсилана осуществляли с использованием протия. Идентификацию и контроль чистоты продукта осуществлялся методом газовой хроматографии и ЯМР.

Выход меченного тритием фенилсилана составил около 10 % (в расчете на газообразный тритий). Такой выход конечного продукта в трехстадийном

* Погрешностью взятого объема можно считать погрешность автоматического дозатора, которая равна =0,5%

микросинтезе многократного меченого соединения является вполне удовлетворительным. Установленные характеристики препарата приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры фенилсилана меченого тритием по связи кремний-водород

Абсолютная активность	0.432±0,034 Ки
Концентрация	54 ± 3 ммоль/см ³
Удельная активность	80 Ки/ммоль
Объем раствора	0.1 см ³
Кратность метки	2.77 ± 0.21

В рамках этой работы были изучены ион-молекулярные реакции силилфенильных и фенилсилонильных катионов с органическими субстратами, в качестве которых были выбраны метил-*трет*-бутиловый эфир и бензол. Эти соединения являются типичными π - и p - электронодонорными и исходя из литературных данных могут дать предсказуемый спектр продуктов.

Для изучения ион-молекулярных реакции силилфенилиевых и фенилсилонильевых ионов были приготовлены следующие реакционные смеси: фенилсилан ($C_6T_2H_3SiH_3$) - бензол, фенилсилан ($C_6T_2H_3SiH_3$) - метил-*трет*-бутиловый эфир, фенилсилан ($C_6H_5SiT_3$) - бензол, фенилсилан ($C_6H_5SiT_3$) - метил-*трет*-бутиловый эфир.

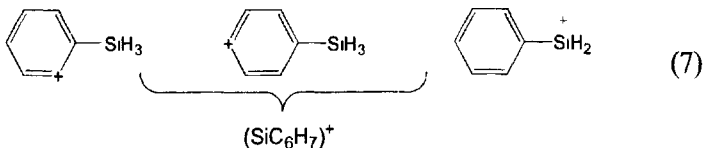
Для накопления продуктов ион-молекулярного взаимодействия катионов с органическими субстратами реакционные смеси выдерживали при комнатной температуре в отсутствие света в течении 2-4 месяцев.

Для разработки условий радиогазохроматографического анализа продуктов ион-молекулярных реакций были синтезированы следующие вещества свидетели: $(C_6H_5)_2SiH_2$, *o*- $C_6H_5C_6H_4SiH_3$, *n*- $C_6H_5C_6H_4SiH_3$, $CH_3OSiH_2C_6H_5$, *o*- $CH_3OC_6H_4SiH_3$, *n*- $CH_3OC_6H_4SiH_3$.

Анализ осуществляли методом газовой радиохроматографии. Идентификацию продуктов проводили путем сравнения времен удерживания продуктов с временами удерживания соответствующих веществ-свидетелей в идентичных хроматографических условиях. Относительные выходы вычисляли как отношение площади пика продукта к сумме площадей пиков всех продуктов.

4. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось ранее, целью данного исследования явилось изучение возможности миграции положительного заряда в ионе с брутто формулой $(SiC_6H_7)^+$, иными словами изучение относительной устойчивости изомеров этого катиона. Эта общая формула в нашем случае отвечает трем изомерам:

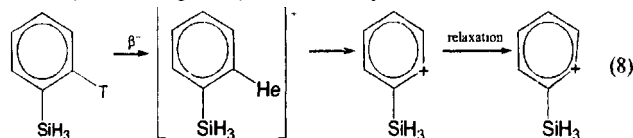


Изучение процессов миграции катионной о центра проводили на примере их газофазного ион-молекулярного взаимодействия с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром.

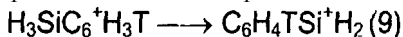
Бензол является классическим представителем нуклеофильных π -электронодонорных соединений и поэтому катше исследование началось с изучения ион-молекулярного взаимодействия катионов $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2^+$ именно с этим субстратом.

4.1. Ион-молекулярное взаимодействие силилфенильных катионов с бензолом

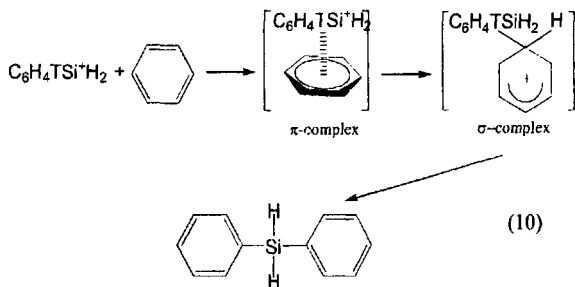
Проведенные методом V3LYP-6-31G** квантово-химические расчеты показали, что барьер изомеризации силилфенильного катиона $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$ в фенилсилилиевый ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2^+$ имеет высоту лишь 8.9 ккал/моль, при том, что фенилсилилиевый ион на 43.6 ккал/моль стабильнее своего изомера с локализацией положительного заряда на углероде бензольного кольца. Оценка дополнительной энергии, которая может возникать при релаксации геометрии бензольного кольца при образовании катиона ядерно-химическим методом (8), дает величину 34.5 ккал/моль, что значительно превосходит барьер изомеризации и, таким образом, делает ее осуществимой.



Действительно, радиохроматографический анализ продуктов взаимодействия силилфенильного катиона $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{T}^+$ с бензолом показал образование дифенилсилана, который может возникать только при взаимодействии с бензолом силилиевго иона. Этот факт свидетельствует о трансформации силифенильного катиона в фенилсилилиевый ион $\text{C}_6\text{H}_4\text{TSi}^+\text{H}_2$.



Механизм образования дифенилсилана можно представить с помощью схемы :

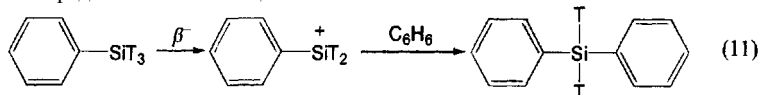


Таким образом, факт обнаружения дифенилсилана, который может образовываться только в результате взаимодействия фенилсилилиевго иона с

бензолом, свидетельствует о миграции катионного центра с атома углерода на атом кремния, другими словами о превращении карбениевого иона в силилиевый.

4.2. Ион-молекулярное взаимодействие фенилсилильных катионов с бензолом

Взаимодействие с бензолом фенилсилилиевого иона, генерируемого из фенилсилана, меченного тритием по Si-H связи, привело к образованию единственного продукта - дифенилсилана, механизм образования которого можно представить с помощью схемы:



Продуктов, отвечающих взаимодействию с бензолом ионов $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$, с локализацией заряда на атоме углерода, обнаружено не было, что позволяет заключить об отсутствии миграции катионного центра с атома кремния на бензольное кольцо, т.е. превращение силилиевого иона в карбениевый не происходит.

Результаты теоретического и экспериментального изучения ион-молекулярного взаимодействия указанных катионов с бензолом свидетельствуют о перемещении катионного центра только с атома углерода на кремний, что говорит о большей устойчивости фенилсилилиевого иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2^+$ по сравнению с его изомером с локализацией заряда на атоме углерода $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$.

Другим представителем нуклеофильных соединений является метил-*трет*-бутиловый эфир, атом кислорода которого имеет неподеленную пару электронов.

Были изучены газофазные ион-молекулярные реакции с указанным эфиром силилазамещенных фенил-катионов с локализацией заряда в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_3\text{T}^+$, а также изомерного им фенилазамещенного силилиевого иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiT}_2^+$.

4.3. Ион-молекулярное взаимодействие силлфенильных катионов с метил-*трет*-бутиловым эфиром

Результаты радиохроматографического анализа наблюдаемых продуктов реакций представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Относительные выходы продуктов реакции $\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_3\text{T} + \text{CH}_3\text{O-t-C}_4\text{H}_9$

Меченный тритием продукт	Относительный выход. %
<i>орто</i> -метоксифенилсилан	20+3
<i>пара</i> -метоксифенилсилан	44+5
фенилметоксисилан	36+4

Для объяснения наблюдаемых результатов было проведено теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) катиона с брутто формулой SiC_6H_7^+ . На рисунке 1 представлен профиль поверхности потенциальной энергии (ккал/моль) иона SiC_6H_7^+ рассчитанный методом ВЗLYP (базис 6-31G*).

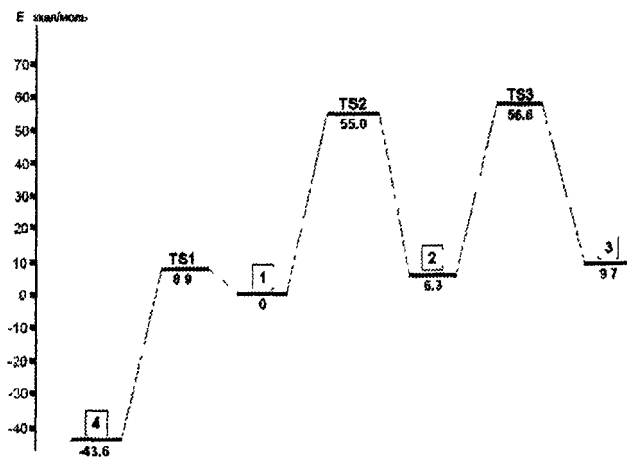


Рис. 1. Профиль поверхности потенциальной энергии SiC_6H_7^+ рассчитанный методом ВЗLYP/6-31G*.

Замещение одного из атомов водорода фенольного катиона на силильную группу может привести к трем изомерам силилфенольного катиона ($\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$), отличающимися друг от друга ориентацией силильного заместителя по отношению к атому углерода с положительным зарядом (1,2,3 ; рисунок 2).

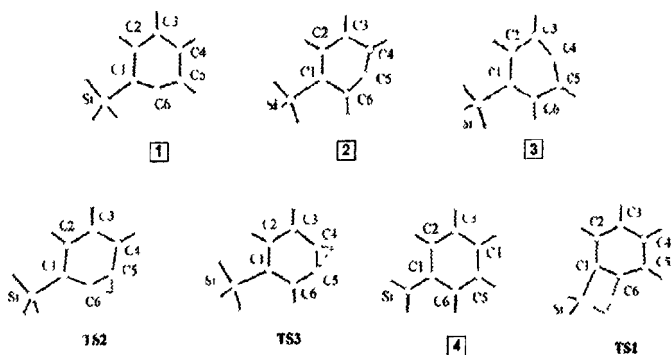


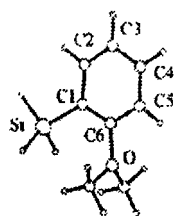
Рис. 2. Равновесные структуры стационарных точек ППЭ иона SiC_6H_7^+ , рассчитанные методом ВЗLYP (базис 6-31G*).

Как видно из рисунка 1 наиболее стабильным среди этих изомеров является *орто*-изомер [1]. *Мета*-силилфенильный катион [2]) на 6.3 ккал/моль, а *пара*- [3] на 9.7 ккал/моль выше по энергии, чем *орто*-изомер. Активационный барьер превращения *пара*- изомера в *мета*- путем 1,2 гидридного сдвига (TS3) составляет 56.6 ккал/моль, а *мета*- в *орто*- (TS2) - 55.0 ккал/моль.

Фенилсилилиевый ион $C_6H_5SiH_2^+$ (локализация положительного заряда на кремнии) [4] лежит на ППЭ на 43.6 ккал/моль ниже своего наиболее стабильного изомера с локализацией заряда на бензольном кольце.

Следует отметить что, в отличие от карбениевого иона с брутто-формулой $C_7H_7^+$, где наиболее стабильным изомером является тропиловый ион, в системе $SiC_6H_7^+$ силатропилиевый ион лежит по литературным данным на 11.4 ккал/моль выше фенилсилилиевого. Таким образом, фенилсилилиевый ион $C_6H_5SiH_2^+$ соответствует глобальному минимуму в системе $SiC_6H_7^+$. Активационный барьер (TS1) изомеризации силилфенильного катиона, с локализацией заряда в *орто*-положении бензольного кольца [1], в фенилсилилиевый [4] составляет лишь 8.9 ккал/моль.

Напомним, что энергия релаксации силилфенильного катиона, генерируемого ядерно-химическим методом (8), дает значение 34.5 ккал/моль. Последнее позволяет предположить, что *орто*-силилфенильный катион $o\text{-}H_2SiC_6H_4^+$ будет легко трансформироваться в фенилсилилиевый ион $C_6H_5SiH_2^+$.



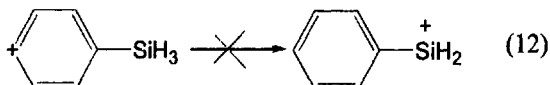
В тоже время этой энергии недостаточно для преодоления барьеров TS2 и TS3, соответствующих миграции положительного заряда по кольцу. При этом следует иметь ввиду, что для превращения *пара*-силилфенильного катиона [3] в фенилсилилиевый [4] должна произойти миграция положительного заряда из *пара*- положения в *мета*- и затем из *мета*- в *орто*-положение бензольного кольца, что требует преодоления обоих барьеров TS2 и TS3.

Рис. 3. Оксониевый комплекс.

Выигрыш же в энергии при превращении *пара*- изомера в *мета*- очень незначительный. Дополнительную энергию силилфенильный катион может приобрести при образовании промежуточного оксониевого комплекса (рис. 3).

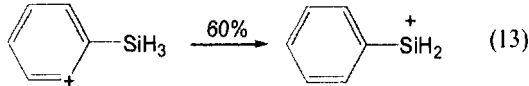
Энергия конденсации катиона $H_3SiC_6H_4^+$ с молекулой диметилового эфира, взятого в качестве модельного соединения, полученная тем же методом, составляет - 52.7 ккал/моль. Однако суммарной энергии системы и в этом случае будет недостаточно для преодоления барьеров TS2 и TS3.

Таким образом, теоретические предпосылки позволяют заключить, что миграция заряда по кольцу маловероятна, и только *орто*- силилфенильный катион [1] может трансформироваться в силилиевый ион.



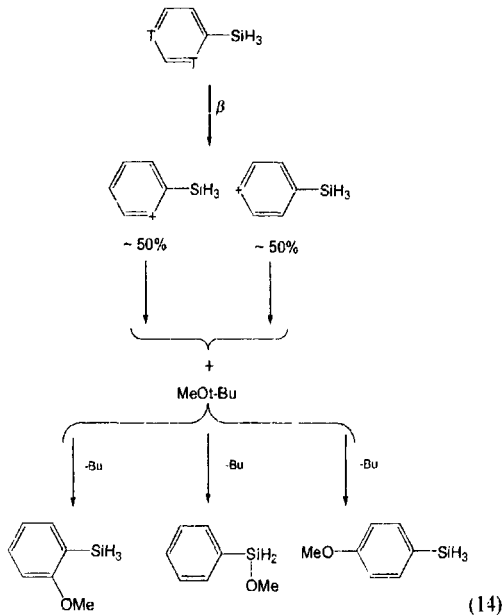
Действительно, из полученных результатов (см. таблицу 3) видно, что продукт взаимодействия *пара*-силлфенильного катиона (*пара*-метоксифенилсилан) образуется с выходом 44%. Учитывая, что *пара*- и *орто*-силлфенильные катионы образуются с равной вероятностью (по ~50% каждого), выход в пределах погрешности эксперимента, близкий к 50%, свидетельствует о том, что возникающий в результате β -распада третичный катион с локализацией заряда в *пара*-положении, не изомеризуясь, вступает в реакцию с эфиром (14).

Напротив, наличие среди продуктов реакции в этой системе фенилметоксисилана - типичного продукта фенилсиллильного катиона, свидетельствует о трансформации *орто*-силлфенильных катионов [1] в фенилсиллильные [4]. Из приведенных в таблице 3 данных можно рассчитать, что в реакцию с эфиром вступило лишь ~40 % *орто*-силлфенильных катионов, а ~60 % из них изомеризовалось в фенилсиллильные ионы.



Таким образом соотношение констант скоростей изомеризации и ион-молекулярного взаимодействия иона $o\text{-H}_3\text{SiC}_6\text{H}_4^+$ ($K_{\text{изом}} / K_{\text{имп}}$) составляет приблизительно 1.5.

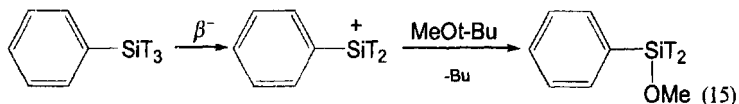
Итак, взаимодействие силлфенильного катиона $\text{SiH}_3\text{C}_6\text{H}_4^+$ с метил-*т*-бутиловым эфиром можно представить с помощью реакционной схемы (14).



4.4. Ион-молекулярное взаимодействие фенилсилильных катионов с метил-*трет*-бутиловым эфиром

Взаимодействие фенилсилильного катиона $C_6H_5SiH_2^+$ с метил-*трет*-бутиловым эфиром приводит к образованию единственного продукта - фенилметоксисилана.

Можно предложить схему реакции образования фенилметоксисилана:



Трансформация фенилсилилиевого иона в карбениевый не происходит, о чем свидетельствует отсутствие продуктов взаимодействия силлифенильного катиона с этим субстратом.

Таким образом, полученные результаты, как экспериментальные, так и теоретические, свидетельствуют о большей термодинамической стабильности фенилсилилиевого иона, по сравнению с его изомерами с локализацией заряда на углеродных атомах бензольного кольца. Наличие высоких активационных барьеров миграции катионного центра по бензольному кольцу делает возможным превращение в силилиевый ион лишь *орто*-изомера.

5. Выводы

1. Впервые на примере силлифенильных катионов разработан ядерно-химический метод генерирования свободных силликарбениевых ионов в газовой фазе. В основе метода лежат процессы β^- -распада атома трития в составе 2,4-дитритийфенилсилана и последующие химические превращения.
2. На примере фенилсилилиевых ионов разработан ядерно-химический метод генерирования свободных фенилзамещенных силилиевых ионов в газовой фазе, основанный на процессах β^- -распада атома трития в составе фенилсилана, меченного тритием по связи Si-H, и последующих химических превращениях.
3. Впервые на примере газофазного взаимодействия силлифенильного катиона с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром показана возможность миграции катионного центра с атома углерода на атом кремния.
4. Показано отсутствие превращения фенилсилильного катиона в силлифенильный, в газофазных реакциях этого катиона с бензолом и метил-*трет*-бутиловым эфиром.

5. Разработаны методики, позволившие получить многократно меченый фенилсилан, с различной локализацией атомов трития в молекуле.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. ЕА Шишигин, ВВ Аврорин, ТА Кочина ПН Сиютова "Синтез дважды меченного тритием в бензотьюное кольцо фенилсилана"// ЖОХ 2004 Т 74 Вып 6 С 1053
2. ЕА Шишигин, ВВ Аврорин, ТА Кочина, ЕН Сиютова "Синтез меченного тритием по связи Si - Н фенилсилана"//ЖОХ 2005 Т 75 Вып 1 С 165
3. ЕА Шишигин, ВВ Аврорин, ТА Кочина, ЕН Сиютова "Использование трития для решения проблемы генерирования и изучения свойств кремнийсодержащих интермедиа гов" Вестн С -Петерб ун-ТА 2005 Серия 4 Вып ' С 45
4. ЕА Шишигин "Новый подход к изучению \стойчивости карбениевых и силилиевых ионов" // X международная конференция студентов и аспирантов по ф\ндаментальным наукам "Ломоносов - 2003" Тезисы докладов Москва 2003
5. ЕА Шишигин "Взаимопревращения силилиевых и силилкарбениевых ионов Радиохимический подход" // Третья Всероссийская молодежная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики Тезисы докладов Нижний Новгород 2004
6. ЕА Шишигин "Миграция катионного центра с углерода на кремний в ионе $C_6H_4^+SiH_3$ " // Труды III научной (юбилейная) сессии УНЦХ СПбГУ НИИ Химии СПбГУ Санкт-Петербург 2004

Автор благодарит к.х.н. Аврорина Виктора Валентиновича за участие в постановке экспериментальной части работы и полезное обсуждение

Подписано в печать *26.04.* 2005 г Формат бумаги 60X84 1/16 Бумага офсетная
Печать ризографическая Объем 1 усл п л Тираж 100 эк 5 Заказ 3567
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр, 26

02.00

19 MAY 2005