

УДК 541.28+543.53+547.245

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СИЛИЦИНИЕВЫХ ИОНОВ

Нефедов В. Д., Кочина Т. А., Синотова Е. Н.

Рассмотрено современное состояние проблемы существования и химического поведения силициниевых ионов в газовой и конденсированных фазах. Изложены основы нового (ядерно-химического) метода генерирования свободных силициниевых ионов, его особенности и преимущества. Библиография — 144 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	794
II. Силициниевые ионы в конденсированных фазах	795
III. Силициниевые ионы в газовой фазе	800
IV. Ядерно-химический метод генерирования силициниевых ионов и исследование их реакций	808

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о возможности существования, свойствах, реакционной способности и роли в соответствующих химических процессах кремниевых, германиевых и других аналогов карбениевых ионов составляет одну из интересных проблем современной химии. Наиболее актуальной является проблема получения и исследования свойств кремниевых аналогов таких ионов.

Кремний менее электроотрицателен, чем углерод (их электроотрицательности равны 1,8 и 2,6 соответственно [1]), поэтому можно было бы ожидать, что силициниевые ионы будут образовываться по крайней мере так же легко, как и карбениевые; и это действительно имеет место в газовой фазе [1, 2]. Результаты масс-спектрометрических работ указывают на энергетическую предпочтительность образования силициниевых ионов по сравнению с карбениевыми [2—4]. Однако многие попытки получить силициниевые ионы в растворе потерпели неудачу [5—7].

Прежде чем перейти к рассмотрению различных аспектов проблемы силициниевых ионов необходимо отметить, что кроме большого сходства в химическом поведении соединений кремния и углерода, существуют и различия, которые, в первую очередь, объясняются наличием у атома кремния вакантных d -орбиталей. Результаты многочисленных исследований показали, что кремний в своем химическом поведении имеет тенденцию к расширению координации (переход от sp^3 -состояния к sp^3d -или sp^3d^2 -состояниям), а не к ее сокращению, как это имеет место в случае углерода (переход от sp^3 - к sp^2 - и sp -состояниям).

Долгое время считали, что кремний в отличие от углерода не способен образовывать кратные $p_\pi-p_\pi$ -связи. Однако начиная с 1967 г. [8—10] начали появляться работы, в которых сообщалось об обнаружении нестабильных соединений кремния со связями $Si=Si$. В 1981—82 гг. были получены первые стабильные соединения со связями $Si=C$ и $Si=Si$ [11—13]. Кроме того, для соединений кремния существует $p_\pi-d_\pi$ -связь, не известная для углерода [14, 15]. Она возникает в результате смещения π -электронов соседнего атома X (где X — галоген, арил, кислород, азот и т. п.) на вакантные d -орбитали кремния. Благодаря такому $p_\pi-d_\pi$ -связыванию связь $Si-X$ имеет частично двойной характер. Доказательствами $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия обычно считают уменьшение длины связи $Si-X$ по сравнению с вычисленной из ковалентных

радиусов, расширение валентного угла более обычного тетраэдрического, понижение электронодонорной способности атома X при образовании водородной связи и др. [15].

При рассмотрении проблемы силициниевых ионов следует различать два аспекта. Первый касается возможности существования силициниевых ионов в кристаллах и растворах как самостоятельных частиц. Второй аспект включает в себя возможность возникновения и существования этих ионов как промежуточных частиц. В этих двух основных направлениях и будет проводиться ниже рассмотрение проблемы силициниевых ионов.

II. СИЛИЦИНИЕВЫЕ ИОНЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

1. Силициниевые ионы как самостоятельные образования в растворах и кристаллах

При попытках доказательства существования силициниевых ионов прежде всего рассматривались такие кремнийорганические соединения, которые по аналогии с соединениями углерода должны были бы образовывать в подходящих условиях соответствующие ионы.

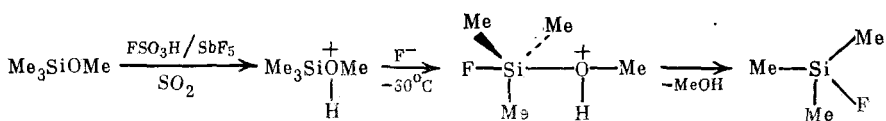
Многие исследователи пытались показать возможность существования силициниевского иона Ph_3Si^+ , аналогичного устойчивому иону Ph_3C^+ . Однако с помощью кондуктометрического метода было показано отсутствие какой-либо заметной ионизации Ph_3SiCl в пиридине, в смеси нитробензола с AlBr_3 или жидком сернистом ангидриде, хотя хорошо известно, что все эти растворители вызывают ионизацию Ph_3CCl [16]:



Другая попытка состояла в изучении свойств кремниевого аналога *трис*(*n*-диметиламинофенил)хлорметана, являющегося ионным соединением. Было установлено с помощью ряда методов (кондуктометрия, ИК- и УФ-спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей), что $\left[\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\right]_3-\text{SiCl}$ является ковалентным соединением [17, 18].

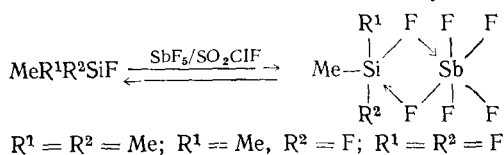
Ряд работ был направлен на получение и изучение свойств кремниевых перхлоратов [19, 20]. В результате исследований было показано, что кремниевые перхлораты R_3SiClO_4 (где $\text{R}=\text{Me}$, Et , *n*- Pr , *n*- $\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4$, Ph) обладают ковалентной структурой, в отличие от интенсивно окрашенных триарилметилперхлоратов.

Авторы работ [21, 22] пытались получить классические силициниевые ионы в среде суперкислот, обладающих экстремально низкой нуклеофильностью $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$. В этой среде вторичные и третичные карбениевые ионы стабильны и генерируются из различных классов органических соединений. Поведение алкоксисиланов и силоксанов в указанной выше среде изучалось при низкой температуре с помощью ЯМР-спектроскопии; показано, что происходит протонирование кислородного атома, за которым следует реакция замещения, ведущая к фторсилану. Ионы R_3Si^+ при этом не наблюдались. Образование фторсиланов можно объяснить возникновением пентавалентного промежуточного соединения:

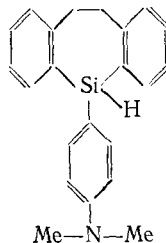


Изучено также [23] поведение фторсиланов Me_3SiF в среде $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$, позволяющей наблюдать стабильные карбениевые ионы. Однако и в этом случае силициниевые ионы R_3Si^+ как самостоятельные частицы не были обнаружены. Авторы высказали предположение о воз-

возможности образования сложного комплекса следующей структуры [23]:

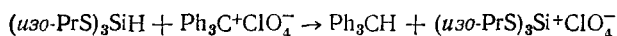


Авторы работ [24, 25] сообщили о получении силициниевых ионов, исходя из синтезированного ими соединения



путем отрыва от него гидрид-иона. Однако позднее эти результаты были опровергнуты [26, 27].

Причиной неудач рассмотренных исследований, по-видимому, является то, что авторы исходили из предположения о полной аналогии свойств углерода и кремния, что не всегда справедливо. Известно, например, что карбениевые ионы легко стабилизируются за счет резонансного $2p-2p$ -перехода между карбениевым атомом и связанными с ним атомами лигандов. Однако подобное взаимодействие в силициниевых ионах, в которых атом кремния связан с элементами II периода (резонансный $2p-3p$ -переход) оказывается значительно слабее [28]. Как показали расчеты, более эффективная стабилизация может быть достигнута за счет резонансного $3p-3p$ -взаимодействия в структурах типа $(\text{RX})_3\text{Si}^+$ или $(\text{R}_2\text{X})_3\text{Si}^+$, где $\text{X}=\text{S}, \text{P}$ — элементы III периода [29, 30]. Экспериментальное подтверждение этих идей было дано в работе [31]. Авторы этой работы пытались получить замещенные силициниевые ионы путем отрыва гидрид-иона от *трис*(2-пропилтио)силана по схеме:



Проведенные исследования (кондуктометрия, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия) привели к результатам, которые согласуются с предположением об образовании в данной реакции силициниевых ионов.

Совокупность рассмотренных работ, включая последнюю, свидетельствует об отсутствии окончательного решения вопроса о возможности существования силициниевых ионов как самостоятельных образований и о необходимости его дальнейшего изучения.

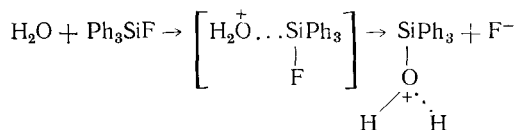
2. Силициниевые ионы как промежуточные частицы в реакциях кремнийорганических соединений

Кроме существования силициниевых ионов как самостоятельных частиц часто предполагалось их участие в качестве промежуточных продуктов реакции.

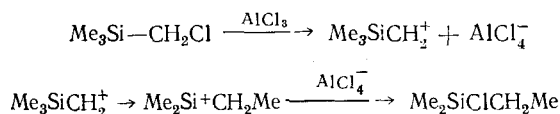
Одним из первых экспериментов, направленных на доказательство возможности образования силициниевых ионов в качестве промежуточных продуктов реакции, было кинетическое изучение реакции сольволиза трифенилфторсилана [32]. Авторы этой работы наблюдали сильную зависимость скорости реакции от нуклеофильности среды. Так, Ph_3SiF реагирует в 10 раз быстрее в присутствии иона OH^- , чем в нейтральной среде (ацетон — вода), тогда как скорость гидролиза Ph_3SiF — углеродного аналога данного соединения, не зависит от pH среды. Кроме того, *n*-метильные заместители, введенные в трифенилфторсилан, уменьшают скорость реакции в пять раз, тогда как при введении их в трифенил-

фторметан скорость реакции увеличивается. Это говорит о том, что в переходном состоянии на атоме кремния не образуется положительный заряд.

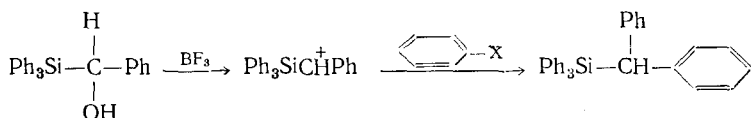
Учитывая сказанное выше, авторы [32] предложили механизм, включающий образование промежуточного пентаковалентного кремниевго комплекса по схеме:



С точки зрения возможности образования силициниевых ионов в качестве промежуточных частиц большой интерес представляют собой перегруппировки α -функциональных кремнийорганических соединений под действием кислот Льюиса [33—35]. Одним из предполагаемых механизмов был механизм Вагнера — Мейервейна:

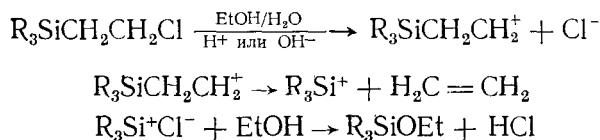


Образование стабильных кремнийсодержащих карбениевых ионов было действительно доказано для этих реакций и прямым наблюдением, и с помощью реакции Фриделя — Крафта [34]:

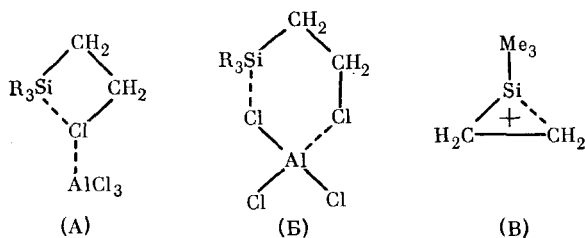


Силициниевые же ионы никогда не наблюдались в этих системах.

Изучен гидролиз β -галогеналкилсиланов [36]. Для реакции был предложен ионный механизм:



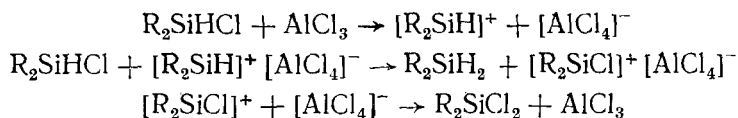
Однако и в этом случае образование силициниевых ионов не было подтверждено. Ионный механизм был подвергнут критике [37, 38]. Другие объяснения образования наблюдаемых продуктов исходили из предположения о протекании реакции по механизму, включающему возникновение комплексов, включающих четырех- (А) или шестизвенные (В) циклы [33] или через стадию образования неклассического карбениевого иона (В) [38]:



Образование последнего подтверждается тем, что реакционная способность β -функциональных соединений намного выше, чем можно было бы ожидать вследствие индуктивного эффекта Me_3SiCH_2 -группы [39]. Это означает, что расщепление связи $\text{C}-\text{X}$ происходит под влиянием именно R_3Si -группы, что согласуется со структурой неклассического карбениевого иона [38]. Несмотря на это, нельзя исключить возможности

протекания рассмотренных выше перегруппировок по механизму, включающему образование силициниевых ионов, поскольку в газовой фазе такие ионы наблюдались при подобной перегруппировке [40].

Ионный механизм предполагался и для реакции диспропорционирования галогенсиланов под действием кислот Льюиса [41—43]:

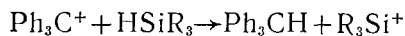


Однако и в этом случае не было приведено никаких доказательств в пользу предложенных схем.

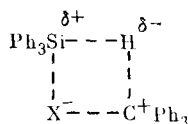
Особый интерес при рассмотрении вопроса о возможности возникновения силициниевых ионов в качестве промежуточных частиц представляют собой реакции, сопровождающиеся рацемизацией. В случае соединений углерода рацемизация, как правило, указывает на образование в качестве промежуточной формы карбениевого иона с sp^2 -структурой. Однако для соединений кремния реакции являются высокостереоспецифичными (>95%). Даже при таких заместителях, как арил, винил и аллил [44], наблюдалась высокая стереоспецифичность, что свидетельствует об отсутствии силициниевых ионов классического строения в реакциях кремнийорганических соединений. В противоположность этому аналогичные углеродные соединения очень быстро рацемизируются в условиях сольволиза за счет образования соответствующих карбениевых ионов. Следует однако отметить, что в ряде случаев наблюдается рацемизация оптически активных галогенсиланов [45—54].

Рассмотрим рацемизацию галогенсиланов, вызываемую некоторыми растворителями [48, 49]. При этом кондуктометрические измерения указывают на отсутствие какой-либо заметной ионизации. В качестве объяснения была предложена гипотеза об образовании ионной пары, но это не согласовывалось с отсутствием проводимости реакционной среды. Дальнейшие исследования показали, что среди растворителей, способных вызвать рацемизацию хлорсиланов, имеются растворители с низкой диэлектрической постоянной, например эфиры ($\epsilon < 15$), а также полярные апротонные растворители [54]. Последние особенно интересны, поскольку являются хорошими лигандами для элементов с вакантными d -орбиталями, так как легко образуют координационные связи. Аналогичные результаты получены для оптически активных соединений германия [55, 56]. Было высказано предположение, что рацемизация протекает по механизму, включающему образование пента- и гексакоординированного промежуточного соединения кремния. Это предположение подтверждалось тем фактом, что объемистые заместители у атома кремния замедляют рацемизацию. Скорость рацемизации, связанной с образованием катиона R_3Si^+ , должна была бы возрастать с увеличением объема заместителей. Это объясняется тем, что с увеличением объема заместителей должно возрастать их взаимное отталкивание, что облегчает образование катиона R_3Si^+ и затрудняет образование пента- и гексакоординированного промежуточного соединения.

С целью установления возможности образования силициниевых ионов как промежуточных частиц изучались также реакции гидридного переноса [57—59]. Для этого использовалась способность карбениевых ионов выступать в качестве акцепторов гидрид-ионов [60]. При отрыве гидрид-иона от силана под действием иона карбеня формально должен образовываться силициниевый ион — аналог карбениевого иона:

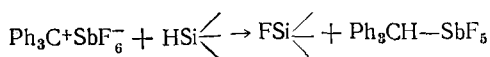


Однако возникновение силициниевых ионов не было доказано для большого числа силанов [57—59, 60]. На основании этого для реакций гидридного переноса был предложен механизм, предполагающий образование комплекса с четырехчленным циклом [61]:



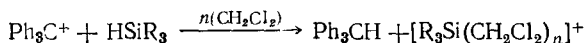
К реакциям этого же типа относятся реакции гидрирования олефинов или гидрогенолиза спиртов силанами в кислой среде [62, 63]. Эти реакции, как и рассмотренные выше, протекают через образование карбениевых ионов, которые затем отрывают гидрид-ион от силана. Однако образование силициениевых ионов в таких реакциях тоже не было доказано. Отсутствие силициениевых ионов как кинетически независимых частиц, по-видимому, объясняется наличием у атома кремния вакантных *d*-орбиталей, обуславливающих склонность кремнийорганических соединений, в том числе и силанов [64], к ассоциированию с нуклеофилами с расширением внешней электронной оболочки [1].

Однако авторы работы [65] при изучении кинетики гидридного переноса от силана к карбениевому иону в реакции

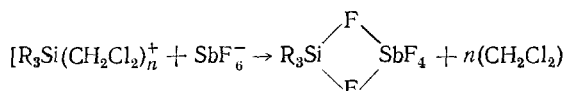


обнаружили, что скорость исчезновения силана R_3SiH выше, чем скорость образования фторсилана R_3SiF , что противоречит четырехцентровому синхронному механизму. Кроме того, ранее было показано, что стереохимическое течение реакции зависит от растворителя [58]. Это говорит о том, что четырехцентровый механизм может быть не единственным и не исключает возможности образования интермедиата, в котором положительный заряд локализован на атоме кремния [66]. Авторы работы [65] предположили, что реакция протекает с участием силициениевых ионов и включает в себя, по крайней мере, три стадии.

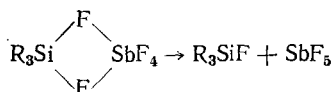
Первая стадия — это гидридный перенос, ведущий к образованию положительно заряженного кремниевого интермедиата:



Вторая стадия — образование незаряженного интермедиата:

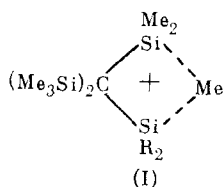


Третья стадия — распад незаряженного интермедиата с образованием конечных продуктов:



В работах [67—70] изучались реакции кремнийорганических соединений, содержащих громоздкие *трис*(триметилсилил)метильные группы $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$. Наличие этих групп создает стерические препятствия для нуклеофильной атаки атома кремния, и таким образом позволяет наблюдать необычный тип реакций.

Так, при взаимодействии кремнийорганических иодидов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiR}_2\text{I}$ с солями серебра и ртути, а также с галогенами в метаполе, по мнению авторов [67—70], происходит образование силициевого мостикового катиона (I)



который может быть подвергнут атаке нуклеофилами, сопровождаемой образованием продуктов перегруппировки типа $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-(\text{SiR}_2\text{Me})\times \times (\text{SiMe}_2\text{X})$.

В работе [71] проведено кинетическое изучение реакции сольволиза кремниевого перхлората $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{OClO}_3$ в присутствии солей NaOMe , LiCl , LiNO_3 , NaClO_4 . Результаты кинетических исследований сольволиза находились в соответствии с механизмом $\text{S}_\text{N}1$. Было высказано предположение, что реакция также протекает через образование мостикового силицинииевого катиона (I).

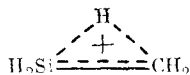
Таким образом, результаты исследований поведения кремнийорганических соединений в конденсированных фазах противоречивы, и в отличие от соединений углерода их часто можно интерпретировать без привлечения представления об образовании классических силициниевых ионов как устойчивых частиц или как промежуточных продуктов реакции. Это связано, по-видимому, с особенностями электронной структуры кремния по сравнению с углеродом (наличие вакантных d -орбиталей, больший размер атома кремния, его меньшая электроотрицательность и т. д.), и обусловленной этими особенностями его высокой нуклеофильностью.

III. СИЛИЦИНИЕВЫЕ ИОНЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Энергетика образования силициниевых ионов

В то время как все попытки продемонстрировать существование силициниевых ионов в конденсированной фазе оказались безуспешными, образование этих частиц — обычное явление в разреженных газах, где они возникают из кремнийорганических соединений под действием электронного удара. Более того, результаты исследования энергетических условий образования трехвалентных силициниевых ионов указывают на то, что их стабильность в газовой фазе выше стабильности аналогичных ионов карбения. Так, теплота образования иона H_3Si^+ составляет 890 кДж/моль, тогда как теплота образования метильного катиона H_3C^+ равна 1090 кДж/моль [72]. В работе [4] приведено значение теплоты образования иона H_3Si^+ , равное 970 кДж/моль. Эта величина несколько выше значения, данного в [72], но и она меньше теплоты образования метильного катиона. Аналогично обстоит дело и с замещенными силициниевыми ионами. Так, теплота образования триметилсилицинииевого иона, по данным различных авторов, составляет 580 кДж/моль [1], 590 кДж/моль [3] или 610 кДж/моль [4]; видно, что все эти данные находятся в хорошем соответствии друг с другом. Наименьшее же из известных значений теплоты образования триметилкарбениевого иона составляет 680 кДж/моль [73], т. е. гораздо выше, чем для триметилсилицинииевого иона.

В работе [74] показано, что основным ионом, образующимся при бомбардировке метилсилана электронами с энергией ~ 100 эВ, является метилсилильный катион MeSiH_2^+ . В масс-спектре дейтерированного метилсилана MeSiD_3 пик при m/e 47, отвечающий иону MeSiD_2^+ , в 10 раз выше пика при m/e 48, соответствующего иону $\text{D}_3\text{SiCH}_2^+$. Кроме того, неэмпирические расчеты показали [75], что теплота образования метилсилильного катиона MeSiH_2^+ на 190 кДж/моль больше, чем силилметильного катиона $\text{H}_3\text{SiCH}_2^+$ и на 170 кДж/моль больше, чем неклассического мостикового иона



Таким образом, имеющиеся теоретические и экспериментальные данные согласуются друг с другом.

Определены теплоты образования и некоторых других трехвалентных силициниевых ионов [76, 77]. Термодинамические расчеты с использованием энергий диссоциации связей [76], а также данные по вертикаль-

ным потенциалам ионизации для радикалов RSiH_2^\cdot [76] и RCH_2^\cdot [78] показали, что силилкарбениевые ионы $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$ изомеризуются в этилсилициениевые ионы EtSiH_2^+ экзотермически ($\Delta H = -120$ кДж/моль) [77].

Конечно, информации по теплотам образования различных силициениевых ионов пока не достаточно, но уже анализ имеющихся данных указывает на то, что энергетические условия образования силициениевых ионов в газовой фазе более благоприятны, чем условия образования аналогичных карбениевых ионов.

2. Ион-молекулярные реакции силициениевых ионов

Под ион-молекулярными реакциями в общем случае понимают процессы взаимодействия ионов с нейтральными молекулами, сопровождающиеся изменением либо элементного состава, либо зарядового или энергетического состояния участвующих в этом процессе частиц. В зависимости от соотношения времени взаимодействия (столкновения) между ионом и молекулой и характерного времени переходов между состояниями сталкивающихся частиц, механизмы ион-молекулярных реакций подразделяются на два типа: прямые реакции [79—86] и реакции, идущие по механизму, включающему образование долгоживущего комплекса [87, 88].

Ион-молекулярные реакции идут по прямому механизму, когда кинетическая энергия относительного движения партнеров превышает энергию их поляризационного притяжения: $E_k > \alpha e^2 / 2r^4$ (здесь $\alpha \cdot e^2 / 2r^4$ — энергия поляризационного взаимодействия иона и молекулы на расстоянии r , равном сумме радиусов иона и молекулы; E_k — кинетическая энергия относительного движения иона и молекулы). Наиболее простая модель для описания прямого механизма — это модель прямого механизма срыва, предложенная в работе [86]. Согласно этой модели, перенос частицы к иону-реагенту осуществляется за очень короткое время. При этом исключается возможность передачи момента количества движения оставшейся частице, и ее скорость до и после столкновения изменяется мало. Для таких реакций оказывается возможным предсказать энергетическое распределение продуктов. Так, при переносе гидрид-иона от молекулы силана к иону-реагенту кинетическая энергия движения иона-продукта будет равна тепловой энергии (как и энергия молекул силана), а образовавшийся нейтральный продукт характеризуется такой же кинетической энергией, как и ион-реагент (т. е. значительной).

Ко второму типу ион-молекулярных реакций относятся реакции с образованием долгоживущего комплекса [87, 88]. Реакции идут по этому механизму, когда энергия поляризационного взаимодействия превышает кинетическую энергию относительного движения иона и молекулы, т. е. при условии $E_k < \alpha e^2 / 2r^4$; это условие является критерием устойчивости комплекса. По этому механизму при определенных параметрах процесса ион-молекулярного соударения происходит захват иона на поляризационную орбиту молекулы, что приводит к сближению сталкивающихся частиц до расстояний порядка атомных. При таких расстояниях кинетическая энергия сталкивающихся частиц может быть израсходована на возбуждение внутренних степеней свободы, что и приводит к образованию долгоживущего комплекса, который, распадаясь, дает конечные продукты [87, 88].

В последнее время появились многочисленные масс-спектрометрические работы, направленные на изучение ион-молекулярных реакций силициениевых ионов. Сюда относятся исследования ион-молекулярных реакций в чистом силане [89—91], в метилсилане [92, 93], в смесях силана с органическими соединениями [77, 94—100], исследования ион-молекулярных реакций карбениевых ионов с алкилсиланами [101—103], изучение внутри- и межмолекулярных перегруппировок кремнийоргани-

Некоторые свойства метана и силана

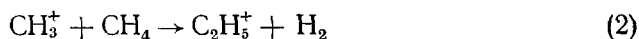
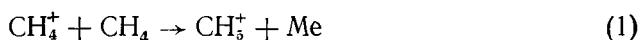
Параметр	CH ₄	SiH ₄
ΔH_f^0 , кДж/моль	-70 [117]	30 [117]
D (H ₃ Э—H), кДж/моль	430 [117]	350—400 [118]
I_p (ЭН ₄), кДж/моль	1220 [117]	1130 [119]
Ar (ЭН ₃ ⁺ /ЭН ₄), кДж/моль	1380 [117]	1190 [118]
Ar (ЭН ₂ ⁺ /ЭН ₄), кДж/моль	1470 [117]	1150 [118]
μ , Д	+0,4 [121]	-1,6 [120]

Обозначения: ΔH_f^0 — стандартная энтальпия образования; D (H₃Э—H) — энергия диссоциации связи H₃Э—H; I_p — потенциал ионизации; Ar — потенциал появления; μ — дипольный момент

ческих соединений [40, 104—110], а также ион-молекулярных реакций триметилсилициениевых ионов с органическими и кремнийорганическими соединениями [111—114].

а) Ион-молекулярные реакции в силане и его замещенных

Как известно, большую роль в развитии знаний о ион-молекулярных реакциях сыграли исследования реакций в метане, основными продуктами которых являются ионы CH₅⁺ [115] и C₂H₅⁺ [116]:



Поэтому рассматривая реакции, происходящие в силане, интересно сравнить их с процессами, характерными для метана. В табл. 1 приведены некоторые данные для метана и силана, представляющие интерес для изучения газофазных ион-молекулярных реакций этих соединений.

Из табл. 1 видно, что в отличие от метана, силан не является стабильным по отношению к распаду на элементы, которые его составляют. Для ионизации силана требуется меньшая энергия, чем для ионизации метана; значительно меньше энергии нужно затратить для образования ионов SiH₂⁺ и SiH₃⁺ из силана, нежели для образования ионов CH₂⁺ и CH₃⁺ из метана. Дипольный момент Si—H-связи имеет противоположное направление и значительно большую величину по сравнению с дипольным моментом C—H-связи.

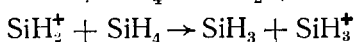
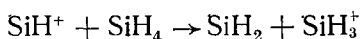
Показано [122], что в масс-спектрах моносилана (в области давлений от 10⁻⁵ до 10⁻¹ мм рт. ст.) отсутствует пик, соответствующий иону H₅Si⁺, который аналогичен иону H₅C⁺ в случае метана. Следовательно, реакция, аналогичная (1), по которой мог бы образоваться ион H₅Si⁺, в случае силана не происходит [122]. Отсутствие же иона SiH₄⁺ легко объясняется с помощью данных табл. 1. Используя значения потенциалов ионизации молекул и потенциалов появления ионов (табл. 1), можно показать, что энтальпии реакций (3) и (4) составляют всего лишь 60 и 20 кДж/моль соответственно.



Энтальпии соответствующих процессов для метана равны 150 и 240 кДж/моль. Отсюда следует, что ион SiH₄⁺, образованный из молекулы силана, с учетом принципа Франка-Кондона, не может быть стабильным по отношению к ионам SiH₃⁺ и SiH₂⁺, и поэтому его пик отсутствует в масс-спектре силана.

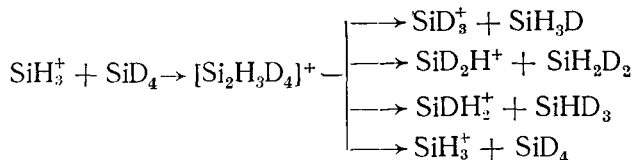
Основным ионом рассматриваемой системы является ион SiH₃⁺ [89—91], который является ионом-продуктом и ионом-реагентом одновре-

менно:

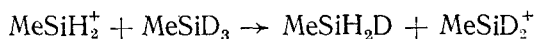


Следует отметить, что ион H_3Si^+ долгое время считался недостаточно активным [90], так как на начальном участке кривой зависимости интенсивности пиков этого иона в масс-спектре от давления наблюдался резкий подъем (рис. 1). Этот факт указывал на то, что силильный катион SiH_3^+ в области низких давлений реагирует гораздо медленнее, чем образуется. Однако дальнейшее изучение поведения этого иона показало, что он чрезвычайно активен [91]. Дело в том, что основной реакцией этого иона является перенос гидридного иона от силана, в результате которого возникает тот же самый силильный катион. С целью выяснения механизма этого гидридного переноса был проведен анализ кинетической энергии ионов-продуктов; при этом в качестве субстрата использовался дейтерированный силан SiD_4 [91]. Результаты анализа показали, что реакция переноса гидрид-иона в основном протекает по прямому механизму срыва.

Однако имеют место и процессы, протекающие по механизму, который включает образование долгоживущего комплекса. Об этом свидетельствует наличие изотопно-смешанных продуктов [91]:



Проведено масс-спектрометрическое изучение процессов, происходящих в ионизованном метилсилане, с целью выяснения роли заместителя (метильной группы) [92, 93]. Одним из основных ионов (24%), образующихся при бомбардировке метилсилана, является ион MeSiH_2^+ [93]. Характерной реакцией этого иона в метилсилане является отрыв гидридного иона, как и в случае незамещенных силициниевых ионов. При использовании дейтерированного метилсилана MeSiD_3 было показано, что происходит отрыв гидридного иона от связи $\text{Si}-\text{H}$, а не от связи $\text{C}-\text{H}$ [93]:



Это, по-видимому, обусловлено тем, что водород в $\text{Si}-\text{H}$ -связи носит гидридный характер, а в $\text{C}-\text{H}$ -связи — протонный. Изотопное распределение ионов-продуктов свидетельствует о том, что, как и в случае силана, гидридный перенос осуществляется, в основном, по механизму срыва; однако при низких энергиях столкновения также имеют место процессы, протекающие с образованием долгоживущего комплекса [93, 123].

Масс-спектрометрическое изучение MeSiD_3 показало, что атомы водорода метильной группы не участвуют в процессе перераспределения водорода между взаимодействующими частицами в комплексе [93].

Таким образом, связи $\text{C}-\text{H}$ не вовлекаются в реакцию гидридного переноса в силанах, проходящую как по прямому механизму, так и по механизму, включающему образование долгоживущего комплекса.

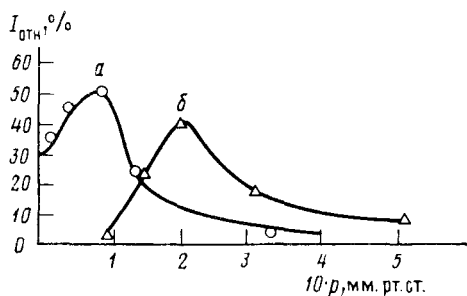
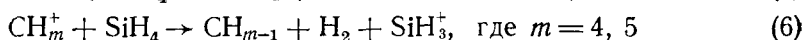
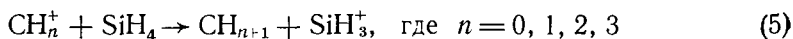


Рис. 1. Зависимость интенсивностей пиков ионов SiH_3^+ (a) и Si_2H_7^+ (б) от давления [90]

б) Ион-молекулярные реакции в смесях силан — углеводороды

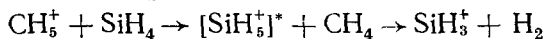
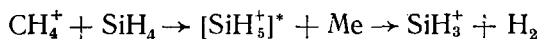
Масс-спектрометрическое изучение ионизованной силан-углеводородной смеси представляет большой интерес, поскольку появляется возможность одновременно проследить за ион-молекулярными реакциями силициниевых и карбениевых ионов и сравнить их химическое поведение.

В ряде работ с помощью масс-спектрометрии изучены процессы, происходящие в силан-метановой смеси [94—96]. Доминирующими процессами для этой системы являются реакции образования иона H_3Si^+ , проходящие по схемам:



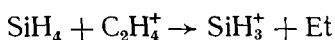
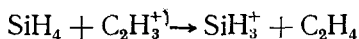
Было показано [123], что и ион C_2H_5^+ , являющийся основным продуктом ион-молекулярных реакций в чистом метане, реагирует с силаном с образованием исключительно иона SiH_3^+ .

Возможность образования иона SiH_3^+ путем переноса протона к силану, как это предполагалось первоначально некоторыми авторами [124]:

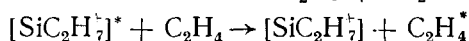
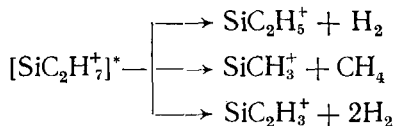
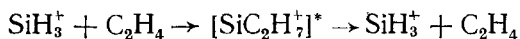


исключается, поскольку ион SiH_5^+ не наблюдается даже при давлении 0,5 мм рт. ст. [96]. Если бы эти процессы имели место, то можно было бы наблюдать ион SiH_5 , стабилизирующийся столкновениями при высоком давлении. Отсутствие указанного переноса протона подтверждается и экспериментами, выполненными с полностью дейтерированным метаном CD_4 [95]. Силициниевые ионы в пределах ошибки эксперимента были представлены в масс-спектре лишь ионами SiH_3^+ .

Остановимся на рассмотрении реакций, происходящих в силан-этиленовой смеси. Основными реакциями в этом случае также являются реакции переноса гидрид-иона от силана к атакующему катиону, в результате которых образуется ион SiH_3^+ [77, 97, 125].



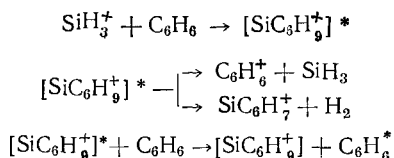
В свою очередь, силильный катион взаимодействует с этиленом, образуя комплекс SiC_2H_7^+ , который при высоком давлении стабилизируется путем столкновений. В отсутствие стабилизации этот комплекс распадается на исходные реагенты или продукты реакции. Таким образом, взаимодействие силильного катиона с этиленом можно представить с помощью следующих схем:



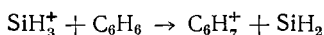
В результате исследования [77] было обнаружено, что большинство столкновений между ионом SiH_3^+ и молекулой C_2H_4 приводит к исходным реагентам. Это, по-видимому, объясняется тем, что существует некоторый потенциальный барьер, который отделяет первоначально образующиеся ионы $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$ от более стабильной изомерной формы EtSiH_2^+ . Большинство ионов $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^+$ быстро распадается до реа-

гентов, и только небольшая часть изомеризуется до ионов EtSiH_2^+ . Именно эти ионы и продукты их диссоциации и детектируются масс-спектрометрически. Была определена максимальная энергия, которую передает комплекс EtSiH_2^+ молекуле этилена при стабилизации столкновением; эта энергия составляет 0,6—0,8 эВ [77]. Последнее находится в хорошем соответствии с результатами работы [126], в которой сообщается, что молекула этилена при столкновении с возбужденной частицей способна не распадаясь принять энергию возбуждения до 1,3 эВ.

Рассмотрим ион-молекулярные реакции, проходящие в смеси силан — бензол [99, 100]. Основные ионы-продукты в этой системе следующие: C_6H_6^+ (m/e 78), SiC_6H_7^+ (m/e 107), SiC_6H_9^+ (m/e 109). Показано, что ион SiC_6H_9^+ представляет собой долгоживущий комплекс со временем жизни 10^{-5} с. При высоком давлении этот комплекс стабилизируется путем столкновений, а в отсутствие стабилизации распадается на продукты реакции: C_6H_6^+ и SiC_6H_7^+ . В связи с этим можно предложить следующую схему взаимодействия силильного катиона с бензолом:

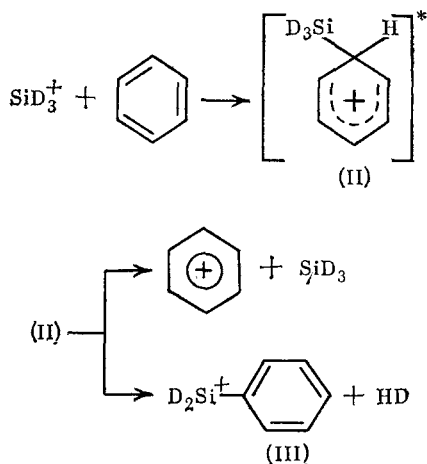


С увеличением кинетической энергии иона-реагента выход обогащенного энергией комплекса SiC_6H_9^+ резко падает, в то время, как относительный выход продукта SiC_6H_7^+ падает гораздо медленнее, а выход иона C_6H_6^+ резко возрастает, достигая 70%. При мономолекулярном распаде долгоживущего комплекса $[\text{SiC}_6\text{H}_9^+]*$ также образуются и другие ионные продукты с незначительными выходами (C_6H_7^+ , SiC_4H_5^+ , SiC_4H_7^+). Из этих ионов-продуктов наибольший интерес представляет ион C_6H_7^+ , который, по мнению авторов [100], образуется при переносе протона от силильного катиона к бензолу по схеме:



Аналогичные процессы наблюдались при взаимодействии метил-катионов с некоторыми ароматическими углеводородами, например с толуолом [127].

Эксперименты с применением полностью дейтерированного силана показали [100], что ион SiD_3^+ в комплексе SiC_6H_9^+ сохраняет свою индивидуальность, и обмена водородных и дейтериевых атомов в комплексе почти не происходит. Это позволяет сделать вывод, что долгоживущий комплекс представляет собой ион, аналогичный по структуре σ -комплексу (II), а не ион типа тропилия. Тогда взаимодействие силильного катиона SiD_3^+ с бензолом можно записать с помощью схемы:



Структура бензильного типа (III) уже предлагалась ранее при изучении процесса ионизации фенилсилана под действием электронного удара [128].

В работах [101—103] сообщается о взаимодействии метил-, этил- и бутил-катионов с метилсиланами общей формулы $\text{Me}_n\text{SiH}_{4-n}$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Характерными реакциями перечисленных выше карбениевых ионов с метилсиланами являются реакции гидридного переноса от силана к атакующему иону с образованием трехвалентного силициевого иона $\text{Me}_n\text{Si}^+\text{H}_{3-n}$, а также процессы отрыва метильного аниона от силана к карбенивому иону с образованием иона $\text{Me}_{n-1}\text{Si}^+\text{H}_{4-n}$.

Вероятность отщепления гидридного иона или метильного аниона неодинакова для различных карбониевых ионов [103]. Для метил- и этил-катионов отщепление почти равновероятно. В случае пропил-катионов перенос метильного аниона от силана начинается только при наличии трех, а для бутил-катионов — четырех метильных групп в молекуле силана.

На рис. 2 показана относительная вероятность переноса иона CH_3 от силана $\text{Me}_n\text{SiH}_{4-n}$ различными катионами. Наблюдаемое различие в поведении катионов авторы [103] объясняют тем, что пропильный и бутильный катионы имеют *изо-*

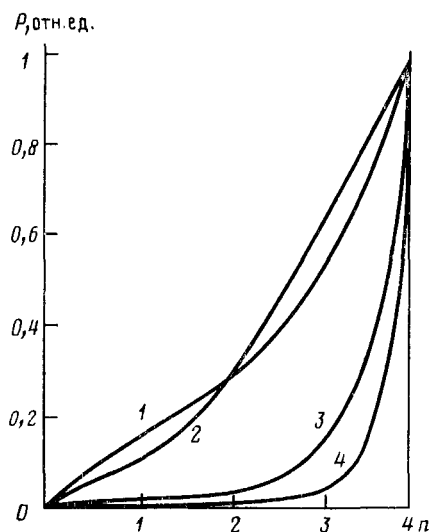


Рис. 2. Зависимость относительной вероятности P переноса метильного аниона от числа метильных групп n в метилсилане для различных карбениевых ионов: 1 — CH_3^+ , 2 — C_2H_5^+ , 3 — C_3H_7^+ , 4 — C_4H_9^+ [103]

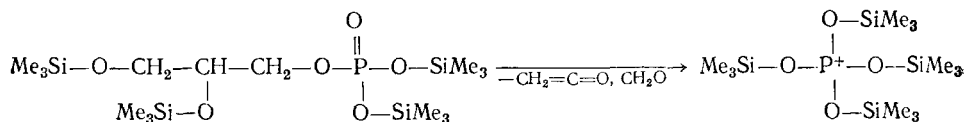
строение. Это предположение находится в соответствии с сообщением [129], что при ионизации неопентана электронным ударом в основном образуется катион Me_3C^+ . В противном случае пропильный и бутильный катионы вели бы себя так же как этильный катион.

Затем были изучены реакции метил- и этил-катионов с этилсиланами вида $\text{Et}_n\text{SiH}_{4-n}$, где $n=0, 1, 2, 3, 4$; было показано, что перенос алкильного аниона наблюдается не только в метил-силановых системах [102—103].

Рассмотренные работы показывают, что можно получать свободные силициевые ионы в разреженной газовой фазе из соответствующих силанов с помощью электронного удара и путем взаимодействия различных карбениевых ионов с силанами.

в) Ион-молекулярные реакции триметилсилилированных ионов

Следующим этапом исследования силициниевых ионов было изучение реакций триметилсилициниевых ионов с различными классами органических и кремнийорганических соединений. Важным шагом в этих исследованиях явились работы, посвященные вопросам перегруппировок самих силициниевых ионов [40, 104—110]. Большинство таких перегруппировок может быть объяснено локализацией положительного заряда на атоме кремния и последующим образованием связи между кремнием и электроотрицательным центром, обычно атомом кислорода [104—110]:

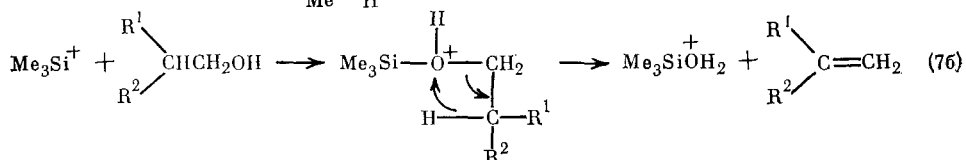
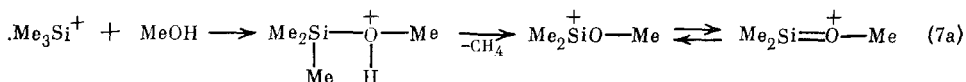


Кроме пиков ионов, возникающих в результате внутримолекулярных перегруппировок, для спектров всех триметилсилилпроизводных органических соединений характерно присутствие пика $(M+73)^1$ [104—110]. В связи с этим было высказано предположение [104—110], что такой ион образуется в результате ион-молекулярного взаимодействия триметилсилилиевого иона с электроотрицательным центром молекул субстрата. Эти исследования положили начало изучению ион-молекулярных реакций триметилсилилиевых ионов.

Авторы работ [111—112] изучали взаимодействие триметилсилилиевых ионов с серией органических соединений, содержащих различные функциональные группы (инденамин, нафталин, хиолин, октадец-1-ен и др.). Основным пиком в масс-спектрах этих соединений был пик, отвечающий иону $(M+73)$.

В результате исследований [111, 112] было установлено, что триметилсилилиевые ионы — чрезвычайно активные реакционноспособные частицы, обладающие сильно выраженными электрофильными свойствами, что обусловлено наличием у них положительного заряда, свободной молекулярной p -орбитали, незаполненных d -орбиталей. Несмотря на высокую реакционную способность силилиевых ионов, для них характерно образование квазимолекулярных комплексов $(M+73)$ [111, 112], а не осколочных ионов, как это наблюдается в случае карбениевых ионов. Так, при взаимодействии триметилсилилиевых ионов с высшими спиртами образуются квазимолекулярные ионы с выходом 75% [111]. В случае взаимодействия триметилкарбениевых ионов с этими спиртами полный ионный ток складывается из ионных токов множества фрагментарных и квазимолекулярных ионов; при этом вклад квазимолекулярных ионов незначителен [130].

В работах [113, 114] сообщалось об изучении методом ион-циклотронного резонанса взаимодействия триметилсилилиевых ионов со спиртами ROH , где $R=Me, Et, n-Pr, трет-Bu$ и другие алкильные радикалы. Показано, что при взаимодействии силилиевого иона с молекулой спирта образуется аддукт $ROH-SiMe_3$, который может далее распадаться с потерей метана в случае метанола и с потерей алкена в случае остальных спиртов по схеме²:



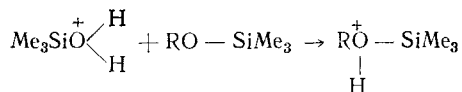
Отщепление метана по схеме (7a) для высших спиртов незначительно. Это объясняется, видимо, стабильностью алкена, что делает более выгодным процесс отщепления именно его, а не метана.

Авторы работы [112] показали, что в ион-молекулярных реакциях, проходящих в газовой фазе, немаловажную роль играют стерические эффекты. В спектрах соединений, содержащих вторичную силокси-группу с громоздкими радикалами почти отсутствовал пик $(M+73)$. Зато в масс-спектрах этих соединений присутствовал интенсивный пик $(M+1)$. Образование этого иона можно объяснить взаимодействием триметилсилилиевого иона с водой (атмосферной влагой), присутствующей в системе; при этом возникает протонированный силанол $Me_3SiOH_2^+$,

¹ Масса 73 отвечает массе триметилсилилиевого иона.

² Радиохимические исследования газофазных реакций диметилсилилиевых ионов с метиловым спиртом при давлении паров последнего 30 мм рт. ст. и давлении благородного газа-разбавителя ~300 мм рт. ст. показали, что единственным продуктом является диметилметоксисилан. Он образуется в результате передачи протона от долгоживущего комплекса молекуле спирта или частицам газа-разбавителя [131].

который далее реагирует с молекулой субстрата как кислота Бренстеда, давая ион ($M+1$):



Данный механизм подтверждается опытами с применением дейтерированной воды. В этом случае пик ($M+1$) сдвигается на единицу. Кроме того, в спектре присутствовал пик, отвечающий протонированному силанолу (m/e 91).

Таким образом, в условиях, когда взаимодействие довольно больших триметилсилилениевых ионов с электроотрицательными атомами затруднено, энергетически более выгодным становится процесс образования иона ($M+1$), т. е. протонирование молекул субстрата. В тех случаях, когда стерические препятствия отсутствуют в молекуле, основной реакцией триметилсилилениевого иона является образование квазимолекулярного иона ($M+73$).

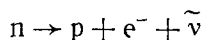
Из анализа рассмотренного материала следует, что, в отличие от конденсированной фазы, в газовой фазе силилениевые ионы легко образуются, причем относительные интенсивности пиков этих ионов в масс-спектрах превышают на один-два порядка интенсивности образующихся в аналогичных условиях карбениевых ионов. Это согласуется с меньшими значениями энергий образования силилениевых ионов.

Силилениевые ионы, как и карбениевые, обладают сильно выраженными электрофильными свойствами. Результаты исследования газофазных ион-молекулярных реакций ионов обоих типов обнаруживают большую аналогию в характере взаимодействия и в образующихся продуктах. Вместе с тем, в силу различия электронной структуры и свойств атомов C и Si, в поведении рассматриваемых ионов наблюдается и некоторая разница.

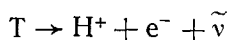
IV. ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ГЕНЕРИРОВАНИЯ СИЛИЛЕНИЕВЫХ ИОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РЕАКЦИЙ

Традиционные физико-химические методы оказались непригодными для генерирования силилениевых ионов ни в конденсированных, ни в газовой фазах. Методы масс-спектрометрии и ион-циклотронной резонансной спектроскопии позволяют получать и исследовать реакции этих ионов только в разреженной газовой фазе. Недавно появился метод, который позволяет получать силилениевые ионы в газовой фазе в широком диапазоне давлений, а также в жидкой и твердой фазах. В основе этого метода лежит сочетание ядерных и химических процессов: сначала протекает β -распад атомов трития, входящих в состав молекулы силана, затем химические изменения, приводящие к образованию ионов силилениения.

Для того чтобы понять сущность этого метода, необходимо остановиться на процессе β -превращения трития. Как известно, процесс β -распада — это превращение нейтрона в протон в составе ядра [132] по схеме:



где n и p — нейтрон и протон; e^- — ядерный электрон (β -частица); $\bar{\nu}$ — антинейтрино. Такое превращение приводит к возникновению ядра нового элемента с зарядом, на единицу большим. Поскольку при этом число электронов атома остается неизменным, то зарядовое состояние образовавшегося дочернего элемента оказывается увеличенным на единицу. Таким образом, процесс β -распада трития можно представить схемой:



Так как β -частица испускается за время, незначительное по сравнению

с периодом электронных колебаний, то при этом внезапное изменение электрического поля ядра должно приводить к так называемой «встряске» электронной оболочки, что влечет за собой возбуждение дочернего иона [133]. В соответствии с теорией внезапного возмущения, этот процесс должен привести к дополнительной ионизации некоторой части дочерних ионов [134]. Однако в случае трития как экспериментальные данные, так и расчеты показывают, что только 2,5% всех переходов приводит к образованию двукратно заряженных ионов, т. е. ионов с энергией возбуждения, превышающей второй потенциал ионизации гелия. Это связано с очень сильным возрастанием электростатического взаимодействия электрона с ядром за счет удвоения заряда последнего. Кроме того, обычный механизм образования многократно заряженных ионов вследствие процессов Оже в случае водорода (трития) не реализуется.

Характерным для β -распада трития является и тот факт, что энергия радиоактивной отдачи [133], которая может быть также ответственна за возбуждение образующихся ионов, оказывается незначительной. Так, более 90% всех β -превращений трития сопровождается энергией отдачи менее 2 эВ.

Итак, в результате β -распада трития выход однократно заряженных ионов гелия по сравнению с выходами ионов других элементов является максимальным и составляет $\sim 97\%$; при этом большая часть однократно заряженных ионов ($\sim 70\%$) оказывается на основных или близких к ним энергетических уровнях [134].

Рассмотрим теперь процессы, происходящие при распаде трития, входящего в состав молекулярных систем, поскольку эти процессы лежат в основе генерирования реакционноспособных частиц, в частности карбениевых ионов [135, 136].

Первой стадией химических изменений при процессах β -распада атомов трития в составе углеводородов будет возникновение первичных молекулярных ионов RHe^+ . Результаты теоретических и экспериментальных исследований [137—141] показывают, что, как и в случае атомных систем, большая часть образующихся молекулярных ионов оказывается в основном или близких к нему энергетических состояниях.

Конфигурация ядер в возникшем молекулярном ионе, характерная для исходной молекулярной системы, в общем случае не будет отвечать минимуму на поверхности потенциальной энергии для такого иона. Согласно принципу Франка-Кондона это означает, что так называемые вертикальные переходы на диаграмме потенциальной энергии, связанные с изменением химической природы и электронного состояния атомов, будут приводить к возникновению молекулярных ионов, находящихся на различных колебательных уровнях. Кривые потенциальной энергии для исходной молекулы и дочернего иона представлены в виде схематической диаграммы на рис. 3. Видно, что может быть два типа кривых потенциальной энергии дочерних ионов в основных состояниях. В первом случае энергия возбуждения E_0 выше, чем энергия диссоциации иона RHe^+ (кривая 1), во втором случае E_0 ниже, чем энергия диссоциации иона RHe^+ (кривая 2). Первый случай приводит к распаду первичного молекулярного иона $RHe^+ \rightarrow R^+ + He^0$, а второй — к сохранению этого иона RHe^+ .

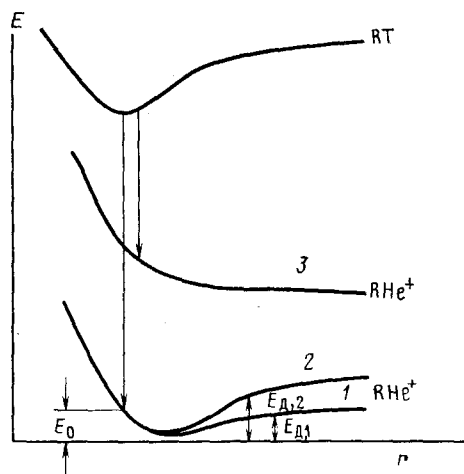
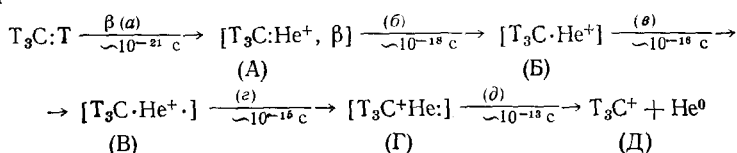


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии молекулы RT и иона RHe^+ : 1 и 2 — основное состояние, 3 — возбужденное состояние [140]

Кроме переходов, приводящих к основным состояниям дочерних ионов, могут иметь место и переходы, приводящие к возбужденным состояниям (кривая 3). В этом случае кривая потенциальной энергии не имеет минимума, что соответствует состоянию отталкивания. Такие переходы неизбежно приводят к диссоциации RHe^+ с образованием иона R^+ . В работах [139, 142, 143] показано, что дальнейшей фрагментации ионов R^+ , находящихся в основном состоянии, не происходит.

Последовательность процессов, развивающихся при β -распаде трития в составе углеводородов, на примере метана, и их временные характеристики представлены на схеме:



Стадия (а) — превращение ядра трития в ядро гелия; при этом β -частица находится в пределах атома гелия. В стадии (б) β -частица вылетает за пределы молекулярной системы, в результате чего возникает положительно заряженный молекулярный ион (Б), в котором заряд локализован на атоме гелия. Стадия (в) соответствует внутриатомному переходу электрона, оставшегося от атома трития, на энергетический уровень атома гелия, отвечающий второму потенциалу ионизации этого атома. Стадия (з) — межатомный переход электрона от атома углерода к атому гелия на энергетический уровень, отвечающий первому потенциалу ионизации этого атома. Причиной передачи электрона с углеродного радикала на атом гелия является то обстоятельство, что первый потенциал ионизации гелия

Таблица 2

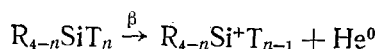
Вероятность (Р) возникновения дочернего образования в основном состоянии при β -распаде атома трития в составе некоторых соединений [138]

Процесс	Р
$T \rightarrow He^+$	0,70
$HT \rightarrow HHe^+$	0,59
$CH_3T \rightarrow CH_3He^+$	0,61
$NH_2T \rightarrow NH_2He^+$	0,61
$ONT \rightarrow ONHe^+$	0,62

сильно превышает (на ~ 15 эВ) потенциал ионизации углеводородных радикалов. В возникшем молекулярном ионе (Г) обособляются нейтральный атом гелия и заряженный фрагмент R_3C^+ . Стадия (д) включает их пространственное разделение, что приводит к образованию свободных карбениевых ионов.

Выходы полученных таким образом карбениевых ионов характеризуются величинами $\sim 80\%$ [137, 144].

Квантовохимические расчеты авторов работы [138] показали, что природа исходной материнской формы при β -распаде атомов трития существенно влияет на вероятность возникновения дочернего образования в основном энергетическом состоянии (см. табл. 2). Поэтому можно ожидать, что процессы β -распада атома трития в составе соответствующих соединений элементов III периода будут приводить к образованию первичных молекулярных ионов, выход которых в основном энергетическом состоянии близок к выходам ионов, указанных в табл. 2. Так, если осуществляется распад трития в составе кремнийорганических соединений, в частности замещенных силанов $R_{4-n}SiT_n$, то при этом в соответствии со схемой:



будут образовываться силициевые ионы в основном энергетическом состоянии с достаточно большими выходами. Таким образом, создается возможность распространить ядерно-химический метод генерирования

свободных карбениевых ионов на получение их кремниевых аналогов (силициениевых ионов).

Данный метод генерирования силициениевых ионов обладает рядом особенностей.

1. Силициениевые ионы, генерируемые ядерно-химическим методом, образуются в свободном состоянии, т. е. без противоиона и сольватной оболочки. Испускаемая при распаде β -частица не может служить противоионом, так как она удаляется на расстояние, при котором энергия взаимодействия между ионом и электроном оказывается малой. Отсутствие сольватной оболочки объясняется тем, что исходная молекулярная система была лишена такой оболочки, а время ее создания после образования иона на несколько порядков превышает время ион-молекулярных взаимодействий. Такое состояние возникающих ионов обеспечивает их повышенную реакционную способность.

2. Метод в принципе позволяет получать силициениевые ионы желаемого состава и строения с определенной локализацией заряда, поскольку в качестве источников этих ионов можно использовать и кремнийорганические соединения соответствующего строения, содержащие тритий в определенном положении.

3. Скорость генерирования силициениевых ионов (Д) не зависит от внешних условий (температуры, давления, агрегатного состояния и т. д.), поскольку в основе образования этих ионов лежат процессы радиоактивного распада:

$$\frac{dN(R_{4-n}Si^+T_{n-1})}{dt} = n\lambda KN(R_{4-n}SiT_n)$$

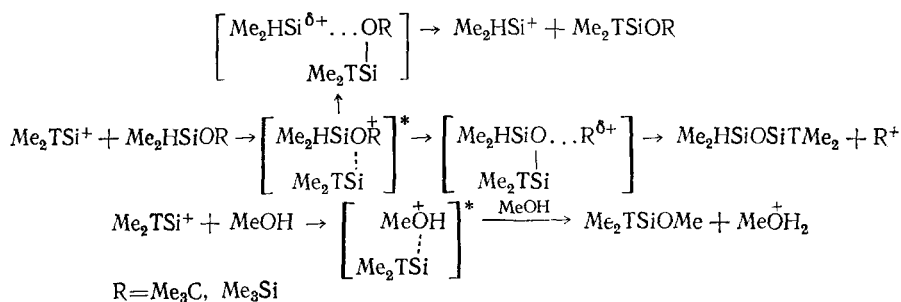
Здесь $N(R_{4-n}Si^+T_{n-1})$ — число образующихся силициениевых ионов; $N(R_{4-n}SiT_n)$ — число молекул силана; λ — постоянная распада трития; n — число атомов трития в составе силана; K — коэффициент, учитывающий выход силициениевых ионов.

4. Данный метод позволяет генерировать силициениевые ионы и изучать реакции этих частиц в газовой, жидкой и твердой фазах, так как процессы β -распада не зависят от агрегатного состояния вещества, в составе молекул которого происходит распад трития.

Впервые с помощью ядерно-химического метода были получены диметилсилициениевые ионы



и изучены реакции этих частиц с диметил-трет-бутоксисиланом, пентаметилдисилоксаном и метанолом [131]. Ниже приводятся схемы реакций диметилсилициениевых ионов с перечисленными соединениями:



Дальнейшие исследования в этой области, по-видимому, должны быть направлены на распространение ядерно-химического метода на генерирование других силициениевых ионов и изучение их реакций с различными классами соединений в газовой и конденсированных фазах.

* * *

В заключение следует сказать, что проблема получения силициениевых ионов и исследования их свойств и реакций по-прежнему находится в стадии развития. Одним из направлений такого развития является

использование ядерно-химического метода. Проведенное выше рассмотрение сущности этого метода и его особенностей позволяет сделать вывод о том, что ядерно-химический метод является уникальным, поскольку он дает возможность генерировать силициниевые ионы различного состава и строения в любых веществах, находящихся в газообразном, жидком и твердом состоянии. Развитие этого метода позволит изучить поведение силициниевых ионов в реакциях с различными классами соединений как в газовой фазе в широком диапазоне давлений, так и в конденсированных фазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соммер Л.* Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966.
2. *Weber W. P., Felix R. A., Willard A. K.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 907.
3. *Hobrock B. G., Kiser R. W.* J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 155.
4. *Hess G. G., Lampe F. W., Sommer L. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3174.
5. *Corriu R. J. P., Henner M. J.* Organometal. Chem., 1974, v. 74, p. 1.
6. *West R., Barton T. J.* J. Chem. Educ., 1980, v. 57, p. 334.
7. *Olah G. A., Field L. D.* Organometallics, 1982, v. 1, p. 1485.
8. *Gusel'nikov L. E., Flowers M. C.* Chem. Commun., 1967, p. 864.
9. *Flowers M. C., Gusel'nikov L. E.* J. Chem. Soc., B, 1968, p. 419.
10. *Gusel'nikov L. E., Nametkin N. S.* Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 529.
11. *Brooh A. G., Naburg S. C., Abdesaken F., Gutekunst B., Gutekunst G., Kallury R. K., Poon Y. C., Chang Y.-M., Wong-Ng W.* J. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5667.
12. *West R., Fink M. J., Michl J.* Science, 1981, v. 214, p. 1343.
13. *Masamune S., Hanzawa Y., Murakami S., Bally T., Blount J. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1150.
14. *Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А.* Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
15. *Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я.* Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1687.
16. *Thomas A. B., Rochow E. G. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 4, p. 205.
17. *Wannagat U., Brandmair F.* Z. anorg. allgem. Chem., 1955, B. 280, S. 223.
18. *Brandmair F., Wannagat U.* Ibid., 1956, B. 288, S. 91.
19. *Wannagat U., Liehr W.* Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 783.
20. *Lambert J. B., Sun H. J.* Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5611.
21. *Olah G. A., Lukas J.* Ibid., 1967, v. 89, p. 4739.
22. *Olah G. A., O'Brien D. H., Lui C. Y.* Ibid., 1969, v. 91, p. 701.
23. *Olah G. A., Mo Y. K.* Ibid., 1971, v. 93, p. 4942.
24. *Corey J., Gust D., Mislow K. J.* Organometal. Chem., 1975, v. 101, p. C7.
25. *Corey J.* In: Abstracts of Papers of the IV Int. Symp. on Organosilicon Chemistry. Moscow, 1975, v. 1, part 1, p. 80.
26. *Bickart P., Llort F. M., Mislow K. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. C1.
27. *Barton T. J., Hovland A. K., Tully G. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5695.
28. *Pietro W. J., Hehre W. J.* Ibid., 1982, v. 104, p. 4329.
29. *Apeloig Y., Godleski S. A., Heacock D. J., McKelvey J. M.* Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3297.
30. *Godleski S. A., Heacock D. J., McKelvey J. M.* Ibid., 1982, v. 23, p. 4453.
31. *Lambert J. B., Schultz W. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 1671.
32. *Swain C. G., Esteve R. M., Jones R. H.* Ibid., 1949, v. 71, p. 965.
33. *Bott R. W., Eaborn C., Rushon B. M.* J. Organometal. Chem., 1965, v. 3, p. 455.
34. *Brook A. G., Pannel R. H.* Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 3679.
35. *Hairston T. J. H., O'Brien D. H.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. 79.
36. *Sommer L. H., Baughman G. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3346.
37. *Carre F., Corriu R., Henner B.* J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 589.
38. *Cook M. A., Eaborn C., Walton D. R. M.* Ibid., 1970, v. 24, p. 301.
39. *Jarvie A. W. P.* Organometal. Chem. Rev., A, 1970, v. 6, p. 153.
40. *Кудрявцев Р. В., Ляховецкий Ю. И., Парнес З. Н., Курсанов Д. Н.* Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 908.
41. *Долгов Б. Н., Воронков М. Г., Борисов С. Н.* Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 709.
42. *Долгов Б. Н., Воронков М. Г., Борисов С. Н.* Там же, 1957, т. 27, с. 2069.
43. *Борисов С. Н., Воронков М. Г., Долгов Б. Н.* Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 93.
44. *Corriu R., Royo G. J.* Organometal. Chem., 1968, v. 14, p. 291.
45. *Allen A. D., Modena G. D.* J. Chem. Soc., 1957, p. 3671.
46. *Winstein S., Gall J. S., Hojo M., Smith S. J.* Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1010.
47. *Sommer L. H., Stark F. O., Michael K. W.* Ibid., 1964, v. 86, p. 5683.
48. *Sommer L. H., Frye C. L., Parker G. A., Michael K. W.* Ibid., 1964, v. 86, p. 3271.
49. *Corriu R., Leard M. J.* Organometal. Chem., 1968, v. 15, p. 25.
50. *Grant M. W., Prince R. H.* Chem. Commun., 1968, p. 1076.
51. *Sommer L. H., Bauman D. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7045.
52. *Grant M. W., Prince R. H.* Nature, 1969, v. 222, p. 1163.
53. *Sommer L. H., Homer G. D., Messing A. W., Kutichinski J. L., Stark F. O., Michael K. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2093.
54. *Corriu R., Leard M., Masse J.* Bull. soc. chim. France, 1968, p. 2555.
55. *Carre F., Corriu R., Thomassin R. B.* Chem. Commun., 1968, p. 560.

56. *Carre F., Corriu R., Leard M. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 101.
57. *Austin J. D., Eaborn C. J.* Chem. Soc., 1964, p. 2279.
58. *Sommer L. H., Bauman D. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7076.
59. *Corey J.* Ibid., 1975, v. 97, p. 3237.
60. *Harmon K. M., Harmon A. W.* Ibid., 1961, v. 83, p. 865.
61. *Corey J., West R.* Ibid., 1963, v. 85, p. 2430.
62. *Парнес З. Н., Калинин М. И., Цырянкин В. А., Хамитова Р. Ф., Курсанов Д. Н.* Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 600.
63. *Carey F. A., Tremper H. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2967.
64. *Рейхсфельд В. О., Прохорова В. А.* Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1821.
65. *Chojnoeski J., Wilczek L., Fortuniak W. J.* Organomet. Chem., 1977, v. 135, p. 13.
66. *Carey F. A.* Intra-Science Chem. Rept., 1973, v. 7, p. 55.
67. *Eaborn C., Happer D. A. R., Safa K. D., Walton D. R. M.* J. Organomet. Chem., 1978, v. 157, p. C50.
68. *Dua S. S., Eaborn C., Happer D. A. R., Hopper S. P., Safa K. D., Walton D. R. M.* Ibid., 1979, v. 178, p. 75.
69. *Eaborn C., Happer D. A. P., Hitchcock P. B., Hopper S. P., Safa K. D., Washburne S. S., Walton D. R. M.* Ibid., 1980, v. 186, p. 309.
70. *Eaborn C., Hopper S. P.* Ibid., 1979, v. 170, p. C51.
71. *Eaborn C., Hopper S. P.* Ibid., 1980, v. 192, p. 293.
72. *Field F. H., Franklin J. L.* Electron Impact Phenomena and Properties of Gaseous Ions. N. Y.: Acad. Press, 1957.
73. *Attina M., Cacace F., Giranni G., Giacomello P. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2611.
74. *Mayer T. M., Lampe F. W. J.* Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2429.
75. *Hopkinson A. C., Lien M. H. J.* Org. Chem., 1981, v. 46, p. 998.
76. *Potzinger P., Ritter A. Z.* Naturforsch., 1975, B. 30a, S. 347.
77. *Allen W. N., Lampe F. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6816.
78. *Lossing F. P., De Sousa J. B.* Ibid., 1959, v. 81, p. 281.
79. *Кондратьев В. И., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизмы газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
80. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* Развитие физики элементарных процессов в плазме. М.: Изд. МИФИ, 1982.
81. *Смирнов Б. М.* Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974.
82. *Maier W. B. J.* Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2732.
83. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1973.
84. *Никитин Е. Е., Уманский С. Я.* Полуэмпирические методы расчета взаимодействия атомов. М.: Наука, 1980.
85. *Карачевцев Г. В., Маруткин А. З., Савкин В. В.* Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1849.
86. *Henglein A. J.* Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3883.
87. *Фирсов О. Б.* Журн. эксперим. теорет. физики, 1962, т. 42, с. 1307.
88. *Wolfgang R.* Accounts Chem. Res., 1970, v. 3, p. 48.
89. *Henis J. M. S., Stewart G. W., Tripodi M. K. J.* Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 389.
90. *Yu. T.-Y., Cheng T. M. H., Kempter V., Lampe F. W.* Ibid., 1972, v. 76, p. 3321.
91. *Mayer T. M., Lampe F. W.* Ibid., 1974, v. 78, p. 2195.
92. *Potzinger P., Lampe F. W.* Ibid., 1970, v. 74, p. 587.
93. *Mayer T. M., Lampe F. W.* Ibid., 1974, v. 78, p. 2422.
94. *Stewart G. W., Henis J. M. S. J.* Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1990.
95. *Stewart G. W., Henis J. M. S., Gaspar P. P.* Ibid., 1972, v. 57, p. 2247.
96. *Cheng T. M. H., Yu T.-Y., Lampe F. W. J.* Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2587.
97. *Mayer T. M., Lampe F. W.* Ibid., 1974, v. 78, p. 2433.
98. *Beggs D. P., Lampe F. W.* Ibid., 1969, v. 73, p. 3307.
99. *Allen W. H., Lampe F. W. J.* Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3378.
100. *Allen W. H., Lampe F. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2943.
101. *Goodloe G. W., Austin E. R., Lampe F. W.* Ibid., 1979, v. 101, p. 3472.
102. *Goodloe G. W., Lampe W. F.* Ibid., 1979, v. 101, p. 5646.
103. *Goodloe G. W., Lampe F. W.* Ibid., 1979, v. 101, p. 6028.
104. *Diekman J., Thompson J. B., Djerassi C. J.* Org. Chem., 1969, v. 34, p. 3147.
105. *Gray R. T., Diekman J., Larson G. L., Musker W. K., Djerassi C. J.* Org. Mass Spectr., 1970, v. 3, p. 973.
106. *Weber W. P., Felix R. A., Willard A. K. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1420.
107. *Harvey D. J., Horning M. G., Vouros P.* Chem. Commun., 1970, p. 898.
108. *Woodgate P. D., Gray R. T., Djerassi G. J.* Org. Mass Spectr., 1970, v. 4, p. 257.
109. *Harvey D. J., Horning M. G., Vouros P.* Ibid., 1971, v. 5, p. 599.
110. *Dimmel D. R., Wilkie C. A., Ramon F. J.* Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2662.
111. *Odiorne T. J., Vouros P., Harvey D. J. J.* Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3217.
112. *Odiorne T. J., Harvey D. J., Vouros P. J.* Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4274.
113. *Blair I. A., Phillipow G., Bowie J. H.* Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 59.
114. *Blair I. A., Trenerry V., Bowie J. J.* Org. Mass Spectr., 1980, v. 15, p. 15.
115. *Тальрозе В. А., Любимова А. К.* Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 909.
116. *Schissler D. O., Stevenson D. P. J.* Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 926.
117. *Franklin J. L., Dillard J. G., Rosenstock H. M.* Ionization Potentials (IP), Appearance Potentials (AP) and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions. Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. 26, Washington, 1969; C. A., 1970, 71, 33523.
118. *Potzinger P., Lampe F. W. J.* Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3912.

119. Pullen B. P., Carlson T. A., Moddeman W. E., Schweitzer G. K., Bull W. E., Grimon F. A. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 768.
120. Ball D. F., McKean D. C. Spectrochim. Acta, 1962, v. 18, p. 1019.
121. Barrow G. M. Physical Chemistry. N. Y.: McGraw-Hill, 1961.
122. Sefcik M. D., Henis J. M. S., Gaspar P. P. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4329.
123. Lampe F. W. In: Interaction between Ions and Molecules/Ed. by Ausloos. P. N. Y.: Plenum Press, 1975, p. 445.
124. Beggs D. P., Lampe F. W. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 4194.
125. Beggs D. P., Lampe P. W. Ibid., 1969, v. 73, p. 3315.
126. Setser D. W., Rabinovitch B. S., Simons J. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1751.
127. Cacace F., Giacomello P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 652.
128. Freeburger M. E., Hughes B. M., Buell G. R., Tieruan T. O., Spialter L. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 933.
129. Shold D. M., Ausloos P. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7915.
130. Field F. H. Ibid., 1970, v. 92, p. 2672.
131. Нефедов В. Д., Харитонов Н. П., Синотова Е. Н., Кочина Т. А. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2499.
132. Мухин К. Н. Введение в ядерную физику. М.: Атомиздат, 1965.
133. Нефедов В. Д., Зайцев В. М., Торопова М. А. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1367.
134. Нефедов В. Д., Синотова Е. Н., Торопова М. А. Химические последствия радиоактивного распада. М.: Энергоиздат, 1981.
135. Нефедов В. Д., Синотова Е. Н., Акулов Г. П., Сырейщиков В. А. Радиохимия, 1968, т. 10, с. 600.
136. Нефедов В. Д., Кочина Т. А., Синотова Е. Н., Харитонов Н. П. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1599.
137. Snell A. H., Pleasonton F. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 1377.
138. Ikuta S., Yoshihara K., Shiokawa T. Radiochem. Radioanal. Letters, 1977, v. 28, p. 435.
139. Ikuta S., Okuno K., Yoshihara K., Shiokawa T. Nucl. Sci. Technol., 1977, v. 14, p. 131.
140. Ikuta S., Yoshihara K., Shiokawa T. Ibid., 1977, v. 14, p. 661.
141. Беспалов В. Я., Коробочко Н. А. Журн. структ. химии, 1977, т. 18, с. 381.
142. Ikuta S., Yoshihara K., Shiokawa T. Chem. Letters, 1975, p. 191.
143. Ikuta S., Iwata S., Inamura M. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4671.
144. Okuno K., Yoshihara K., Shiokawa T. Radiochim. Acta, 1978, v. 25, p. 21.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР, Ленинград