

УДК 543.422.424:547.387

ХИМИЯ

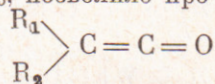
А. Н. ЛАЗАРЕВ, Т. Ф. ТЕНИШЕВА, Л. Л. ЩУКОВСКАЯ, Р. И. ПАЛЬЧИК

**О ВЛИЯНИИ ГРУПП R_3Si НА ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
КРЕМНЕЗАМЕЩЕННЫХ АЛКОКСИАЦЕТИЛЕНОВ И КЕТЕНОВ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 7 VII 1969)

Возможность проявления как донорных, так и акцепторных свойств группами R_3Si ($R = Alk$), введенными в системы, содержащие электроны π -симметрией, обсуждалась неоднократно, хотя обычно оказывалось затруднительным оценить влияние каждого из факторов по отдельности на изменения экспериментально определяемых параметров (силовые постоянные, межатомные расстояния и т. д.). Интересный пример такой двойственности влияния групп R_3Si на строение органических молекул представляют результаты, полученные нами при исследовании и анализе колебательных спектров синтезированных в последнее время кремнеалкоксиацетиленов (1) и кремнекетенов (2, 3).

Отнесение частот в спектрах молекул $(CH_3)_3SiHC=C=O$ и $[(CH_3)_3Si]_2C=C=O$, основанное на результатах исследования спектров соединений $R_3SiHC=C=O$ при $R = CH_3, CD_3, Cl, C_2H_5$, позволило провести расчет нормальных колебаний упрощенной модели



для $R_1 = (CH_3)_3Si, R_2 = H$ и для $R_1 = R_2 = (CH_3)_3Si$ и сопоставить полученные силовые постоянные с соответствующими данными по органическим кетенам (4, 5). В табл. 1 приведены силовые постоянные группы

Таблица 1

«Независимые» силовые постоянные группы $C=C=O$ в молекулах типа $R_1R_2C=C=O$ (в ед. 10^6 см^{-2})*

R_1	R_2	$K_{C=O}^*$	$K_{C=C}^*$	$H_{C=O, C=C}$	$\sigma_{R_1}^* + \sigma_{R_2}^*$
H**	H	26,95	14,30	1,70	0,93
CH_3 ***	CH_3	26,47	14,65	2,17	0
$(CH_3)_3Si$	H	25,22	14,80	1,70	-0,23
$(CH_3)_3Si$	$(CH_3)_3Si$	23,24	16,27	1,70	-1,44

* Здесь и в табл. 2 в качестве единицы длины использовался 1А, а в качестве единиц массы — $1/16$ массы атома кислорода.

** См. (4).

*** См. (5).

$C=C=O$ в различных кетенах, пересчитанные в так называемые независимые силовые постоянные (K^*) по методу (6), что позволяет уменьшить влияние различий в способах описания силового поля, используемых разными авторами. Из данных табл. 1 следует, что $K_{C=C}^*$ увеличивается, с $K_{C=O}^*$ убывает при переходе к молекулам кремнекетенов, причем в ряду $H_2C=C=O, (CH_3)_2C=C=O, (CH_3)_3SiHC=C=O, [(CH_3)_3Si]_2C=C=O$ изменение первой из силовых постоянных симбатно, а второй — антибатно увеличению $+I$ -эффекта групп R_1 и R_2 , который можно характеризовать, например, суммой полярных констант Тафта $\sigma_{R_1}^* + \sigma_{R_2}^*$. С другой стороны, наблюдаемые изменения $K_{C=O}$ и $K_{C=C}$, по-видимому, могут

быть интерпретированы как указание на уменьшение роли конфигурации типа $R_1R_2C^- - C \equiv O^+$ в кремнекетенах в отличие от молекулы $H_2C = C = O$, где существенный вклад этой конфигурации постулировался для объяснения не только значений $K_{C=O}$ и $K_{C=C}$, но и аномально низкой

жесткости молекулы по отношению к неплоской деформации $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C(=C) \\ \diagup \\ H \end{matrix}$

(⁴). Уменьшением вклада конфигурации $C^- - C \equiv O^+$, т. е. сдвигом по сравнению с $H_2C = C = O$ электронной плотности в направлении к атому O, можно объяснить отсутствие у кремнекетенов сколько-нибудь выраженной тенденции к образованию циклодимеров, столь характерной для органических кетенов.

По аналогии с этими данными можно было ожидать, что переход, например, от $HC \equiv COCH_3$, где вероятен значительный вклад конфигурации типа $HC^- = C = O^+$, к $(CH_3)_3Si \times \times SiC \equiv COCH_3$, должен вести к уменьшению роли этой структуры.

Основные результаты анализа и расчета спектров этих двух метоксиацетиленов (спектр $(CH_3)_3SiC \equiv COCH_3$ рассчитывался по упрощенной модели, в которой группа $(CH_3)_3Si$ заменена одним квазиатомом с массой, равной массе Si) представлены в табл. 2, где сопоставляются некоторые из силовых постоянных фрагмента $R - C \equiv C - O - C(H_3)$. Заслуживает внимания высокая, выше, чем K_{CO} в ионе CO_3^{2-} , силовая постоянная связи $\equiv C - O$ в метоксиацетилене, из которой следует, что порядок этой связи заметно превосходит 1,5. При этом силовая постоянная связи $O - C(H_3)$ оказывается, наоборот, пониженной (по сравнению с метанолом или диметилаэфиром), что, очевидно, отражает хорошо известную склонность алкоксиацетиленов к термическому расщеплению по связи $O - Alk$ с образованием соответствующих кетенов. Возможное изменение силовой постоянной связи $\equiv C - O$ при переходе от $HC \equiv COCH_3$ к $(CH_3)_3SiC \equiv COCH_3$, по-видимому, не выходит за пределы погрешности ее оценки, но заметное дальнейшее уменьшение $K_{O-C(H_3)}$ достаточно надежно указывает на увеличение сдвига электронной плотности в сторону от метокси-группы, т. е. вопреки ожиданиям, — как бы на увеличение вклада конфигурации типа $C^- = C = O^+$. Интересно отметить, что асимметричность группы OCH_3 (отклонение от локальной симметрии C_{3v} с осью C_3 вдоль связи $O - C$), отчетливо проявляющаяся в спектре $HC \equiv COCH_3$, еще более возрастает при переходе к $(CH_3)_3SiC \equiv COCH_3$.

Вероятное объяснение различий во влиянии группы $(CH_3)_3Si$ на строение молекул кетенов и алкоксиацетиленов сводится к предположению о большей энергетической выгодности в последнем случае возможности акцептирования π -электронов на d -орбиты Si в системе $Si - C \equiv$ (что ведет к возникновению конфигурации, которую можно формально записать

$Si^- = C = C = O^+$) по сравнению с аналогичным процессом в $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ Si \\ \diagup \end{matrix} C =$ и

о примерно одинаковой в обоих случаях величине $+I$ -эффекта группы $(CH_3)_3Si$. Следует заметить, что обусловленное указанным механизмом повышение порядка связи $Si - C$, по-видимому, не может быть значительным, поскольку силовая постоянная этой связи в $(CH_3)_3SiC \equiv COCH_3$ (не вполне, впрочем, достоверная из-за упрощенности модели) превосходит, как и в других кремнеацетиленовых ($H_3SiC \equiv CH$ или $(CH_3)_3SiC \equiv CH$), соответствующие постоянные связей $Si - C$ типа $sp^3 - sp^3$ (H_3SiCH_3 или $(CH_3)_3SiCH_3$) примерно лишь на 10%. Такое же повышение силовых по-

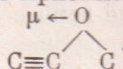
Таблица 2

Силовые постоянные группы
 $R - C \equiv C - O - C$ в молекулах
 $HC \equiv COCH_3$ и $(CH_3)_3SiC \equiv COCH_3$
 (в ед. $\cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$)

R	K_{R-C}	$K_{C \equiv C}$	$K_{C \equiv O}$	$K_{O-C(H_3)}$
H	10,88	26,3	13,6	8,0
$(CH_3)_3Si$	5,8	25,0	13,6	7,2

стоянных связей C—C наблюдается при переходе от $sp^3 - sp^3$ к $sp^3 - sp$ связям ($H_3C-CH_3 \rightarrow H_3C-C \equiv CH$), поэтому из силовых постоянных связей Si—C в кремнеацетиленовых непосредственно не следует повышения π -порядка этих связей.

Особенности электронного строения кремнекетонов и кремнеалкоксиацетиленов, вытекающие из анализа значений постоянных силового поля этих молекул, согласуются с данными о дипольных моментах (определены В. П. Малиновской для растворов в бензоле при 20°). Действительно, дипольный момент кетена $H_2C=C=O$, равный 1,41 D и направленный к атому кислорода, увеличивается в $H_3CHC=C=O$ до 1,79 D и в $(CH_3)_2C=C=O$ — до 2,03 D (7) (заметим, что сравнительно малую величину дипольного момента кетена принято связывать с вкладом конфигурации $C^- - C \equiv O^+$). Суммарный эффект введения группы $(CH_3)_3Si$ действует в том же направлении — дипольный момент $(CH_3)_3SiHC=C=O$ равен 1,88 D. С другой стороны, в (8) отмечено, что дипольные моменты алкоксиацетиленов направлены приблизительно от атома O к тройной связи, как это показано схемой:



Поэтому переход, например, от $HC \equiv COC_2H_5$ к $H_3CC \equiv COC_2H_5$ ведет к уменьшению дипольного момента от 1,94 до 1,69 D (8). Замена же атома H в $HC \equiv COC_2H_5$ на группу $(CH_3)_3Si$, наоборот, даже несколько увеличивает дипольный момент — для $(CH_3)_3SiC \equiv COC_2H_5$ $\mu = 1,98 D$, откуда следует вывод о наличии в этой молекуле сдвига электронной плотности в сторону атома Si.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР

Поступило
3 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л. Л. Щуковская, Р. И. Пальчик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2228.
- 2 Л. Л. Щуковская, Р. И. Пальчик, А. Н. Лазарев, ДАН, 164, 357 (1965).
- 3 Л. Л. Щуковская, А. И. Кольцов и др., 179, 892 (1968). 4 С. В. Мооре, G. S. Pimentel, J. Chem. Phys., 38, 2816 (1963). 5 W. H. Fletcher, W. V. B. Garish, Spectrochim. acta, 21, 1647 (1965). 6 П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, ЖФХ, 38, 1429 (1964). 7 В. Вак, J. Christiansen, K. Kungstmann et al., J. Chem. Phys., 45, 883 (1966). 8 W. Drenth, G. L. Hekkert, B. G. Zwanenburg, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 79, 1056 (1960); 84, 313 (1962).