

А. Н. ЕГОРЧКИН, Н. С. ВЯЗАНКИН

**О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА $d_{\pi} - p_{\pi}$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 19 I 1970)

Эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия между d -орбиталями элементов подгруппы кремния и p -электронами связанных с ними заместителей во многом определяет химические и физические свойства элементоорганических соединений IVB группы. Однако как последовательности относительной способности заместителей к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию, например (^{1, 2}), так и механизм действия эффекта $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия вообще остаются теоретически мало осмысленными. Нам представлялось, что прогресс в этом

Таблица 1

Частоты валентных колебаний связи Si—H в
замещенных силанах

Соединение	$\nu_{\text{вмч}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{экоп}}, \text{см}^{-1}$	Источник	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$-(\sigma_{\pi} - \sigma^{\prime})$ заместителя, вступившего в $d_{\pi} - p_{\pi}$ - сопряжение
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	2144	2136	*	8	0,09
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$	2168	2158	(⁵)	10	0,09
$\text{HC}\equiv\text{CSiH}_3$	2205	2195	(⁶)	10	0,07
JSiH_3	2209	2199	(⁵)	10	0,10
$(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	2122	2108	(¹)	14	0,11
$(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_2$	2145	2136	(⁵)	9	0,11
$(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	2172	2157	*	15	0,22
$(\text{Br})(\text{ClCH}_2)\text{SiH}_2$	2221	2203	*	18	0,22
$(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	2175	2153	(⁵)	22	0,24
$(\text{F})(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	2184	2169	**	15	0,44
$(\text{F})(\text{CH}_3)\text{SiH}_2$	2204	2185	**	19	0,44
FSiH_3	2226	2201	**	25	0,44
CH_3OSiH_3	2188	2150	(⁷)	38	0,50

* Настоящая работа.

** Среднее значение $\Delta\nu$ после учета эффекта с,о-сопряжения
а вно 27 см^{-1} .

направлении может быть достигнут при сопоставлении закономерностей по относительной способности заместителей к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжению с количественными данными по эффектам сопряжений с участием этих же заместителей в соединениях углерода (например, по сопряжению их с бензольным кольцом).

Для решения этой задачи нужен прежде всего объективный количественный критерий способности к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию. Такой критерий может быть найден при анализе частот валентных колебаний ν связи Si—H в и.-к. спектрах замещенных силанов. Ранее нами показано (^{1, 3}), что ν связаны с индуктивными константами неспособных к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию заместителей в трех-, ди- и монозамещенных силанах линейными урав-

нениями $\nu = 23,1\Sigma\sigma^* + 2412$, $\nu = 23,1\Sigma\sigma^* + 2121$ и $\nu = 23,1\Sigma\sigma^* + 2432$. В силанах с заместителями, вступающими в $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействие с кремнием, $\nu_{\text{внш}}$ имеют меньшие значения по сравнению с $\nu_{\text{внч}}$ по этим уравнениям из-за уменьшения J -эффекта заместителя вследствие участия его в образовании $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связей. Величины $\Delta\nu = \nu_{\text{внч}} - \nu_{\text{внш}}$ количественно характеризуют эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия.

Как показывают теоретические представления (4) и эксперимент (1), увеличение числа групп, дающих $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связи, в силане сложным образом изменяет величину и знак заряда на атоме кремния. Вместе с этим изменяется диффузность d -орбиталей кремния, т. е. эффективность их перекрывания с p -орбиталями соседнего атома и степень $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения в молекуле. В настоящей работе рассматривается простейший случай — силаны, имеющие только один заместитель, способный к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию. Средние значения $\Delta\nu$ в этих соединениях, вычисленные по приведенным выше уравнениям (табл. 1), коррелировались с константами, характеризующими M -сопряжение с ароматическим кольцом.

Методом молекулярных орбит установлен обмен электронами между заместителем и кольцом в монозамещенных бензолах (8, 9), а также показано, что изменение электронной плотности в метаположении монозамещенного бензольного кольца пропорционально σ -константам Гаммета мета-заместителя (10). Эти данные и работы Тафта по я.м.р. производных фторбензола (11) показали плодотворность применения констант реакционной способности для изучения распределения электронной плотности в основном электронном состоянии фенилпроизводных.

В качестве количественной меры способности заместителя входить в сопряжение с бензольным кольцом были взяты константы $\sigma_n - \sigma'$ (12). Здесь σ_n — константа пара-заместителя по Гаммету (характеризует как индуктивный, так и мезомерный эффекты заместителя), а σ' — константа того же заместителя в 4-замещенных бицикло-(2,2,2)-октан-1-карбоновых кислотах (характеризует только индуктивный эффект заместителя). Нами показано, что имеет место линейная зависимость $\Delta\nu = -65,6(\sigma_n - \sigma') + 3$ (метод наименьших квадратов, $r = 0,978$) между значениями $\Delta\nu$, характеризующими эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения атома кремния с некоторыми заместителями, и $\sigma_n - \sigma'$, характеризующими способность этих заместителей к сопряжению с бензольным кольцом (рис. 1). Характерно, что прямая проходит близко к началу координат, это отвечает отсутствию $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения с атомом водорода. Ранее нами установлено, что величины $\Delta\nu$, являющиеся мерой сопряжения заместителя X с группой $\text{CH}_2 = \text{CH}$, в винилпроизводных $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ также линейно коррелируют с значениями $\sigma_n - \sigma'$ (13). Эти факты свидетельствуют о том, что механизм $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения, с формальной точки зрения, подобен сопряжению с ароматическим

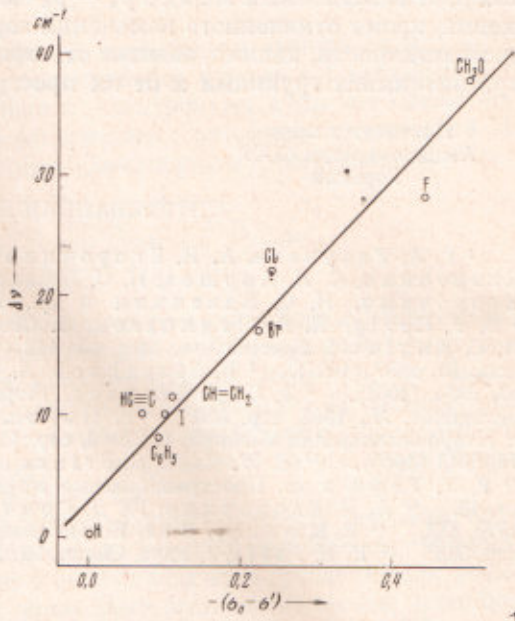


Рис. 1. Связь между значениями $\Delta\nu$, характеризующими эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения атома кремния с некоторыми заместителями, и $\sigma_n - \sigma'$, характеризующими способность этих заместителей к сопряжению с бензольным кольцом

кольцом и винильной группой. (Отметим, что наблюдается аналогия в химическом поведении π, π -; π, p -; p, p -; π, σ - и σ, σ -сопряженных систем (¹⁴), примечание А. Н. Несмеянова.) Однако очевидны и черты отличия $d_{\pi} - p_{\pi}$ от, например, $p_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения. Образование $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связи в фрагменте Si — X происходит при частичном смещении p_{π} -электрона X на d_{π} -орбиталь атома кремния, область перекрывания при этом смещена к атому X, $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связь полярна. Максимум перекрывания $p_{\pi} - p_{\pi}$ -связи имеет место между ядрами партнеров связи. Поэтому $p_{\pi} - p_{\pi}$ -связь энергетически прочнее $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связи. При наличии в молекуле нескольких групп каждая из них дает независимый вклад в $p_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжение. В случае $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения, кроме отмеченного изменения заряда на атоме кремния, степень двоевязанности, видимо, зависит от конкуренции между различными сопрягающимися группами и от их пространственной ориентации (¹⁵).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
12 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, 185, 100 (1969). ² А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, ДАН, 185, 353 (1969). ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 7. ⁴ D. P. Craig, E. A. Magnusson, J. Chem. Soc., 1956, 4895. ⁵ A. L. Smith, N. C. Anglotti, Spectrochim. acta, 15, 412 (1959). ⁶ J. L. Duncan, Spectrochim. acta, 20, 1807 (1964). ⁷ V. Sternbach, A. G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc., 83, 3384 (1961). ⁸ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., 1965, стр. 330. ⁹ Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, М., 1969, стр. 131. ¹⁰ Н. Н. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 76, 5843 (1954). ¹¹ R. W. Taft, E. Prince et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 3146 (1963). ¹² Р. У. Тафт, в кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, гл. 13. ¹³ А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчиков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 152. ¹⁴ Е. Мюллер, в кн. Новые воззрения в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 558. ¹⁵ Н. Н. Jaffe, J. Phys. Chem., 58, 185 (1954).