

А. Н. ЕГОРОВИЧ, Н. С. ВЯЗАНКИН, Н. А. ПРИТУЛА,  
Т. И. ЧЕРНЫШЕВА, Г. К. СПИРИДОНОВА

**ЗАВИСИМОСТЬ  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СВЯЗИ Si — АРИЛ  
ОТ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРЯДА НА АТОМЕ КРЕМНИЯ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 19 I 1971)

В теоретических работах Джаффе (1) и Крэга с сотрудниками (2), посвященных обсуждению проблемы  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связывания с участием  $d$ -орбиталей атома М и  $p$ -орбиталей атомов Х, предполагается, что критерием прочности такого рода связей служат величины интегралов перекрывания  $d_{\pi}$ - и  $p_{\pi}$ -орбиталей. При наличии на атоме М формального положительного заряда его диффузные  $d$ -орбитали сжимаются, что приводит к увеличению интегралов перекрывания и более эффективному  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связыванию.

Экспериментально зависимость эффективности  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в М — Х-фрагменте от величины положительного заряда на атоме М изучать весьма сложно. Это связано с тем, что повышение положительного заряда на атоме М обычно достигается присоединением к последнему заместителей, обладающих —I-эффектом. Однако такие заместители, как правило, вступают в  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействие с атомом М, и этот конкурирующий эффект повышает на М  $\pi$ -электронную плотность.

Таблица 1

Частоты валентных колебаний  $\nu$  связи Si—H и значения  $\Delta\nu$  в изученных соединениях

№№ п.п.	Соединение	$\nu_{\text{эсп.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Sigma \sigma^*$ трех заместителей*	$\nu_{\text{выч.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>
1	( <i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2123 **	0,45	2122	-1
2	( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2122 **	0,47	2123	+1
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2120 **	0,60	2126	+6
4	( <i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2129 **	0,86	2132	+3
5	( <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2128 **	0,87	2132	+4
6	[ <i>n</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> SiH	2110 (5)	0,48	2124	-14
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2113 **	0,40	2121	+8
8	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SiH	2119 **	1,10	2137	-18
9	( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2128 (6)	1,35	2144	-16
10	( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2128 (6)	1,41	2144	+26
11	( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2126 (6)	1,59	2149	+23
12	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2126 **	1,80	2154	+28
13	( <i>n</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2134 (6)	2,31	2165	+31
14	( <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2136 (6)	2,61	2172	+36
15	( <i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2141 (6)	2,85	2178	+37
16	( <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2138 (6)	2,94	2180	+42
17	( <i>m</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2146 (6)	3,06	2183	+37
18	( <i>n</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2147 (6)	3,45	2192	+45
19	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	2175 **	4,07(?)	2206	+31
20	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH	2233 **	12,21(?)	2394	+161

\* Значения  $\sigma^*(XC_6H_4) = \sigma^*(XC_6H_5) + 0,600$ . Величины  $\sigma^*$  взяты из работы (7).

\*\* Данная работа.

Поэтому величина заряда на атоме М определяется соотношением донорных и акцепторных свойств заместителей. Так, ранее нами показано<sup>(3)</sup>, что если при накоплении атомов брома в бромсиланах  $d_n - p_n$ -взаимодействие в молекуле возрастает, то при увеличении числа алкоксигрупп суммарный эффект  $d_n - p_n$ -взаимодействия в алкоксисиланах понижается. При изучении  $d_n - p_n$ -взаимодействия в силанах, имеющих у атома кремния разнотипные заместители, возникают осложнения, связанные с

эффектами  $p, \sigma$ -сопряжения, например,  $\text{AlkO}-\overset{\curvearrowright}{\text{Si}} \rightarrow \text{Cl}$ ,  $\text{Alk}_2\text{N}-\overset{\curvearrowright}{\text{Si}} \rightarrow \text{Cl}$  (4).

Нам представлялось, что для изучения зависимости степени  $d_n - p_n$ -взаимодействия от величины положительного заряда на атоме кремния наиболее удобны фенилсиланы  $\text{Alk}_{3-n}(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{SiH}$ , где X — различные мета- и пара-заместители, а  $n = 1 - 3$  (табл. 1). В зависимости от природы и положения (мета, пара) заместителя X индуктивная константа Тафта  $\sigma^*$  группы  $\text{XC}_6\text{H}_4$  варьирует в довольно широких пределах. Например, в соединениях  $(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$  индуктивное влияние трех ароматических заместителей при  $X = n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$  близко к  $-I$ -эффекту одного атома водорода, а при  $X = n\text{-CF}_3$  — больше  $-I$ -эффекта галогена. Индуктивное влияние трех пentaфторфенильных групп в  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$  приблизительно равно  $-I$ -эффекту четырех атомов фтора. Ясно, что при столь значительном варьировании  $I$ -эффекта ароматических заместителей эффективный заряд атома кремния претерпевает существенные изменения.

С другой стороны,  $\pi$ -электронный заряд ароматических колец в зависимости от природы X, по-видимому, изменяется незначительно. Основанием для такого заключения служат данные по расчетам электронной плотности в монозамещенных бензолах методом молекулярных орбит. Например, по данным Стрейтвицера (9), заряды на атомах углерода колец анилина и хлорбензола составляют  $1 \pm 0,03$  заряда электрона. Кроме этого, спектры п.м.р. (10) и дипольные моменты (11) свидетельствуют, что в дизамещенных производных бензола заместители, если между ними отсутствуют эффекты полярного сопряжения, оказывают аддитивное влияние на распределение электронной плотности в кольце. Иными словами, для соединений  $\text{Alk}_{3-n}(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{SiH}$  можно ожидать, что возмущение  $\pi$ -электронной плотности колец заместителями X не скажется заметным образом на  $d_n - p_n$ -взаимодействии в связи Si—арил.

Оценим теперь величину  $d_n - p_n$ -взаимодействия в соединениях табл. 1. Количественной мерой этого эффекта являются разности  $\Delta\nu$  (3, 4) между частотами валентных колебаний связи Si—H, вычисленными по уравнению  $\nu = 23,1 \Sigma\sigma^* + 2112$  (где  $\Sigma\sigma^*$  — сумма индуктивных констант трех заместителей у атома кремния) и экспериментальными частотами ( $\nu_{\text{вещ}}$ ). Как видно из табл. 1, значения  $\Delta\nu$  изменяются в широком диапазоне, возрастая с увеличением  $-I$ -эффекта арильных заместителей у

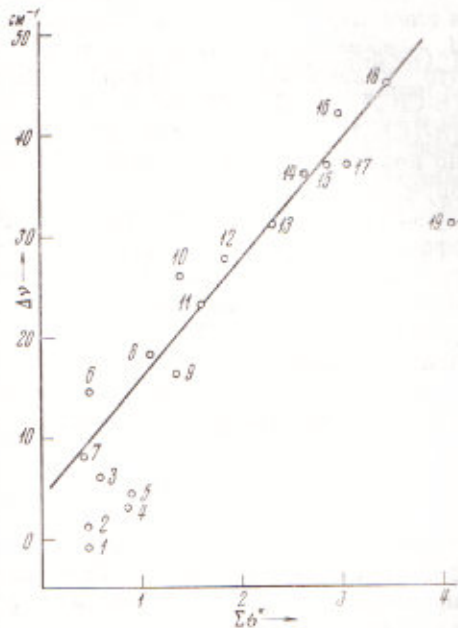
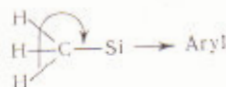


Рис. 1. Зависимость между величинами  $\Delta\nu$  и суммами индуктивных констант  $\Sigma\sigma^*$  трех заместителей в силанах  $\text{Alk}_{3-n}(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{SiH}$ . Нумерация точек на графике та же, что в табл. 1

атома кремния, т. е., как следует из изложенного, с повышением положительного заряда на центральном элементе. Из рис. 1 следует, что рассматриваемая зависимость близка к линейной. Если прямую провести через точки, соответствующие соединениям №№ 7—9, 11—18 ( $\Delta\nu = 12\Sigma\sigma^* + 4$ , метод наименьших квадратов,  $r = 0,984$ ), становятся отчетливо заметными небольшие положительные отклонения для соединений №№ 6 и 10 и отрицательные отклонения для метилсиланов №№ 1—5 и

19. Полярное сопряжение  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}$  действует в том же направлении, что и эффект  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия. Этим объясняется механизм явления, интерпретируемого при изучении дипольных моментов как увеличение  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия при введении в пара-положение к элементу IVB группы электронодонорных заместителей<sup>(12)</sup>. Эффект  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия в молекуле при этом отнюдь не увеличивается, на что указывают, например, значительно большие значения  $\Delta\nu$  в  $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$  ( $36 \text{ см}^{-1}$ ) и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$  ( $28 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $[n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiH}$  ( $14 \text{ см}^{-1}$ ). Полярное сопряжение лишь незначительно повышает л-акцепторные свойства атома кремния, которые в основном определяются величиной заряда на центральном атоме, зависящей от  $-I$ -эффекта арильных заместителей. Весьма показательным, что в  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$  эффект  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия очень велик из-за большого  $-I$ -эффекта трехпентафторфенильных заместителей, резко повышающих положительный заряд на атоме кремния. Значение  $\Delta\nu$  в  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$ , вычисленное по уравнению  $\Delta\nu = 12\Sigma\sigma^* + 4$  ( $151 \text{ см}^{-1}$ ), близко к экспериментально найденной величине  $\Delta\nu$  ( $161 \text{ см}^{-1}$ ).

Завышение значений  $\Delta\nu$  в метилсиланах (соединения №№ 1—5, 19) обусловлено  $\sigma, \sigma$ -сопряжением



действующим в направлении, обратном эффекту  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия, и, по-видимому, возрастающим при увеличении  $-I$ -эффекта арильного заместителя. Последнее следует из большой величины отклонения точки, соответствующей соединению  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ .

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
12 I 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Jaffe, J. Phys. Chem., 58, 185 (1954). <sup>2</sup> D. P. Craig, A. Mascoll et al., J. Chem. Soc., 1954, 332. <sup>3</sup> А. Н. Егорович, Н. С. Вязанкин, ДАН, 196, 99 (1971). <sup>4</sup> А. Н. Егорович, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хорошев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2609. <sup>5</sup> J. Chatt, C. Eaborn et al., J. Chem. Soc. A, 1970, 1343. <sup>6</sup> D. E. Webster, J. Chem. Soc., 1960, 5132. <sup>7</sup> Т. А. Машуркова, М. И. Кабачник, Усп. хим., 38, 1751 (1969). <sup>8</sup> В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, стр. 150. <sup>9</sup> Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., 1965, стр. 330. <sup>10</sup> Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 2, М., 1969, стр. 85. <sup>11</sup> В. И. Минин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, Л., 1968, стр. 180. <sup>12</sup> V. Vaisarova, J. Hetflejs, V. Chvalovský, J. Organomet. Chem., 22, 395 (1970).