

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Ф. АНДРОНОВ, В. А. ДРОЗДОВ,
Д. Я. ЖИНКИН, А. П. КРЕШКОВ, М. М. МОРГУНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ Я. М. Р. N¹⁴ И Н¹
ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В НЕКОТОРЫХ
АМИНОСИЛАНАХ**

Одним из перспективных классов кремнийорганических соединений, позволяющих получать полимеры с ценными свойствами, являются соединения с Si—N-связью (1). Расчет (2) и экспериментальные исследования показали, что в аminosиланах большое значение имеет делокализация неподеленных электронов азота вследствие наличия у кремния свободных *d*-орбиталей, приводящая к плоской структуре молекулы трисилиламина (3), повышению порядка и энергии связи Si—N (2, 4) и понижению основности аminosилана по сравнению с органическими аминами (5, 6). Степень такой делокализации должна, по-видимому, существенно зависеть от строения соединения. В связи с этим в настоящей работе при помощи спектроскопии я.м.р. N¹⁴ и Н¹ изучены электронные эффекты заместителей и их влияние на (*p* → *d*)π-связывание в некоторых аminosиланах.

Спектры п.м.р. снимали в растворах CCl₄ и C₆H₆ при концентрации 2,5 мол.%. В качестве внутреннего эталона использовали циклогексан. Химические сдвиги протонов NH измеряли при концентрации от 100 до 12% и экстраполировали к бесконечному разбавлению. Для я.м.р. N¹⁴ в качестве внутреннего эталона использовали нитрометан (5%). Результаты исследования, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в спектрах п.м.р. и N¹⁴ некоторых кремнийорганических соединений, содержащих связь Si—N, наблюдается спин-спиновое расщепление непосредственно связанных атомов азота и водорода NH (рис. 1). Как известно (7),

Таблица 1

Химические сдвиги я. м. р. N¹⁴ и Н¹ в аminosиланах

Соединение	Химический сдвиг N ¹⁴ , м. д.	Δ <i>f</i> , гц *	Химические сдвиги п. м. р. τ, м. д.			J _{N—H} , гц
			CH ₃ (в CCl ₄)	>N—H	CH ₃ (в C ₆ H ₆)	
1. [(CH ₃) ₃ Si] ₃ N	345 ± 2	180	9,823	—	9,751	—
2. (CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃	352 ± 2	40	9,946	9,982	9,894	45,0
3. (CH ₃) ₃ SiNCH ₃ Si(CH ₃) ₃	361 ± 3	140	9,936	—	9,856	—
			7,535	—	7,579	—
4. (CH ₃ O) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃	369 ± 0,5	248	9,948	9,760	9,826	—
			—	—	6,494	—
5. (C ₂ H ₅) ₃ SiNH ₂	373 ± 1	33	9,135 (CH ₃)	9,830	9,015 (CH ₃)	—
			9,599 (CH ₂)	—	9,479 (CH ₂)	50,6
			(J _{N—H} = 9,8)	—	(J _{N—H} = 9,8)	—
6. (CH ₃ O) ₃ SiNHSi(OCH ₃) ₃	380 ± 3	476	6,482	9,450	6,435	—
7. NH ₃	383 ± 10	—	—	—	—	—

* Спектры N¹⁴ сняты на частоте 4,337 Мгц (J_{N—H} = 9,8).

такое расщепление наблюдается (за исключением изонитрилов) в органических азотсодержащих соединениях только при повышенной температуре (от 50 до 250° С), подавляющей квадрупольное уширение и при добавлении в раствор следов кислоты, снимающей уширение спектральных линий, вызванное протонным обменом.

Наблюдаемое спин-спиновое расщепление в аminosиланах $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$ свидетельствует о достаточно высокой симметрии электронного окружения азота, как это имеет место в аммониевом

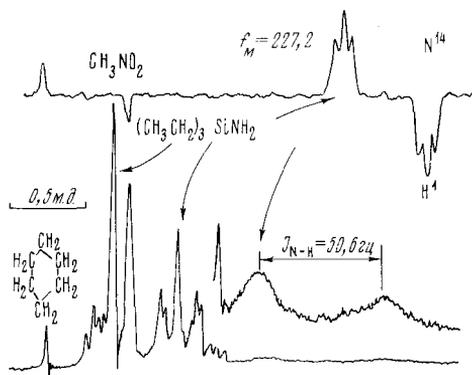


Рис. 1

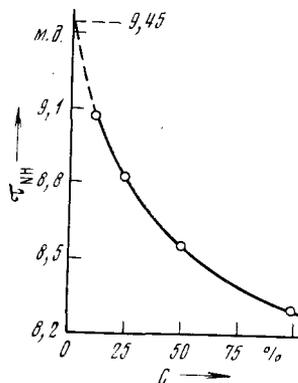


Рис. 2

Рис. 1. Спин-спиновое расщепление непосредственно связанных атомов азота и водорода в спектрах п.м.р. и N^{14} соединения $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$

Рис. 2. Зависимость химического сдвига п.м.р. NH в $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_2\text{NH}$ от концентрации в CCl_4

ионе. Отсутствие расщепления в случае $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{OCH}_3)_3$ и $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_2\text{NH}$ может быть вызвано, с одной стороны, интенсивной квадрупольной релаксацией азота, с другой — протонным обменом в растворе. Последнее в определенной мере подтверждается зависимостью (рис. 2) химического сдвига протона NH от концентрации в CCl_4 . Увеличение химических сдвигов и ширины линий N^{14} в направлении от гексаметилдисилазана к гексаметоксидисилазану показывает, что симметрия электронного окружения азота уменьшается симбатно с уменьшением делокализации неподеленной пары азота, что должно привести к большей квадрупольной релаксации и исчезновению видимого спектрального расщепления.

Мы пытались связать химические сдвиги азота N^{14} со степенью делокализации его неподеленных электронов, которую оценивали резонансными константами заместителей у атомов кремния и азота. Для этого была вычислена проводимость кремнием резонансных эффектов

$$z_R(\text{Si}) = \frac{\sigma_R(\text{CH}_3) [\tau_{(4)} - \tau_{(2)}]}{3 [\sigma_R(\text{OCH}_3) - \sigma_R(\text{CH}_3)] [\tau_{(3)} - \tau_{(2)}]} = 0,24$$

и константа М-эффекта кремния

$$\sigma_R(\text{Si}) = \frac{\sigma_R(\text{CH}_3) [\tau_{(7)} - \tau_{(6)}]}{2 [\tau_{(2)} - \tau_{(3)}]} - 3z_R(\text{Si})\sigma_R(\text{OCH}_3) = 0,49,$$

где $\sigma_R(\text{CH}_3)$ и $\sigma_R(\text{OCH}_3)$ — резонансные константы указанных в скобках заместителей⁽⁸⁾, τ — экспериментальный химический сдвиг N^{14} соответствующего соединения. Константы сильных заместителей равны: $\sigma_R(\text{Si}(\text{CH}_3)) = 0,37$; $\sigma_R(\text{Si}(\text{OCH}_3)) = 0,04$. Связь химических сдвигов N^{14} и суммы резонансных констант заместителей, выражаемая уравнением регрессии $\tau_{\text{N}^{14}} = 383,5 - 36,7 \Sigma \sigma_R$, $r = 0,985$, представлена на рис. 3. Здесь же приведены данные для ширины спектральных линий N^{14} .

Химические сдвиги протона NH оценивали индукционными константами заместителей, причем было принято, что затухание индукционного эффекта, вносимое кремнием, составляет $z^*(\text{Si}) = 0,4z^*(\text{CH}_2) = 0,14$. Индукционную константу сильных заместителей вычисляли из уравнения $\sigma^*(\text{SiR}_3) = \sigma^*[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] + z^*(\text{Si})\Sigma\sigma^*(\text{R})$. Величина $\sigma^*[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] = 0,38$ вычислена из уравнения регрессии $\tau(\text{CH}_3) = 10,01 - 0,13 \Sigma\sigma^*$ по химическому сдвигу гексаметилдисилана $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁽⁹⁾ (использованное

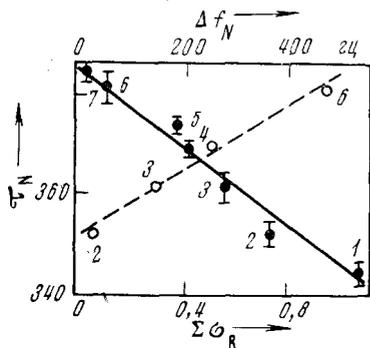


Рис. 3

Рис. 3. Корреляция химических сдвигов и ширины линий я.м.р. N^{14} суммой резонансных констант заместителей в аminosиланах

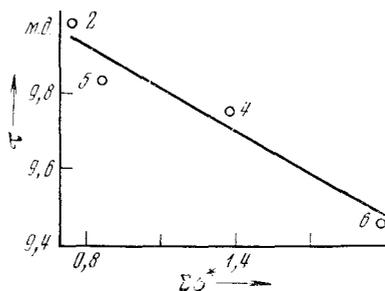


Рис. 4

Рис. 4. Корреляция химических сдвигов протонов NH суммой индукционных констант заместителей у атома азота

уравнение получено для ряда метилхлорсиланов, $r = 0,995$). Связь химических сдвигов п.м.р. NH и суммы индукционных констант заместителей представлена на рис. 4.

Приведенные результаты показывают, что заместители у атомов кремния и азота существенно влияют на распределение электронной плотности в молекулах аminosиланов. Увеличение у кремния числа алкоксигрупп уменьшает двоевязность ($(p-d)\pi$ -связывание) $\text{Si} \cdots \text{N}$ из-за частичного заполнения d -орбиталей кремния неспаренными электронами кислорода. Локализация электронной пары на азоте должна привести к росту основности аminosилана, увеличению химического сдвига к N^{14} , асимметрии его электронного окружения и росту квадрупольной релаксации. При этом увеличивается ширина спектральных линий непосредственно связанных N^{14} и H^1 и при некоторых условиях спин-спинового расщепления не наблюдается. Поляризация σ -связей аminosиланов за счет индукционных эффектов заместителей (OCH_3 , H) проявляется в дезэкранировании протона NH и должна привести к увеличению его кислотности.

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. I. Avlett, *Preparative Inorg. Reactions*, **2**, 93 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, № 9, 100840 (1965). ² P. G. Perkins, *Chem. Commun.*, № 6 268 (1967). ³ K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6491 (1955). ⁴ E. Rochow, *Monatsh.*, **95**, 750 (1964). ⁵ E. A. Ebsworth, H. I. Emelevs, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2150. ⁶ E. A. Ebsworth, N. Sheppard, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **9**, 95 (1959). ⁷ Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, **2**, М., 1969. ⁸ H. S. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958). ⁹ R. West, F. A. Kramer et al., *J. Organometall. Chem.*, **8**, 79 (1967).