

УДК 544.67+544.572.5+547.24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

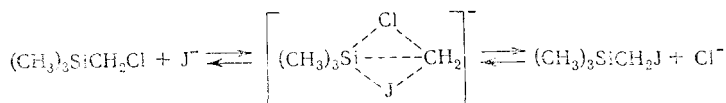
В. П. ФЕИНИН, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

МЕХАНИЗМ α -ЭФФЕКТА В α -КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ IVБ ГРУППЫ

Накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал по реакционной способности органических соединений мезоидов (кремния, германия и олова), а также данные их исследования с помощью и.к., я.м.р., я.к.р. спектроскопии и других физических методов позволяют прийти к заключению, что соединения, содержащие группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M}-\text{C}-\text{X} \\ \diagdown \end{array}$ (M = Si, Ge, Sn; X = галоген, N, O, S и т. д.), во многих случаях ведут себя аномально. Эта аномалия объяснена внутримолекулярной координацией между атомами M и X (« α -эффект» (¹⁻³)).

Так, например, в $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$ и $\text{X}_3\text{GeCH}_2\text{Y}$ (X, Y = галоген) валентные колебания связей C—H лежат в области, характерной для трехчленного цикла (⁶). В и.к. спектрах α -аминотриметилсиланов и -силоксанов совершенно не наблюдается поглощения, характерного для свободных групп NH_2 или NH (⁷). На наличие внутримолекулярного координационного взаимодействия $\text{N} \leftarrow \text{SN}$ указывает замедление инверсии азота в триалкил-(N-азиридинилметил)-станнанах, так как для изменения конфигурации, кроме преодоления инверсионного барьера, необходим разрыв связи $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ (⁶) и т. д.

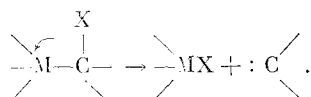
Идея координационного взаимодействия между атомами M и X в переходном состоянии неоднократно привлекалась для объяснения аномальной реакционной способности органических соединений элементов IVБ группы типа $\text{R}_3\text{MCH}_2\text{X}$. Так, например, относительно высокая реакционная способность триметил-(хлорметил)-силана по отношению к иону J^- объяснялась стабилизацией переходного состояния за счет одновременного взаимодействия приближающегося иона юда с атомом углерода и вакантными 3d-орбиталями атома кремния (^{8, 9}). Уходящий же ион хлора таким же образом взаимодействует с атомами Si и C (^{9, 10}):



Аналогичный механизм постулировался для реакции триметил-(хлорметил)-силана с ионом SCN^- (¹⁰) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (¹⁰) и т. д.

Достаточно убедительным доказательством внутримолекулярной координации между атомами M и X в молекулах, содержащих группировку

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M}-\text{C}-\text{X} \\ \diagdown \end{array}$, могут служить реакции их перегруппировки, протекающие с разрывлением связи M—C и миграцией заместителя X от атома углерода к атому M (¹¹⁻¹³):



Превращения по этой схеме свидетельствуют, что в определенных случаях связь $X \cdots M$ может оказаться даже прочнее, чем связь $M-C$. Реакции такого типа наблюдаются, например, при пиролизе некоторых α -хлорили α -фторалкилсиланов и т. д. (¹¹⁻¹³).

Во всех рассмотренных выше (и многих других подобных им) случаях предполагается, что в координационном взаимодействии принимают участие вакантные d -орбитали атома M и неподеленная пара электронов атома X . При этом каким-либо экспериментальные доказательства участия во взаимодействии между атомами M и X именно неподеленной пары электронов атома X в литературе отсутствуют.

Если такое взаимодействие действительно существует, можно ожидать, что в молекулах, содержащих группировку $\text{M}-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{X}$, угол $M-C-X$

должен быть меньше тетраэдрического, а невалентное расстояние $M \cdots X$ приближаться к сумме ковалентных радиусов этих атомов. Однако установленная с помощью микроволновой спектроскопии геометрия молекулы H_3SiCH_2Cl (¹⁴) и электронографическое исследование молекулы Cl_3SnCH_2Cl в газовой фазе (¹⁵) нельзя считать подтверждением этого предположения. Угол $Si-C-Cl$ в молекуле H_3SiCH_2Cl равен $109,3^\circ$ (¹⁴), найденное по длинам связей $Si-C$ и $C-Cl$ и углу $Si-C-Cl$ невалентное расстояние $Si \cdots Cl$ ($3,000 \text{ \AA}$) значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов Si и Cl . Угол $Sn-C-Cl$ в молекуле Cl_3SnCH_2Cl даже несколько больше тетраэдрического (113°), а расстояние $Sn \cdots Cl$ ($3,31 \text{ \AA}$) превышает сумму ковалентных ($2,39 \text{ \AA}$), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых ($3,95 \text{ \AA}$) радиусов атомов Sn и Cl (¹⁵). Хотя эти данные и не подтверждают существование внутримолекулярной координации между атомами M и X , но они и не исключают его, так как полученные значения невалентных расстояний $M \cdots X$ значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов M и X .

Исследование соединений ряда $RR'R''MCH_2Cl$ ($M = Si, Ge, Sn$; R, R' и R'' — любые заместители, как электроноакцепторные, так и электронодонорные) методом я.к.р. при $77^\circ K$ подтверждает наличие внутримолекулярного взаимодействия между атомами M и Cl (¹⁻⁵). Частоты я.к.р. Cl^{35} элементоорганических соединений этого ряда оказываются значительно выше частот я.к.р. аналогично построенных органических соединений ($M=C$), в то время как значения электроотрицательности атомов M и индукционных констант заместителей $RR'R''M$ требуют обратного соотношения частот я.к.р. Завышенные значения частот я.к.р. изоструктурных соединений с $M = Si, Ge, Sn$ по сравнению с их органическими аналогами ($M=C$) обусловлены понижением числа p -электронов на p_z -орбитали атома хлора (N_z), которые, по-видимому, переходят на вакантные d -орбитали атома M . В случае же перехода на них неподеленных электронных пар атома хлора (как обычно принято считать), находящихся на p_x - или p_y -орбиталях, частота я.к.р. Cl^{35} понижалась бы, так как она является функцией числа несбалансированных электронов:

$$\nu = f \left(-\frac{N_x + N_y}{2} - N_z \right),$$

где N_x, N_y и N_z — число p -электронов соответственно на p_x -, p_y - и p_z -орбиталях атома хлора.

Таким образом, координационное взаимодействие между атомами M и X в молекулах, содержащих группировку $\text{M}-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{X}$ (« α -эффект»), осу-

ществляется за счет перехода на вакантные d -орбитали атома M (например, d_{xy} -орбитали) σ -электронов атома X , участвующих в связи $C-X$. В этом случае образуется трехцентровая связь «замкнутого» типа, обусловленная перекрыванием p -орбиталей атома X , sp^3 -гибридизованных

орбиталей углерода и вакантных d -орбиталей (типа d_{xy} -орбиталей) атома М. Оси этих орбиталей направлены внутрь разностороннего треугольника, образованного атомами М, С и Х.

На возможность образования трехцентровой связи за счет обобществления одной пары электронов тремя атомными ядрами указывал еще Лонге-Хиггинс (¹⁶). Наличие трехцентровой связи предполагалось в диборане B_2H_6 (¹⁷). Существованием такой связи можно объяснить устойчивость иона H_3^+ и т. д. (¹⁸).

В молекулах, содержащих группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ M-C-X \\ \diagdown \end{array}$, связь С—Х, по-видимому, поляризуется под действием атома М и изгибается. В результате степень перекрывания орбиталей атомов С и Х уменьшается, что эквивалентно снижению электроноакцепторных свойств атома Х, и находится

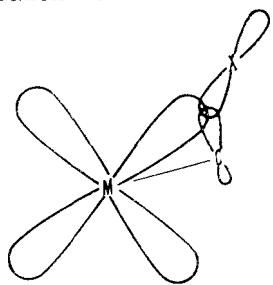


Рис. 1

в хорошем согласии с повышенным значением частот я.к.р. Cl^{35} молекул ряда $RR'R''MCH_2Cl$ (¹⁻⁵).

Такая модель внутримолекулярного взаимодействия не противоречит пространственной структуре молекул ряда R_3MCH_2X , установленной методами газовой электронографии (¹³) и микроволновой спектроскопии (¹⁴), так как не требует уменьшения угла $M-C-X$ по сравнению с тетраэдрическим.

Таким образом, аномальные свойства соединений, содержащих группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ M-C-X \\ \diagdown \end{array}$ и, в частности, повышение

частоты я.к.р. Cl^{35} молекул подобного типа при $M = Si, Ge, Sn$ и $X = Cl$, по сравнению с органическими аналогами ($M = C$) могут быть обусловлены двумя факторами: 1) переходом p_σ -электронов атома Х на вакантные d -орбитали атома М и 2) поляризацией связи С—Х под влиянием атома М. Оба эти фактора, очевидно, необходимы для образования трехцентровой связи и вызывают понижение σ -электронной плотности на атоме Х.

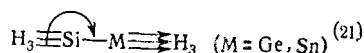
Рассмотренные выше экспериментальные данные и предложенный механизм α -эффекта позволяют сделать вывод, что энергия взаимодействия между атомами М и Х определяется степенью перекрывания участвующих в образовании трехцентровой связи атомных орбиталей, которая, в свою очередь, зависит: 1) от геометрии фрагмента $\begin{array}{c} \diagup \\ M-C-X \\ \diagdown \end{array}$, 2) от способности вакантных d -орбиталей атома М участвовать в координации и 3) от типа атомных орбиталей, образующих связь С—Х.

Образование трехцентровой связи, по-видимому, возможно и в группировках $\begin{array}{c} \diagup \\ MCH_3 \\ \diagdown \end{array}$, где предполагалось существование σ, σ -сопряжения.

Считалось, что сверхсопряжение между связями М—С и С—Н может проявляться в молекулах ряда $(CH_3)_4M$ ($M = C, Si, Ge, Sn, Pb$) (¹⁹). О гиперконъюгации, особенно отчетливо проявляющейся при $R = CH_3$, говорит изменение экранирования протона, связанного с атомом кремния, в спектрах п.м.р. соединений рядов R_3SnH , R_2SnH_2 и $RSnH_3$ ($R =$ алкил) и частот ν_{Sn-H} в их и.к. спектрах (²⁰). Сверхсопряжение предполагалось также в молекулах ряда $RR'R''SiH$ на основании их и.к. спектров и спектров п.м.р. Эти данные показывают, что способность к σ, σ -сопряжению связей С—Н метильных групп значительно сильнее, чем других алкильных заместителей (²¹). Это согласуется со спектрами я.к.р. Cl^{35} органических соединений рядов RCl , $RCOCl$ и $n-RC_6H_5CH_2Cl$ (²²), которые указывают на участие в сверхсопряжении только метильных групп. σ, σ -Сопряжение связи С—Cl со связями С—Н групп CH_3 или CH , если и имеет место, то прояв-

ляется очень слабо (²²). Обнаруженное экспериментально участие в сверхсопряжении группы CH_3 , а не CH_2 или CH , можно объяснить образованием дополнительной трехцентровой связи между атомами водорода группы CH_3 , обусловленной перекрыванием трех s -орбиталей, как предполагалось в случае иона H_3^+ (¹⁸).

Наличие эффекта σ, σ -сопряжения постулировалось также в молекулах ряда $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ (²¹). Определение констант σ^* групп GeH_3 и SnH_3 на основании частот валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{H}$ молекул H_3SiGeH_3 и H_3SiSnH_3 показывает, что эти группы имеют электроноакцепторный характер, несмотря на меньшую электроотрицательность атомов Ge и Sn по сравнению с атомом углерода. Это объяснено эффектом σ, σ -сопряжения.



Сверхсопряжение предполагалось и в других молекулах, содержащих группировки MH_3 ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}$) (²¹).

Согласно существующим представлениям, σ, σ -сопряжение в молекулах ряда RR'R''MM'H_3 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) обусловлено смещением σ -электронов связей $\text{M}'-\text{H}$ на соседнюю связь $\text{M}-\text{M}'$. Однако, на наш взгляд, все случаи аномального поведения соединений, содержащих группировку $\text{M}-\text{M}'\text{H}_3$, могут быть объяснены (как и в случае молекул

с группировкой $\text{M}-\text{C}-\text{X}$) образованием трехцентровой связи за счет

перекрывания трехцентровой орбитали атомов водорода в группе $\text{M}'\text{H}_3$, sp^2 -гибридизованных орбиталей атома M' и вакантных d -орбиталей атома M . Смещение же электронов связей $\text{M}'-\text{H}$ на соседнюю связь $\text{M}-\text{M}'$ не по индукционному механизму, по-видимому, возможно только при значительном уменьшении угла $\text{H}-\text{M}'-\text{M}$ по сравнению с тетраэдрическим, что мало вероятно.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
21 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Фешин, Кандидатская диссертация, Рига, 1970. ² М. Г. Воронков, В. П. Фешин, V Международный конгресс по металлоорганической химии, М., 1971, Тез. докладов, 1, 31 (1971). ³ М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Тез. докл. Всесоюз. совещ. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений переходных элементов, Рига, 1971, стр. 87. ⁴ М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., ЖОХ, 41, 2211 (1971). ⁵ M. G. Voronkov, V. P. Feshin, in: Determination of Organic Structures by Physical Methods, 5, N. Y., 1972.
- ⁶ Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, ДАН, 164, 1054 (1965). ⁷ J. E. Noll, B. F. Daubert, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., 73, 3871 (1951).
- ⁸ C. Eaborn, J. C. Jeffrey, J. Chem. Soc., 1954, 4266. ⁹ G. D. Cooper, M. Prober, J. Am. Chem. Soc., 76, 3943 (1954). ¹⁰ R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, J. Organomet. Chem., 5, 233 (1966). ¹¹ C. Eaborn, R. W. Bott, in: Organometallic Compounds of the Group IV Elements, N. Y., 1968. ¹² R. W. Bott, Organomet. Chem. Rev. B, 7, 175 (1971). ¹³ M. J. Newlands, Organomet. Chem. Rev., B, 7, 1 (1971). ¹⁴ R. H. Schwendeman, G. D. Jacobs, J. Chem. Phys., 36, 1251 (1962).
- ¹⁵ И. А. Рогова, М. А. Силицына и др., ЖСХ, 13, 15 (1972). ¹⁶ H. C. Longuet-Higgins, J. Chim. Phys., 46, 268 (1949). ¹⁷ W. H. Eberhardt, B. Grawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 22, 989 (1954). ¹⁸ М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, М., 1972. ¹⁹ A. L. Allred, E. G. Rochov, J. Inorg. and Nucl. Chem., 5, 269 (1958). ²⁰ Y. Kawasaki, K. Kawakami, T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1102 (1965). ²¹ А. Н. Егорочкин, Докторская диссертация, Горький, 1971. ²² М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Э. П. Иопова, Теоретич. и эксп. хим., 7, 40 (1971).