

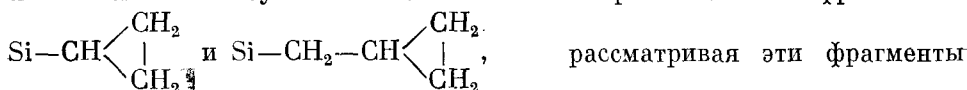
УДК 541.67+547.245

ХИМИЯ

В. А. КУЗНЕЦОВ, А. Н. ЕГОРОВ, академик Г. А. РАЗУВАЕВ,  
В. Ф. МИРОНОВ, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ, В. В. ЩЕРБИНИН

### ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПРОПАНА

Давно известно, что циклопропан и его производные по химическим свойствам отличаются ненасыщенностью, что проявляется в их способности к реакциям присоединения, характерным для соединений с кратными связями и не присущим алициклическим соединениям с числом углеродных атомов в цикле большим трех <sup>(1)</sup>. Такое поведение циклопропана объясняется особенностями электронного строения его молекулы. Электронная делокализация в циклопропановом кольце, вследствие которой связи кольца приобретают в значительной степени  $\pi$ -характер, в рамках метода молекулярных орбиталей описывается следующим образом. Молекулярные орбитали циклопропанового кольца образованы взаимным перекрыванием  $2p$ -орбиталей и перекрыванием гибридных  $sp^2$ -орбиталей. Оси всех этих орбиталей расположены в плоскости кольца <sup>(2)</sup>. (Более подробно о строении производных циклопропана см. <sup>(1)</sup>.) Существенный  $p$ -характер связывающих молекулярных орбиталей приводит к тому, что трехчленный цикл вступает в сопряжение с ненасыщенными органическими группировками. Это отчетливо проявляется при изучении химических <sup>(1)</sup> и физических <sup>(3)</sup> свойств производных циклопропана. Менее изучены кремнийорганические производные циклопропана. Поэтому представлялось важным изучение возможности сопряжения в фрагментах



по аналогии с группировками  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , а также  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , для которых эффекты  $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия и  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения играют существенную роль <sup>(4, 5)</sup>.

В качестве метода исследования нами предпринято изучение электронных спектров поглощения комплексов с переносом заряда (КПЗ) производных циклопропана с иодом. При образовании донорно-акцепторных комплексов типа КПЗ производные циклопропана выступают в качестве  $\pi$ -доноров (Д), а иод — в качестве  $\sigma$ -акцептора (А). Комплексы Д, А имеют полосу поглощения в электронном спектре, не наблюдающуюся в спектрах Д и А в отдельности. Основное состояние (о.с.) слабых комплексов  $\pi, \sigma$ -типа представляет собой преимущественно незаряженную структуру, а возбужденное состояние (в.с.) является ионной структурой  $\text{D}^+\text{A}^-$  со значительным переносом заряда от Д к А <sup>(6)</sup>. Энергия полосы переноса заряда ( $h\nu_{\text{пз}}$ ) в электронном спектре КПЗ при неизменном А линейно связана с потенциалом ионизации донора ( $I_{\text{д}}$ )

$$h\nu_{\text{пз}} = aI_{\text{д}} + b, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые константы. Для КПЗ различных доноров с подом и тетрацианоэтиленом зависимость (1) подтверждена экспериментально <sup>(7)</sup>. Учитывая (1) и принимая во внимание, что между  $I_{\text{д}}$  и  $\sigma_{\text{п}}^+$ -константами Брауна—Окамото для производных бензола (а в некоторых случаях и между  $I_{\text{д}}$  и  $\sigma_{\text{п}}$ -константами Гаммета) заместителей <sup>(8)</sup> имеет место

линейная корреляция, следует ожидать, что значения  $\nu_{\text{пз}}$  и  $\sigma^+$  (или  $\sigma_{\text{п}}$ ) будут связаны линейной зависимостью. Подобные зависимости  $\nu_{\text{пз}}$  от электронных эффектов заместителей обнаружены для производных бензола (9), нафталина (10), тиофена (11). Общим выводом этих работ является следующее. Значения частот полос переноса заряда  $\nu_{\text{пз}}$  понижаются при введении в молекулу электронодонорных заместителей и возрастают при наличии электроноакцепторных заместителей. Электронодонорные заместители повышают энергию молекулярных орбиталей Д, приближая их к энергии незаполненных орбиталей А. Эффект электроноакцепторных заместителей является положительным. Рассмотрим на основании изложенного данные по  $\nu_{\text{пз}}$ , представленные в табл. 1. Для сопоставления с  $\nu_{\text{пз}}$

Таблица 1

Длины волн ( $\lambda$ ) и частоты ( $\nu$ ) в электронных спектрах комплексов с переносом заряда изученных соединений

№ соединения	Соединение	№ соединения		Соединение	№ соединения		
		$\lambda_{\text{пз}}$ , нм	$\nu_{\text{пз}}$ , см <sup>-1</sup>		$\lambda_{\text{пз}}$ , нм	$\nu_{\text{пз}}$ , см <sup>-1</sup>	
1	<chem>C6H5Si(CH3)3</chem>	302	33100	14		292	34250
2	<chem>C6H5CH2Si(CH3)3</chem>	337	29700				
3	<chem>C6H5CH2CH2Si(CH3)3</chem>	307	32600	15		286	34950
4	<chem>C6H5C(CH3)3</chem>	310	32250				
5	<chem>CH2=CHSi(CH3)3</chem>	280	35700				
6	<chem>CH2=CHCH2Si(CH3)3</chem>	305	32800	16		283	35350
7	<chem>CH2=CHCH2CH2Si(CH3)3</chem>	292	34250				
8	<chem>CH2=CHCH2CH2CH2CH3</chem>	292	34250	17		398	25150
9		307	32550				
10		368	27150	18		380	26300
11		335	29850	19		392	25500
12		328	30500	20		335	29850
13		296	33800	21		313	31950
				22		297	33650

в КПЗ производных циклопропана в табл. 1 приведены также данные по КПЗ производных бензола, взятые из работы (12), и по КПЗ производных этилена, полученные в настоящей работе. Из данных табл. 1 видно, что при последовательном переходе  $\text{AlkX} - (\text{CH}_3)_3\text{SiX} - (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X} - (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  (где  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{CH}_2 = \text{CH}$ ) полосы переноса заряда сначала смещаются в коротковолновую область, затем в длинноволновую и далее снова — в коротковолновую область спектра. Значения  $\nu_{\text{пз}}$  в производных типа  $\text{AlkX}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  примерно одинаковы. На основании данных (9-12) отмеченную закономерность изменения  $\nu_{\text{пз}}$  можно объяснить следующим. При переходе от  $\text{AlkX}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  алкильная группа заменяется группой  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , индуктивный эффект  $+I$ -эффект которой много больше. Но триметилсилильная группа в отличие от алкильной обладает противоположным направлением (по отношению к  $+I$ -эффекту) эффектом  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия (эффект  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия состоит в частичной делокализации электронов X на  $3d$ -орбитали атома кремния). В результате группа  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  становится более электроноакцепторной по сравнению с алкильной группой, а полоса переноса заряда смещается в коротковолновую область. При переходе от  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X}$

наблюдается смещение полосы переноса заряда в длинноволновую область. Это опять-таки нельзя было ожидать на основании только I-эффекта, так как константы  $\sigma^*$  групп  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  равны соответственно  $-0,9$  и  $-0,3$ . Поэтому, судя по значениям  $\sigma^*$ , полоса переноса заряда в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X}$  должна была бы находиться в более коротковолновой области. Наблюдаемые на опыте аномально высокие электронодонорные свойства фрагмента  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  обусловлены эффектом  $\sigma, \pi$ -сопряжения  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Наличие эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения в бензильных

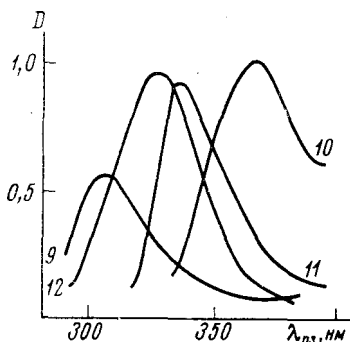


Рис. 1

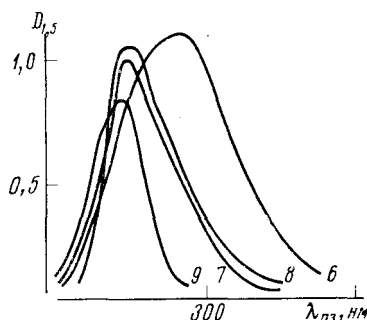


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения КПЗ производных циклопропана с иодом в  $\text{CCl}_4$  (здесь и на рис. 2 нумерация спектров на графике соответствует нумерации в табл. 1)

Рис. 2. Спектры поглощения КПЗ производных этилена с иодом в  $\text{CCl}_4$

и аллильных производных элементов подгруппы кремния в настоящее время установлено на основании химических данных (<sup>4</sup>, <sup>12</sup>), теоретических расчетов (<sup>13</sup>) и спектроскопических свойств (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>, <sup>9</sup>, <sup>12</sup>).

При переходе от соединений  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  полоса переноса заряда смещается в коротковолновую область спектра. При этом как указано выше, значения  $\nu_{\text{пз}}$  в производных типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  оказываются близкими к положению полос переноса заряда в соответствующих соединениях  $\text{AlkX}$ . Таким образом, группа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ , в отличие от  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ , влияет на  $\nu_{\text{пз}}$  только по индуктивному механизму (см. также (<sup>14</sup>)).

Сопоставим теперь данные по положению полос переноса заряда в производных циклопропана с рассмотренными выше закономерностями изменения  $\nu_{\text{пз}}$  в зависимости от заместителей в производных бензола, нафталина, тиофена, этилена. Сравним положения полос переноса заряда в соединениях №№ 9, 13–16. Это сравнение показывает, что при увеличении электроноакцепторных свойств трех заместителей у атома кремния, связанного с циклопропановым кольцом, значения  $\lambda_{\text{пз}}$  понижаются ( $\nu_{\text{пз}}$  возрастают). При введении метильной или этильной группы, которые являются электронодонорными, в циклопропановое кольцо (переход от соединения 9 к 17 и от 15 к 18) наблюдается весьма значительный ( $\sim 90$  нм) длинноволновый сдвиг полосы переноса заряда. В 2,2-дифторциклопропилсиланах (соединения №№ 19–22) увеличение электроноакцепторных свойств заместителей у атома кремния сопровождается сильным смещением полосы переноса заряда в коротковолновую область спектра.

Таким образом, характер влияния заместителей на электронные спектры КПЗ производных циклопропана в общем является аналогичным закономерностям, характерным для спектров КПЗ производных бензола, нафталина, тиофена и этилена. Электронодонорные заместители понижают значения  $\nu_{\text{пз}}$ , а электроноакцепторные повышают их.

Рассмотрим на основании этого изменение положения полос переноса заряда при последовательном переходе  $C_4H_9X-(CH_3)_3SiX-(CH_3)_3SiCH_2X-(CH_3)_3SiCH_2CH_2X$ , где  $X$  — циклопропильная группа (соединения №№ 9—12). При этом переходе полосы переноса заряда сначала смещаются в коротковолновую область, далее — в длинноволновую и, наконец, в коротковолновую (рис. 1). Следовательно, характер изменения положения полос совпадает с наблюдающимися для случаев, когда  $X$  — это группа  $C_6H_5$  или  $CH_2=CH$  (рис. 2). Это указывает на то, что для производных циклопропана также характерны эффекты  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия (фрагмент  $Si-X$ ) и  $\sigma, \pi$ -сопряжения (группировка  $Si-CH_2-X$ ). Фрагмент  $(CH_3)_3SiCH_2CH_2-$ , как и для производных бензола и этилена, обладает лишь индуктивным эффектом. Поэтому значения  $\lambda_{\pi\pi}$  и  $\nu_{\pi\pi}$  в соединениях № 11 и № 12 близки.

Отличительной особенностью спектров КПЗ производных циклопропана является положение полос переноса заряда в 2,2-дифторпроизводных в более длинноволновую область спектра по сравнению с аналогичными соединениями, не содержащими в кольце атомов фтора (соединения №№ 9, 19 и 16, 22). Это, по-видимому, связано с тем, что судя по значениям констант  $\sigma_p^+$ , атом фтора ( $\sigma_p^+ = -0,07$ ) является более электронодонорным по сравнению с атомом водорода ( $\sigma_p^+ = 0$ ). Детальное изучение эффектов сопряжения галогенов с циклопропановым кольцом требует проведения дополнительных экспериментов, которые мы предполагаем выполнить в дальнейшем.

В заключение отметим, что на основании электронных спектров КПЗ нами получена информация об электронных эффектах сопряжения с циклопропановым кольцом в возбужденном электронном состоянии. В возбужденном электронном состоянии сопряжение может усиливаться по сравнению с основным (<sup>9, 11</sup>). Это может быть одной из причин расхождения полученных нами данных с результатами работы (<sup>15</sup>), в которой методом я.м.р.  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие в дихлорциклопропилсиланах обнаружено не было.

Спектры получены на спектрофотометре «Perkin — Elmer 402». Для получения спектров КПЗ смешивались в объемном отношении 1:1 раствор изучаемого соединения в  $CCl_4$  (~0,5 мол/л) и раствор иода в  $CCl_4$  (~0,1 мол/л). Толщина поглощающего слоя 1—2 см.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
30 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Ю. Лукина, Усп. хим., т. 31, 901 (1962). <sup>2</sup> А. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., v. 45, 179 (1949). <sup>3</sup> В. Т. Александян, Автореф. докт. дисс., М., ИХЭОС, 1970. <sup>4</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Усп. хим., т. 41, 828 (1972). <sup>5</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2074. <sup>6</sup> R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., v. 72, 600 (1950). <sup>7</sup> C. N. R. Rao, S. N. Bhat, P. C. Dwivedi, Appl. Spectr. Rew., v. 51 (1971). <sup>8</sup> Э. Стрейтвицер, В кн.: Современные проблемы физической органической химии, М., 1974, стр. 9. <sup>9</sup> В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 216, № 4 (1974). <sup>10</sup> В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ЖОХ, т. 44, 1958 (1974). <sup>11</sup> В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 216, № 5 (1974). <sup>12</sup> H. Bock, H. Alt, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 1569 (1970). <sup>13</sup> R. D. Bach, P. A. Scherr, Tetrahedron Letters, 1973, 1099. <sup>14</sup> А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчилов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 152. <sup>15</sup> J. Schraml, E. G. Rochow, V. Chvalovský, J. Organomet. Chem., v. 13, 117 (1968).