

Э. А. ИШМАЕВА, О. А. САМАРИНА, В. М. ДЯКОВ,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СИЛАТРАНОВ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В работах (^{1, 2}) было показано наличие координационной связи в силатранах, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием электронов неподеленной пары атома азота с $3d$ -орбиталями кремния. В ходе дальнейших исследований (см., например, (³⁻⁶)) в литературе прочно утвердилась гипотеза о существовании в силатранах сильной трансаннулярной $N \rightarrow Si$ -связи. Наиболее веским доказательством трансаннулярного взаимодействия между атомами азота и кремния в силатранах принято считать большое отклонение их экспериментальных дипольных моментов от вычисленных по аддитивной схеме (^{7, 8}). Дипольный момент координационной связи $N \rightarrow Si$ оценен в 5,2D, момент силатранового остова без учета связи $N \rightarrow Si$ — 1D (⁷).

Рассмотрение различных физических свойств и конформаций соединений, содержащих силатрановый фрагмент, требует знания того, в какой степени полярность бицикла зависит от природы и положения заместителей. Чтобы получить соответствующие данные, мы определили аналогично (⁹) дипольные моменты ряда замещенных силатранов и сравнили их с рассчитанными по векторной аддитивной схеме с использованием имеющихся к настоящему времени данных о структуре силатранового бицикла (^{6, 10}) и полярности составляющих его связей. Рассмотрение дипольных моментов связей с участием атома кремния (¹¹) привело к выводу, что наиболее достоверными являются следующие значения: $m(Si \rightarrow O) = 2,25D$, $m(Si \rightarrow C) = 1,48D$ при $m(H \rightarrow C) = 0,28D$. Они и были использованы при расчете. Абсолютные значения обоих моментов хорошо согласуются с вычисленными приближенно из и.-к. спектров (¹²). Дипольные моменты связей $C \rightarrow O$ и $C \rightarrow N$ приведены в (¹³). Дипольный момент связи $C \rightarrow Cl$ в соединениях II—IV (1,36D) вычислен из экспериментального дипольного момента хлористого метилена, в соединениях V—VII — из экспериментального дипольного момента хлористого метила ($m(C \rightarrow Cl) = 1,58D$), дипольный момент связи $C \rightarrow J$ (1,35D) вычислен из экспериментального дипольного момента подсистемы метила (¹⁴). Валентные углы атома углерода считались тетраэдрическими. Результаты проведенных расчетов и экспериментальные дипольные моменты исследованных соединений приведены в табл. 1. Приведены также векторные разности экспериментальных и вычисленных моментов ($\Delta m_{\text{коорд}}$), отнесенных к оси симметрии бициклической силатрановой системы. При наличии у атома кремния нерегулярных заместителей именно эти величины, а не скалярные разности экспериментальных и вычисленных дипольных моментов, как это приведено в (⁷), характеризуют полярность трансаннулярной координационной связи $N \rightarrow Si$, создаваемой при переносе электронов неподеленной пары атома азота на вакантные d -орбитали кремния.

В отличие от результатов, полученных ранее (⁷), дипольный момент силатранового бицикла без учета трансаннулярной $N \rightarrow Si$ -связи вычислен равным 2,88D при направлении к атому кремния. Следует заметить, что если использовать данные по структуре силатранов и полярности состав-

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные дипольные моменты
 органилсилатранов $m - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} = 2,88 \text{ D}$

Соединение	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{выч}}$	$\Delta m^{\text{коорд}}$
I. $\text{CH}_3\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	5,30(7)		
	5,46	4,08	1,38
II. $\text{Cl}_2\text{CHSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	7,50	5,08	2,44
III. $\text{Cl}_2\text{CHSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	7,93	5,08	2,88
IV. $\text{Cl}_2\text{CHSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	8,19	5,08	3,14
V. $\text{CH}_3\text{CHClSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	5,95	4,99	1,02
VI. $\text{CH}_3\text{CHClSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	6,47	4,99	1,56
VII. $\text{CH}_3\text{CHClSi} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	6,69	4,99	1,78
VIII. $\text{JCH}_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{N}$	6,77	4,85	1,99

ляющих их связей, приведенные в ⁽⁸⁾, то получается даже большее значение (3,95D), а не 1 D. Дипольный момент связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ ($\Delta m_{\text{коорд.}}$) в соединении (I) равен 1,38 D и по абсолютной величине совпадает со скалярной разностью между экспериментальным и вычисленным дипольным моментами. Расстояние между атомами азота и кремния в (I) 2,10—2,20 Å ⁽¹⁵⁾, следовательно, вычисленная нами величина $m(\text{N} \rightarrow \text{Si})$ соответствует переносу заряда от атома азота к атому кремния примерно в 0,1 е. Обращает на себя внимание тот факт, что последовательное введение метильных групп в силатрановый бицикл к 3,7 и 10 атомам углерода (нумерацию см. в ⁽⁸⁾) вызывает последовательное увеличение дипольных моментов. При этом в рядах соединений II—IV и V—VII введение второго метила в силатрановый бицикл вызывает увеличение экспериментальных дипольных моментов III и VI на 0,4—0,5 D. Введение третьей метильной группы в обоих случаях вызывает меньшее увеличение дипольных моментов IV и VII (~ на 0,2 D). В рамках аддитивной схемы замена атома H на CH_3 -группу не меняет дипольный момент. В какой-то мере это изменение можно отнести за счет конформационных искажений полуциклов, но очевидно, что столь большие изменения полярности молекул не могут быть объяснены изменением пространственной ориентации связей C—O в данных соединениях. Возможно, электронная структура гетероциклического остова меняется под воздействием индуктивного влияния метильных групп или посредством вторичного стерического эффекта. Следовательно, величины координационных моментов и влияние на них заместителей в ацикличе-

ской части молекулы должны рассматриваться внутри рядов соединений с одинаковой степенью замещения в бицикле. Можно отметить, что $\Delta m_{\text{коорд}}$ безусловно зависит от заместителей при атоме углерода, связанным с кремнием, изменяясь симбатно электроотрицательности этой группировки. Для II—IV эти величины существенно больше, чем для V—VII, где в качестве заместителя имеется один атом хлора и электронодопorna метильная группа.

Таким образом, проведенное исследование доказывает ошибочность представлений об исключительно высокой полярности координационной N→Si-связи.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
28 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. L. Frye, G. E. Vogel, I. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 996 (1961).
- ² М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Хим. гетероциклич. соед., № 1, 51 (1965).
- ³ А. Н. Егорочкин, В. А. Пестунович и др., там же, № 2, 360 (1965).
- ⁴ Ю. П. Егоров, М. Г. Воронков и др., там же, № 1, 24 (1966).
- ⁵ М. Г. Воронков, Pure Appl. Chem., v. 13, 35 (1966).
- ⁶ В. А. Пестунович, М. Г. Воронков и др., Хим. гетероциклич. соед., сб. 2, 339 (1970).
- ⁷ М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан, там же, 58 (1965).
- ⁸ И. Б. Мажейка, Л. И. Либерт и др., там же, 561 (1968).
- ⁹ Э. А. Ишмаева, А. Н. Верецагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2695.
- ¹⁰ J. W. Turley, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 4026 (1968); v. 91, 4129, 4134 (1969).
- ¹¹ Л. К. Юлдашева, Р. П. Аршинова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 323.
- ¹² В. А. Арбузов, П. Ф. Ковалев и др., ДАН, т. 174, 320 (1967).
- ¹³ Э. И. Ишмаева, М. А. Пудовик и др., ДАН, т. 196, 630 (1971).
- ¹⁴ О. А. Осипов, В. Н. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., 1971.
- ¹⁵ Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме и др., Хим. гетероциклич. соед., № 5, 617 (1973).