

УДК 547.1'428+543.422.25

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. МИЛЕШКЕВИЧ, Н. Ф. НОВИКОВА

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $J(^{29}\text{SiH})$ ОТ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЛГИДРОСИЛАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Долгоплюсом 9 IV 1975)

В спектре п.м.р. органилгидросиланов при варьировании заместителей у атома кремния наиболее специфические изменения претерпевают константы спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) $J(^{29}\text{SiH})$. Для наиболее общего описания этих изменений предложены различные аналитические зависимости, в которых так или иначе используются эмпирические инкременты, вычисленные из тех же спектрометрических данных (¹⁻⁵). Наилучшие совпадения экспериментальных и вычисленных значений $J(\text{SiH})$ (отклонения в пределах 10 гц) для соединений общей формулы $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}$ ($\text{R}=\text{H}$, метил, фенил, галоген, метокси- или диметиламиногруппа) получены при использовании квадратичного уравнения, учитывающего взаимные эффекты заместителей:

$$J(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}) = J(\text{SiH}_4) + A(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + B(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\alpha_3 + \alpha_2\alpha_3) + C(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2). \quad (1)$$

Значения величин α для конкретных заместителей найдены из многих значений $J(\text{SiH})$ методом наименьших квадратов (^{4, 5}). Из методики вывода зависимости (1) с определенными допущениями вытекает, что изменения значений $J(\text{SiH})$ определяются различиями в поляризуемости связи $\text{Si}-\text{H}$ под влиянием электроотрицательности соответствующих заместителей (⁴).

Зависимости со специальными параметрами заместителей, приспособленными именно для данного случая, имеют в условиях ограниченности экспериментального материала ряд недостатков, одним из которых является неполная неопределенность «физического смысла» этих параметров. Более целесообразно при анализе любых экспериментальных данных привлекать параметры, не зависящие от конкретного метода исследования.

Поскольку уже ранее (^{4, 6}) изменения величин $J(\text{SiH})$ связывали с влиянием электроотрицательности заместителей, надежная проверка этого предположения может быть, по-видимому, достигнута путем изучения зависимости указанных величин от констант σ^* -Тафта заместителей. Последние, как показано на весьма обширном статистическом материале (⁷), являются строгой характеристикой индукционного эффекта заместителей.

Результаты вычислений по уравнению

$$J(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}) = J_0 + a(\sigma_1^* + \sigma_2^* + \sigma_3^*) + b(\sigma_1^*\sigma_2^* + \sigma_1^*\sigma_3^* + \sigma_2^*\sigma_3^*) + c((\sigma_1^*)^2 + (\sigma_2^*)^2 + (\sigma_3^*)^2), \quad (2)$$

а также по уравнениям, образованным из (2) при предположении

$$c=0 \quad (3)$$

$$b=0, \quad (4)$$

$$b=c=0, \quad (5)$$

приведены в табл. 1. В вычислениях использованы как литературные значения $J(\text{SiH})$ для соединений с любыми заместителями, имеющими справочные значения σ^* , так и найденные в данной работе значения $J(\text{SiH})$ для моноорганосиланов RSiH_3 , где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_2$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2$, *изо*- C_4H_9 .

Как видно из данных табл. 1, во всех случаях между значениями $J(\text{SiH})$ и σ^* имеются хорошие корреляции, но наилучшие результаты характерны для зависимостей (2) и (3). Учет члена $c((\sigma_1^*)^2 + (\sigma_2^*)^2 + (\sigma_3^*)^2)$

Таблица 1

Параметры зависимостей (2)–(5)

№ уравнения	J_0^*	a	b	c	$R(r)^{**}$	s^{***}
2	176,7	18,12	2,86	-1,74	0,985	8,06
3	180,8	12,89	2,87	—	0,980	8,72
4	167,5	23,28	—	-1,15	0,969	11,15
5	170,5	19,76	—	—	0,969	11,20

* В вычислениях использованы абсолютные значения $J(\text{SiH})$ (реальные значения отрицательны).

** Коэффициент корреляции.

*** Стандартная ошибка корреляции.

фактически не улучшает корреляции, поэтому без существенного ущерба для точности вычислений он может быть опущен. Графически зависимость (3) приведена на рис. 1.

Необходимо отметить, что значения коэффициентов a , b , c в уравнении (2) практически совпадают со значениями соответственно коэффициентов A , B , C в уравнении (1), а между величинами α (взятыми нами из работ (4, 5)) и σ^* -Тафта обнаруживается линейная зависимость

$$\sigma^* = 0,357 - 0,967\alpha \quad (r=0,984, s=0,21).$$

С учетом этого из сравнения уравнений (1) и (2) вытекает, что коэффициенты α в пределах указанной ошибки представляют собой, подобно константам σ^* , характеристику индукционного эффекта заместителей, но, однако, в шкале, приспособленной для случая $J_0 = J(\text{SiH}_4)$.

Таким образом, подтверждается, что влияние заместителей на константы $J(\text{SiH})$ определяется в основном их электроотрицательностью. Это находится в соответствии с теорией, согласно которой величина спин-спинового взаимодействия между непосредственно связанными ядрами зависит прежде всего от доли s -характера связи, соединяющей взаимодействующие ядра (8).

Найденные зависимости являются в своем роде уникальными, поскольку обычно на свойства кремнийорганических соединений (как химические, так и физические), наряду с индукционным эффектом, существенное влияние оказывает эффект $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения заместителей с атомом кремния (в случае заместителей, имеющих либо свободные пары электронов, либо неопределенность). Вследствие того, что до настоящего времени не были найдены методы количественной оценки $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения, соответствующие экспериментальные данные не поддавались математической обработке. Например, из-за неопределенности вклада эффекта $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия ранее не удавалось оценить индукционный эффект силоксан- и других силлильных заместителей. Уравнения (2) или (3) дают возможность вычислить из имеющихся значений $J(\text{SiH})$ значения σ^* для таких заместителей с ошибкой 5–10%. Так, найдено

$$\sigma_{\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}} = 1,86; \quad \sigma_{\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}} = 1,98; \quad \sigma_{\text{H}_3\text{SiO}} = 2,23.$$

В рамках теории Гаммета — Тафта — Пальма использование квадратичных зависимостей является вполне корректным (7), хотя на практике,

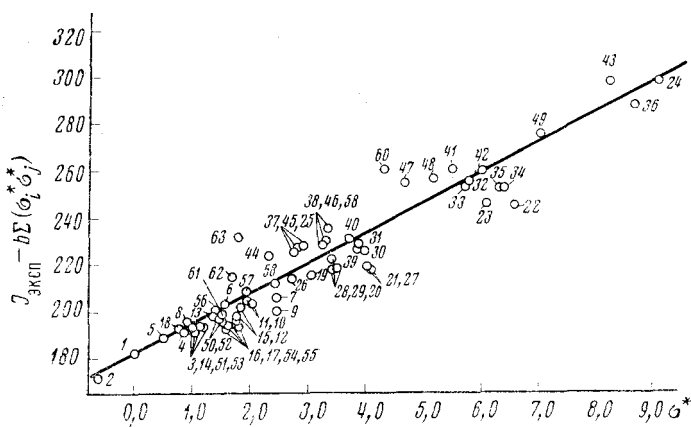


Рис. 1. Зависимость $[|J_{R^1R^2R^3SiH}| - 2,87(\sigma_1^* \sigma_2^* + \sigma_1^* \sigma_3^* + \sigma_2^* \sigma_3^*)]$ от $\Sigma \sigma^* (R^1R^2R^3)$. Номера точек и соответствующие им заместители $R^1R^2R^3$: 1 — $(CH_3)_3$; 2 — $(C_2H_5)_3$; 3 — $(CH_3)_2BrCH_2$; 4 — $(CH_3)JCH_2$; 5 — $(CH_3)_2H$; 6 — $CH_3H(ClCH_2)$; 7 — $CH_3H \cdot (Cl_2CH)$; 8 — CH_3H_2 ; 9 — H_3 ; 10 — $H_2(ClCH_2)$; 11 — $H_2(BrCH_2)$; 12 — $H_2(JCH_2)$; 13 — $H_2(C_6H_5CH_2)$; 14 — $H_2(C_6H_5CH_2CH_2)$; 15 — $H_2(NCCCH_2CH_2CH_2)$; 16 — $H_2(NCCCH_2CH_2CH_2)$; 17 — $H_2 \cdot (CF_3CH_2CH_2)$; 18 — $H_2(uao-C_4H_9)$; 19 — $(CH_3)_2F$; 20 — CH_3HF ; 21 — H_2F ; 22 — HF_2 ; 23 — CH_3F_2 ; 24 — F_3 ; 25 — $(CH_3)_2Cl$; 26 — $(C_2H_5)_2Cl$; 27 — $(C_6H_5)_2Cl$; 28 — $CH_3C_6H_5Cl$; 29 — CH_3HCl ; 30 — C_6H_5HCl ; 31 — H_2Cl ; 32 — CH_2Cl_2 ; 33 — $C_2H_5Cl_2$; 34 — $C_6H_5Cl_2$; 35 — HCl_2 ; 36 — Cl_3 ; 37 — $(CH_3)_2Br$; 38 — CH_3HBr ; 39 — C_6H_5HBr ; 40 — H_2Br ; 41 — CH_3Br_2 ; 42 — HBr_2 ; 43 — Br_3 ; 44 — $(CH_3)_2J$; 45 — CH_3HJ ; 46 — H_2J ; 47 — CH_3J_2 ; 48 — HJ_2 ; 49 — J_3 ; 50 — $(CH_3)_2C_6H_5$; 51 — $CH_3HC_6H_5$; 52 — $H_2C_6H_5$; 53 — $CH_3(C_6H_5)_2$; 54 — $H(C_6H_5)_2$; 55 — $(C_6H_5)_3$; 56 — $(CH_3)_2CH_3O$; 57 — $CH_3H(CH_3O)$; 58 — $H_2(CH_3O)$; 59 — $H(CH_3O)_2$; 60 — $(CH_3O)_3$; 61 — $H_2(N(CH_3)_2)$; 62 — $H(N(CH_3)_2)_2$; 63 — $(N(CH_3)_2)_3$.

по-видимому, из-за незначительности вносимого вклада, квадратичные члены привлекаются для расчетов довольно редко. Результаты конкретных расчетов по уравнениям (2) или (3) показывают, что вклад квадратичных членов становится существенным лишь в случае больших значений σ^* , участвующих в расчете. Например, вклад члена $b(\sigma_1^* \sigma_2^* + \sigma_1^* \sigma_3^* - \sigma_2^* \sigma_3^*)$ в уравнении (3) превышает 5% от общего значения J только при $\Sigma \sigma^* (R^1R^2R^3) \geq 4,0$. Поэтому можно было предположить наличие более узких корреляций типа (5) (без квадратичных членов) для рядов соединений с набором заместителей, имеющих невысокие значения σ^* , либо имеющих неширокие пределы изменения значений σ^* . Действительно, имеются хоро-

Таблица 2

Параметры корреляций по уравнению (5) для различных рядов гидросиланов

Ряд	m^*	J_0	α	r	s
R_3SiH^{**}	24	183,3	11,18	0,972	1,97
$R_nX_{3-n}SiH, n=1,2$					
X=F	5	154,2	19,29	0,997	2,40
X=Cl	7	165,5	19,34	0,994	3,46
X=Br	5	165,7	20,44	0,998	1,90
X=J	5	174,3	20,37	0,997	2,16
X=OCH ₃	4	161,9	24,30	0,983	3,70

* Число соединений, охваченных корреляцией.

** По данным (9) для подобной серии с R=алкил, галогеналкил или фенил $J_0=182,9$, $\alpha=-10,21$, $r=0,993$, $m=12$.

шие корреляции типа (5) для рядов гидросиланов R_nSiH_3 , где R = алкил, замещенный алкил, водород, фенил со значениями $\sum \sigma^*(R_n) \leq 2,43$ или $R_nX_{3-n}SiH_3$ ($n=1, 2$), где R указаны выше, X = галоген или метоксигруппа, с максимальной разницей в значениях $\sum \sigma^*(R_nX_{3-n}) = 3, 4$. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 1 зависимости удобно использовать для прогнозирования с высокой точностью не описанных значений к.с.с.в. $J(SiH)$. Из корреляций для рядов $R_nX_{3-n}SiH_3$ выпадают данные для соединений X_3SiH_3 , в которых, по-видимому, даже с точки зрения этих зависимостей начинают проявляться парные эффекты заместителей (максимальная разница в значениях $\sum \sigma^*(R_nX_{3-n}) = 6,1$ при $X=F$).

В целом использование зависимостей (2)–(5), по сравнению с (1), имеет существенное практическое преимущество в том, что значения констант σ^* известны для несравненно большего числа заместителей, нежели значения констант α .

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
8 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Juan, J. Chem. Phys., v. 37, 2198 (1962). ² H. J. Campbell-Fergusson, E. A. V. Ebsworth et al., J. Phys. Chem., v. 71, 732 (1967). ³ E. A. V. Ebsworth, S. G. Franks, Trans. Farad. Soc., v. 63, 1574 (1967). ⁴ R. Ditchfield, M. A. Jensen, J. N. Murrell, J. Chem. Soc., A, 1967, 1674. ⁵ M. A. Jensen, J. Organomet. Chem., v. 11, 423 (1968). ⁶ A. Rastelli, S. A. Pozzoli, J. Mol. Struct., v. 18, 463 (1973). ⁷ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., «Химия», 1967. ⁸ H. A. Bent, Chem. Rev., v. 61, 275 (1961). ⁹ Y. Nagai, M. A. Ahtsuki, T. Nakano, H. Watanabe, J. Organomet. Chem., v. 35, 81 (1972).