

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. П. ФЕШИН,
В. М. ДЬЯКОВ, Л. С. РОМАНЕНКО, В. П. БАРЫШОК, М. В. СИГАЛОВ

СПЕКТРЫ Я.К.Р. Cl^{35} И П.М.Р. 1-(ГАЛОГЕНАЛКИЛ)- И 1-(ХЛОРВИНИЛ)-СИЛАТРАНОВ

Уникальные химические свойства и высокая биологическая активность производных силатрана $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ вызвали огромный интерес к этому классу соединений (см., например, (1)). Их своеобразная структура весьма любопытна и с точки зрения химического строения молекул. Относительно высокая стабильность силатранов, их мономолекулярность, отсутствие донорных свойств атома азота и т. д. позволили сделать вывод о наличии в молекулах силатранов трансаннулярной координационной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ (1). Данные рентгеноструктурного анализа, и.к., у.-ф. и п.м.р. спектроскопии также свидетельствуют в пользу существования такой связи (2-6).

Таблица 1

Частоты я.к.р. Cl^{35} при 77° К (ν^{77}) 1-(хлоралкил)-, 1-(хлорвинил)-силатранов и соответствующих триэтоксисиланов.

№	Соединение	ν^{77} , Мгц	№	Соединение	ν^{77} , Мгц
1	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	32,702	7	$\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	34,55 35,17
2	$\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	34,649		OCHCH_2 CH_3	
3	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	34,394	8	$\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	35,01
4	$\text{CH}_2=\text{CClSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	31,552 31,545		OCH_2CH_2 CH_3	
5	$\text{ClCH}=\text{CClSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	33,487	9	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (16)	35,122
6	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	33,380	10	$\text{Cl}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (16)	36,232 36,114 35,784
			11	$\text{CH}_2=\text{CClSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	33,074

Методом я.к.р. силатраны до сих пор исследованы не были. В настоящем сообщении мы впервые приводим спектры я.к.р. Cl^{35} некоторых 1-(хлоралкил)- и 1-(хлорвинил)-силатранов (табл. 1), а также спектры п.м.р. 1-(галогеналкил)-силатранов (табл. 2). В спектрах я.к.р. 1-(хлорметил)-, 1-(γ-хлорпропил)-, 1-(α-хлорвинил)- и 1-(α, β-дихлорвинил)-силатранов, а также 1-(хлорметил)-3-метил- и 1-(дихлорметил)-3,7-диметилсилатранов наблюдаются одиночные линии с $\Delta\nu \approx 0,1$ Мгц. Спектры я.к.р. Cl^{35} 1-(дихлорметил)- и 1-(дихлорметил)-3-метилсилатранов дублетны. Интенсивность и ширина ($\Delta\nu \approx 0,06$ и $0,4$ Мгц соответственно) их обеих линий практически одинаковы. Сигналы я.к.р. 1-(α-хлорэтил)силатрана и некоторых метилзамещенных 1-(хлоралкил) силатранов обнаружить не удалось.

Как известно, в спектрах я.к.р. соединений ряда $\text{RR}'\text{R}''\text{MCH}_2\text{Cl}$ частота я.к.р. при $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ значительно выше, чем при $\text{M}=\text{C}$ (7), в то же время, частота я.к.р. 1-(хлорметил)-силатрана $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\nu^{77} =$

=32,702 Мгц) значительно ниже, чем у близких по строению органических соединений, содержащих фрагмент $\text{ClCH}_2\text{MOCH}_2\text{CH}_2-$ с $\text{M}=\text{C}$ (например, у $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\nu''=33.708$ Мгц ⁽⁸⁾, а у $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 34,530 Мгц *). Это хорошо согласуется с предположением о координационном взаимодействии между атомами Si и N в 1-хлорметил)-силатране, которое должно приводить к повышению электронной плотности на атоме кремния. Вследствие

Т а б л и ц а 2
Химические сдвиги протонов (τ) 5–10% растворов
1-замещенных силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
и триэтоксисиланов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ в HCCl_3 .

№	X	$\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$			$\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$		
		τ_{X} , м.д.	τ_{OCH_2} , м.д.	τ_{NCH_2} , м.д.	τ_{X} , м.д.	τ_{OCH_3} , м.д.	τ_{CH_3} , м.д.
1	ClCH_2	7,41	6,13	7,11	7,18	6,08	8,74
2	Cl_2CH	4,84	6,05	7,02			
3	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 3 2 1	1,9,48	6,21	7,18	1,0,30	6,16	8,76
		2,8,14			2,8,15		
		3,6,51	6,16		3,6,46		
4	BrCH_2	7,69	6,25	7,11	7,55	6,11	8,74
5	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1 2 3	1,9,40		7,22	1,0,30	6,17	8,76
		2,8,05	6,14		2,8,04		
		3,6,63	6,22	7,10	3,6,55		
6	JCH_2	8,08					
7	$\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1 2 3	1,9,54		7,17	1,9,30	6,17	8,76
		2,8,04			2,8,30		
		3,6,78			3,6,76		

этого в молекуле 1-(хлорметил)-силатрана повышается σ -электронная плотность атома хлора и понижается его частота я.к.р. С существованием координационного взаимодействия $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в молекулах 1-(хлорметил)-, 1-(дихлорметил)- и 1-(α -хлорвинил)-силатранов согласуются их частоты я.к.р., значительно пониженные по сравнению с частотами я.к.р., соответствующих хлорметил-, дихлорметил- и (α -хлорвинил)-триэтоксисиланов (табл. 1). С таким взаимодействием согласуются также химические сдвиги протонов галогеналкильных групп в 1-(галогеналкил)-силатранах и -триэтоксисиланах, поскольку величина τ протонов у углеродного атома, связанного с атомом кремния, 1-(галогеналкил)-силатранов выше, чем у соответствующих (галогеналкил)-триэтоксисиланов (табл. 2). Соотношение величин τ протонов у γ -углеродных атомов 1-(γ -галогенпропил)-силатрана и (γ -галогенпропил)-триэтоксисиланов такое же, в то время, как соотношение между величинами τ протонов у β -углеродных атомов этих соединений, имеет, по-видимому, случайный характер. Возможно, что большие значения химических сдвигов протонов группировки OSi молекул 1-(галогеналкил)-силатранов, по сравнению с соответствующими (галогеналкил)-триэтоксисиланами, также обусловлены координационным взаимодействием $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, поскольку повышение электронной плотности на атоме кремния вследствие такого взаимодействия должно повышать экранирование этих протонов.

Частоты я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$ линейно коррелируются с суммой индукционных констант σ^* заместителей ($\nu''=35,153 + 0,417\sum\sigma^*$, $r=0,991$ ⁽⁹⁾). При этом коэффициент проводимости индукционно-

* Наши данные. Диэтилацеталь хлорацетальдегида синтезирован А. Н. Худяковой. Авторами выражают свою благодарность.

го влияния заместителей на атомы хлора в этом ряду соединений значительно ниже, чем в аналогичном ряду органических соединений $\text{XX}'\text{X} \text{ CCl}$ ($\nu^{77} = 32,05 + 1,019\Sigma\sigma^*$, $r=0,965$ (¹⁰)). Если 1-(хлорметил)- и 1-(дихлорметил)-силатраны считать членами ряда $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$ и по их частотам я.к.р. из соответствующего корреляционного уравнения вычислить константу σ^* 1-замещенного силантранового ядра $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, то она окажется意外но большой ($-6,9$ и $-4,9$ соответственно). Следовательно, характер атома кремния в группировке R_3Si и силантрановом ядре существенно различается. Это находится в хорошем согласии с предположением о координационном взаимодействии между атомами Si и N в силатранах, приводящим к гибридизации атома кремния, приближающейся к sp^3d (¹).

Как и следовало ожидать, частоты я.к.р. 1-(хлорметил)- и 1-(хлорметил)-3-метилсилатранов ниже, чем соответствующих дихлорпроизводных (табл. 1), что находится в соответствии с индукционным эффектом атомов хлора и водорода. Однако, если эти соединения считать членами ряда $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$, то можно ожидать, что частоты я.к.р. моно- и дихлорпроизводных силатранов будут различаться значительно меньше, а если считать их членами ряда $\text{XX}'\text{X}''\text{CCl}$, — то значительно больше, так как при переходе от моно- к дихлорпроизводным сумма индукционных констант заместителей увеличивается на $\Delta\sigma^* = \sigma_{\text{Cl}}^* - \sigma_{\text{H}}^* = 2,41$. Согласно корреляционным уравнениям, связывающим частоты я.к.р. соединений этих двух рядов с индукционными константами заместителей (см. выше), такое изменение констант σ^* соответствует изменению частот я.к.р. на 1,0 Мгц в ряду $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$ и 2,4 Мгц в ряду $\text{XX}'\text{X}''\text{CCl}$. В действительности же частоты я.к.р. моно- и дихлорпроизводных силатрана различаются на 1,73 Мгц, а соответствующих 3-метильных производных — на 1,5 Мгц. Это говорит о существенном отличии производных силатрана от соединений рядов $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$ и $\text{XX}'\text{X}''\text{CCl}$, что опять-таки согласуется с предположением о трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в производных силатрана.

Значительное понижение коэффициента проводимости индукционного влияния заместителей на частоты я.к.р. Cl^{35} в кремнийорганических соединениях ряда $\text{XX}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CCl}$, по сравнению с их органическими аналогами $\text{XX}'\text{X}''\text{CCl}$, обусловлено тем, что между атомами Si и Cl, кроме индукционного, существует дополнительное взаимодействие (α -эффект), направленное навстречу индукционному. В спектрах я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{CH}_2=\text{CClSiR}_3$ такое взаимодействие, по-видимому, не проявляется (¹¹). Их частоты я.к.р. Cl^{35} подчиняются линейной корреляции между частотами я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{H}_2\text{C}=\text{CClX}$ и индукционными константами σ^* заместителей X: $\nu^{77} = 33,001 + 1,235\sigma^*$, $r=0,989$ (¹¹). Определенное по этому уравнению из частоты я.к.р. Cl^{35} 1-(α -хлорвинил)-силатрана значение константы σ^* -группировки $=\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ равно $-1,18$. Близкое значение имеет константа σ^* этой группировки ($\sigma^* = -1,21$), рассчитанная из частоты я.к.р. Cl^{35} 1-(дихлорметил)-силатрана по корреляционному уравнению $\nu^{77} = 35,215 + 0,959\Sigma\sigma^*$ ($r=0,932$) для соединений ряда $\text{XX}'\text{CCl}$ (¹⁰).

Таким образом, величину σ^* силантранового ядра $=\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, по-видимому, можно принять равной $-1,2$.

Как известно, в соединениях ряда $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ влияние заместителя X на атом хлора при $n \geq 3$ уже практически не передается через полиметиленовую цепь (¹²). К такому же выводу приводят данные спектроскопии п.м.р. (см., например, (¹³)) и других физико-химических методов. Тем не менее, величина химических сдвигов протонов метиленовых групп γ -галогенпропильного заместителя в 1-(γ -галогенпропил)-силатранах последовательно уменьшается при удалении метиленовой группы от атома кремния. Частота я.к.р. 1-(γ -галогенпропил)-силатрана ($\nu^{77} = 31,552$ Мгц) ниже, чем 1-(хлорметил)-силатрана ($\nu^{77} = 32,702$ Мгц). В то же время, величина ν^{77} всех соединений ряда $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ при $n \geq 3$ должна приближаться к 33,0 Мгц (⁸, ¹²). Так, например, частота я.к.р. Cl^{35} $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ равна 33,090 Мгц,

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl} - 33,19$ Мгц, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - 32,958$ Мгц и т. д. ⁽⁸⁾. Существенные отклонения частот я.к.р. Cl^{35} соединений ряда $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ от средней величины $\nu^{77} = 33,0$ Мгц говорит о координационном взаимодействии между заместителем X и атомом хлора ⁽¹²⁾. Поскольку частота я.к.р. $\text{Cl}^{35} \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ значительно ниже величины 33,0 Мгц, можно предположить, что в этой молекуле существует координационное взаимодействие между атомом хлора и кремния или кислорода.

Согласно приближенной теории я.к.р. (см., например, ⁽¹⁴⁾), уменьшение частоты я.к.р. может быть обусловлено или понижением населенности орбиталей неподеленных пар электронов атома хлора или повышением населенности его σ -орбитали. В соответствии с этим в молекуле $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ можно предположить или переход неподеленной пары электронов атома хлора на вакантные d -орбитали атома кремния или взаимодействие атомов кислорода атраповых полуколец и δ -электронов связи $\text{C}-\text{Cl}$.

По рентгеноструктурным данным молекулы 1-алкилзамещенных силатранов ^(5, 6) представляют собой искаженную тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены три атома кислорода, а в ее вершинах — атом азота и атом углерода заместителя. Можно полагать, что молекула 1-(γ -хлорпропил)-силатрана имеет такую же конфигурацию. В этом случае три метиленовые группы γ -хлорпропильного заместителя, по-видимому, создают благоприятные условия для взаимодействия атома кремния или кислорода с атомом хлора или, соответственно, связью $\text{C}-\text{Cl}$. Судя по спектру п.м.р. 1-(γ -хлорпропил)-силатрана протоны всех его группировок OCH_2 совершенно эквивалентны, что не согласуется с предположением о взаимодействии одного или двух атомов кислорода со связью $\text{C}-\text{Cl}$. Такая же эквивалентность величин τ_{OCH_2} наблюдается в спектрах п.м.р. 1-(γ -бромпропил)- и 1-(γ -иодпропил)-силатранов. Однако взаимодействие атомов кислорода со связью $\text{C}-\text{Cl}$ молекулы 1-(γ -хлорпропил)-силатрана может быть специфическим для кристаллического состояния этого вещества, поскольку в растворе подобной координации, по-видимому, препятствует свободное вращение γ -хлорпропильной группы.

Введение метильной группы в положения 3, 7 или 10 силатранового ядра приводит к повышению частоты я.к.р. 1-(хлорметил)- и 1-(дихлорметил)-силатрана. Оно не может быть обусловлено передачей электронно-донорного влияния метильных групп на атом хлора по связям, поскольку, во-первых, это влияние должно, наоборот, привести к понижению частоты я.к.р., а во-вторых, замещение происходит слишком далеко от индикаторного атома хлора. Возможно, что такое замещение вызывает заметное искажение геометрии молекул 1-(хлоралкил)-силатранов, которое и приводит к повышению частот я.к.р.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
8 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. G. Voronkov, Pure Appl. Chem., v. 13, 35 (1966).
- ² Ю. П. Егоров, М. Г. Воронков и др., Хим. гетероциклич. соед., № 1, 24 (1966).
- ³ В. Л. Петухов, Л. П. Гудович и др., Хим. гетероциклич. соед., № 6, 968 (1969).
- ⁴ В. А. Пестунович, М. Г. Воронков и др., Хим. гетероциклич. соед., сб. 2, Изд. «Зинатне», Рига, 1970.
- ⁵ Я. Я. Бейделис, А. А. Кемме и др., Хим. гетероциклич. соед., № 5, 617 (1973).
- ⁶ J. W. Farley, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4129 (1969).
- ⁷ В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН, т. 209, 400 (1973).
- ⁸ Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., «Химия», 1972.
- ⁹ В. П. Фешин, М. Г. Воронков и др., ЖОХ, т. 44, 126 (1974).
- ¹⁰ И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 32, 830 (1967).
- ¹¹ В. П. Фешин, М. Г. Воронков и др., ДАН, т. 218, 1400 (1974).
- ¹² М. Г. Воронков, В. П. Фешин, ТЭХ, т. 7, 114 (1974).
- ¹³ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, М., «Мир», 1969.
- ¹⁴ С. Н. Townes, В. Р. Dailley, J. Chem. Phys., v. 17, 182 (1949).
- ¹⁵ И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Изв. АН ЛатвССР, сер. химич., № 2, 838 (1966).