

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, И. А. ГРУШЕВЕНКО,
В. Н. ПЕРЧЕНКО, Г. Л. КАМНЕВА

О РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АМИНОВ К ВИНИЛСИЛАНАМ

Присоединение аминов к α -алкенилсиланам является эффективным путем синтеза вторичных и третичных кремнийорганических аминов (¹⁻⁴). В процессе исследования данной реакции установлена однозначность протекания реакции нуклеофильного присоединения аммиака, первичных и вторичных алифатических аминов к винилсиланам. Образование побочных продуктов при получении первичных и вторичных кремнийорганических аминов обусловлено последующими превращениями последних, что подтверждено исследованиями свойств β -аминосиланов. Основополагающую роль при этом играют внутримолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия между атомами кремния и азота (^{5, 6}).

Соединения кремния вообще способны образовывать связи донорно-акцепторного характера, что существенным образом влияет на специфику химических превращений. Кремний проявляет электрофильные свойства, и поэтому винилсиланы могут рассматриваться как системы, имеющие два электрофильных центра — β -углеродный атом и атом кремния. В связи с этим можно допустить, что электронные взаимодействия между атомом кремния винилсиланов и азота аминов могут влиять на механизм реакции нуклеофильного присоединения.

В данном сообщении предпринята попытка объяснить особенности реакционной способности аминов в реакции нуклеофильного присоединения к винилсиланам, обусловленные взаимодействиями донорно-акцепторного характера между атомами кремния и азота.

Возможность нуклеофильного присоединения по кратным связям создается в результате смещения электронной плотности последних благодаря E -эффектам заместителей (^{7, 8}). Винилсиланы рассматривают с таких же позиций, с той разницей, что сдвиг электронной плотности происходит в результате сопряжения вакантных d -орбиталей кремния с π -электронами кратной связи (⁹). Следует отметить, что при этом не учитываются свойства атома кремния как электрофильного центра. Вместе с тем известно, что в винилсиланах дробный положительный заряд атома кремния значительно выше, чем β -углеродного атома (¹⁰). Таким образом, винилсиланы можно рассматривать как системы, для которых возможно два направления нуклеофильных атак — по β -углеродному атому и по атому кремния.

Электронные взаимодействия донорно-акцепторного характера между атомом кремния и реагентами, как известно, играют важнейшую роль в образовании переходных комплексов в реакциях кремнийорганических соединений (¹¹). Наиболее существенный вклад в образование таких переходных комплексов вносят электронные и стерические характеристики реагирующих компонентов. В связи с этим проведены исследования, позволившие оценить донорные свойства аминов и степень связывания неподеленных пар электронов азота с акцепторами тетрагональной симметрии путем измерения констант спин-спиновых взаимодействий (к.с.с.в.) связей элемент — заместитель. Значения $J_{Si^{IV}-CH_3}$, $J_{Si^{IV}-CH_3}$, $J_{Si^{IV}-H}$ получены путем измерения к.с.с.в. триметилфеноксестанна и триэтоксисилана в растворах аминов (^{12, 13}). Полученные данные показали, что величины к.с.с.в. заметно

зависят от природы и строения аминов, а порядок изменения значений к.с.с.в., отражающих степень донорно-акцепторного связывания аминов и соединений олова и кремния, не совпадает с порядком изменения основности изученных аминов.

Экспериментально установлено, что амины в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения по относительной реакционной способности делятся на следующие основные группы: первичные алифатические > вторичные алифатические > ароматические первичные и вторичные амины. Следует подчеркнуть удовлетворительное соответствие между порядком изменения к.с.с.в. и относительной реакционной способностью изученных аминов в реакциях замещения с органогидросиланами и присоединения с органовинилсиланами.

Циклические имины, относясь к одному ряду, имеют различные значения основности pK_b , поэтому исследование их реакционной способности и донорных свойств представляло значительный интерес. В табл. 1 представ-

Т а б л и ц а 1

Значения констант скоростей, к.с.с.в. с триэтоксисиланом и pK_b циклических иминов

	$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$	$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$	$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$	$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$
$k, \text{сек}^{-1} \cdot 10^{-3}$	40	20	2,5	1,8
$j_{\text{Si}^{129}-\text{H}}$	285,2	286,2	287,3	287,8
pK_b	2,7	6,0	2,7	2,8

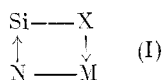
лены экспериментальные данные, которые иллюстрируют соответствие в изменении реакционной способности и степени донорно-акцепторного связывания циклических иминов с кремнием.

Следует отметить, что в реакции замещения связей Si—H реакционная способность циклических иминов изменяется аналогично.

Данные, полученные в результате исследования реакционной способности аминов в реакциях замещения и присоединения по кратным связям с кремнийорганическими соединениями, представляют значительный интерес. Они дают возможность оценивать реакционную способность аминов как фактор, зависящий от степени их участия в донорно-акцепторном взаимодействии с атомом кремния.

По-видимому, образование переходных комплексов с пентаковалентным кремнием является решающим условием, которое определяет не только механизмы реакций нуклеофильного замещения у атома кремния, но и присоединения по кратным связям. При этом значительную роль играет характер атомов или групп атомов, являющихся заместителями у атома кремния.

В переходных комплексах I образуется донорно-акцепторная связь кремний—азот, а катионная составляющая взаимодействует с n - или π -электронами заместителей атома кремния.



При этом, если заместитель X является галоидом, радикалом, содержащим кислород, гидридным водородом или арильным радикалом, протекают реакции замещения.

В случае кратных связей взаимодействие катионной составляющей с π -электронами приводит к их смещению к атому кремния. В результате этого появляется возможность нуклеофильных атак β -углеродного атома или имеет место настолько сильное взаимодействие, что кратная связь рас-

крывается. Таким образом, мы допускаем, что механизм реакции присоединения аминов к винилсиланам можно рассматривать как результат первичной атаки атома кремния и образования переходных комплексов, поляризация кратных связей в которых приводит к возможности нуклеофильного присоединения. Подтверждением этому, на наш взгляд, являются данные о донорно-акцепторных взаимодействиях аминов различных классов с кремний- и оловоорганическими соединениями, их реакционная способность в реакциях присоединения и замещения, а также превращения N-металлированных α, β, γ -кремнийорганических аминов (⁵).

Следует отметить, что предполагаемый механизм является альтернативой имеющимся представлениям, основанным на допущении активации кратных связей α -алкенилсиланов в результате $(p-d)_\pi$ -взаимодействий. Предлагаемый механизм, на наш взгляд, служит иллюстрацией специфики атома кремния, координационная ненасыщенность которого допускает возможность протекания реакций по механизмам, отличающимся от механизмов реакций органических соединений. Не исключая механизмов химических реакций алкенилсиланов, обусловленных электронными взаимодействиями типа $(p-d)_\pi$ -сопряжения, рассмотренный вариант — пример того, что активация кратных связей за счет взаимодействия вакантных орбиталей кремния с π -электронами не является единственным подходом к объяснению особенностей реакционной способности, по крайней мере, для кремнийорганических соединений.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, ДАН, т. 158, 404 (1964).
- ² Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко и др., ДАН, т. 167, 106 (1966).
- ³ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1139 (1968).
- ⁴ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко и др., Авт свид. № 323006. Бюлл. изобр. № 7, 238 (1972).
- ⁵ Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко и др., ДАН, т. 207, 865 (1972).
- ⁶ Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко и др., ДАН, т. 207, 1358 (1972).
- ⁷ А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., т. 38, 1089 (1967).
- ⁸ С. И. Суминов, А. Н. Кост, Усп. хим., т. 38, 1933 (1969).
- ⁹ Д. Сейферт, Металлоорганические соединения с винильной группой, М., «Мир», 1964.
- ¹⁰ J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, S. G. Durgarian, Acta chim. acad. sci. Hung., v. 60 (4), 357 (1969).
- ¹¹ Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., «Мир», 1966.
- ¹² Л. А. Федоров, Н. С. Наметкин и др., ДАН, т. 207, 1358 (1970).
- ¹³ М. Э. Кузовкина, Канд. дисс., М., 1972.