

УДК 541.67+546.287

АТРАНЫ

II*. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРУКТУРА СИЛАТРАНОВ

М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан

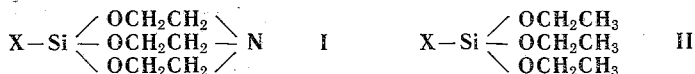
Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 10 IV 1964

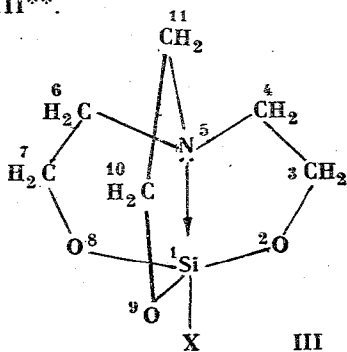
Рассмотрены возможные пространственные конфигурации 1-органил- и 1-органоксилатранов, $XSi(OCH_2CH_2)_3N$. Получены весьма высокие эк-

спериментальные значения дипольных моментов шести соединений этого типа $[X=CH_3, (CH_3)_2CH, CH_2=CH, C_6H_5, C_2H_5O, C_6H_5O]$ — 5,3—7,1 D. Они убедительно свидетельствуют о наличии в силатранах трансаннулярной дипольной координационной связи $Si \leftarrow N$ между находящимся в центре планарной группировки SiO_3 отрицательно заряженным пятиквалентным атомом кремния и тетраэдрическим отрицательным атомом азота.

Описанные в предыдущем сообщении¹ мономерные органил(2, 2', 2''-аминотриэтоксисиланы (I, X=алкил, арил) и органокси(2, 2', 2''-аминотриэтоксисиланы (I, X=алкокси- или ароксигруппа) заметно отличаются по своей гидролитической устойчивости и многим другим свойствам от соответствующих органил- (II, X=алкил, арил) и в особенности органокситриэтоксисиланов (II, X=алкокси- или ароксигруппа).



Легкость образования соединений типа I (а не полимеров аналогичного состава), их высокие температуры плавления, малая летучесть, растворимость в воде, а также резкое понижение электронодонорных свойств содержащегося в них атома азота заставляют прийти к предположению о наличии в указанных веществах внутримолекулярной трансаннулярной координационной связи между электронодонорным (азот) и электроноакцепторным (кремний) атомами, т. е. приписать им структуру силатранов типа III**.



* Сообщение I см.¹

** Внутриклеточные гетероциклические соединения типа $X_{p-3}M(OCH_2CH_2)_3N$,

где M — трех- и более валентный элемент, обладающий незаполненной p- или d-электронными орбитами, X — заместитель, а p — валентность атома M, названы нами атранами — силатраны (M=Si), боратраны (M=B), ферратраны (M=Fe) и т. д.

Наличие в молекуле III координационно связанного с азотом пятикоординатного атома кремния представляет особый интерес, так как образование стабильных координационных комплексов между алкоксисиланами и аммиаком или аминами до сих пор никем не наблюдалось. Тем не менее возможность существования в растворе лабильных комплексов алкоксисиланов с некоторыми аминами доказана в исследованиях одного из нас^{2,3}. Мономерные комплексы галогенсиланов с аммиаком и аминами типа $R_{4-p}SiX_p \cdot B$ ($X=F, Cl$; $R=H, CH_3$; $p=1-4$; $B=$ амин, NH_3), содержащие пятикоординатный атом кремния, достоверно не известны*.

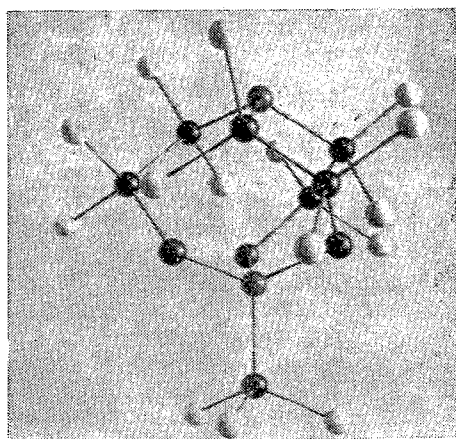


Рис. 1. «Двояковыпуклая» ненапряженная пространственная модель молекулы 1-метилсилатрана (IV).

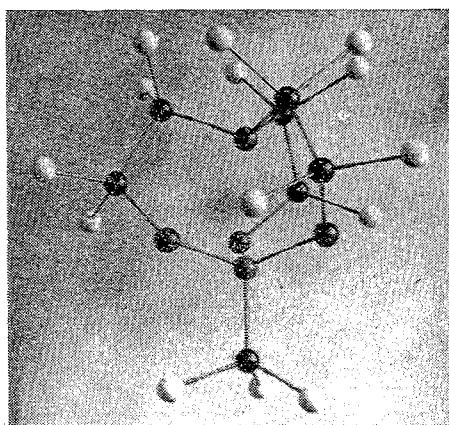


Рис. 2. «Вогнуто-выпуклая» почти ненапряженная пространственная модель молекулы 1-метилсилатрана (V).

В противоположность этому комплексные соединения типа $R_{4-p}SiX_p \cdot 2B$, содержащие октаэдрический шестиковалентный атом кремния, изучены достаточно хорошо⁸⁻¹¹. Их образование обусловлено переходом неподеленной пары электронов атома азота на вакантные 3d-орбиты центрального атома кремния.

Классическая тетраэдрическая теория строения органических соединений позволяет приписать Si-замещенным 2, 2', 2''-аминотриэтоксисиланам две пространственные структуры с тетраэдрической группой $XSiO_3$ — ненапряженную «двояковыпуклую» (IV) и почти ненапряженную «вогнуто-выпуклую» (V). Само собой разумеется, что существование донорно-акцепторной трансаннулярной связи между атомами азота и кремния возможно лишь в структуре V. Рассмотрение атомных моделей Стюарта—Бриглеба приводит к заключению о возможности существования лишь одной «вогнуто-выпуклой» формы Va (см. рис. 3)**, в которой атомы азота и кремния находятся на расстоянии, достаточном для образования между ними координационной связи. Тем не менее вывод

* Описанные в литературе соединения указанного состава⁴⁻⁷ либо являются аммониевыми солями, либо имеют полимерную структуру.

** В противоположность этому рассмотрению аналогичных молекулярных моделей боратранов $B(OCH_2CH_2)_3N$ с планарной группировкой BO_3 говорит о возможности существования как «выпукло-вогнутой», так и «двояковыпуклой» структур¹².

о том, что силатраны имеют структуру V, представленную на снимке, является преждевременным. Дело в том, что при наличии в молекуле силатранов трансаннулярной донорно-акцепторной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ ковалентность атома кремния возрастает до пяти. В этом случае гибридизация его валентных орбит должна быть не обычной тетраэдрической (sp^3), а sp^3d , что соответствует пяти валентным связям, направленным к вершинам тригональной бипирамиды. Таким образом, молекулярную конфигурацию силатранов следует представить структурой VI, содержащей планарную группу SiO_3 и тетраэдрический четырехвалентный атом азота.

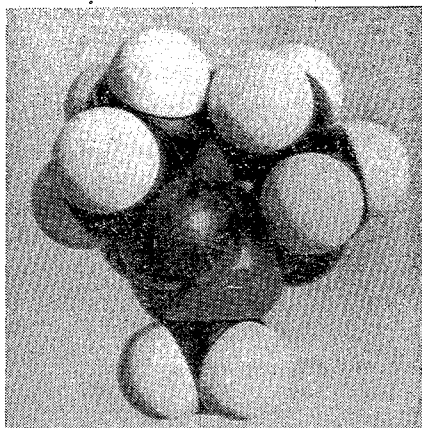


Рис. 3. «Вогнуто-выпуклая» пространственная модель Бриггса—Стюарта молекулы 1-метилсилатрана (Va).

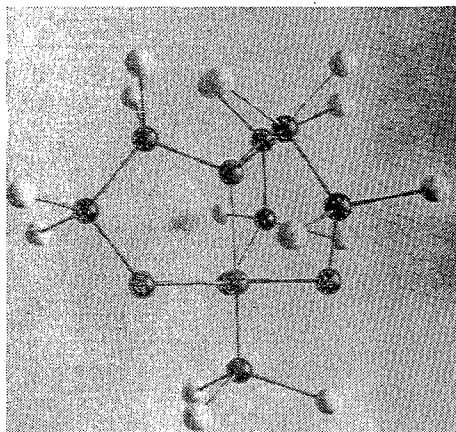


Рис. 4. Пространственная структура молекулы 1-метилсилатрана (VI).

Решающим доказательством подобной конфигурации силатранов (VI) должно являться установление наличия в них трансаннулярной дипольной связи между атомами кремния и азота. В дополнение к ранее высказанным косвенным доводам^{1, 13} в настоящем сообщении приводятся наиболее убедительные подтверждения существования в силатранах трансаннулярной донорно-акцепторной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, основанные на измерении их дипольных моментов.

Нами измерены значения электрических дипольных моментов шести 1-органил- и 1-органоксилатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ [$\text{X}=\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, C_6H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$], представленные в табл. 1.

Вычисленный нами из моментов связей момент группировки $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, не содержащей трансаннулярной донорно-акцепторной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ (структура IV), составляет 0,93 D, причем вектор момента направлен от кремния к азоту*.

Рассчитанные на основе этого значения и моментов связей $\text{Si}-\text{X}$ дипольные моменты органил- и органокси(2, 2', 2''-аминотриэтоксисиланов при принятии для них структуры IV оказываются гораздо ниже

* При расчетах значения валентных углов $\text{C}-\text{N}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ приняты тетраэдрическими, а моменты связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ — 0,37; 0,45; 1,54 и 0,74 D соответственно.

Таблица 1

Дипольные моменты I-органил- и I-органоксилатранов, $\overset{\uparrow}{\mu} \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

X	μ, D		$\mu \text{XSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [14]	μSiX	$\mu - \overset{\uparrow}{\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
	найдено ($\pm 0,15D$)	вычислено для струк- туры IV			
CH_3	5,30	0,66	1,70	0,27	5,03
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	5,55	0,66	—	0,27	5,28
$\text{CH}_2=\text{CH}$	5,88	0,5	—	0,4	5,5
C_6H_5	5,98	0,09	1,67	0,84	5,14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	6,29	0,49	1,82	1,42	4,87
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	7,13	—	—	—	—
Среднее значение					$5,2 \pm 0,2 D$

экспериментально найденных (примерно на $5 D$). Дипольные моменты аналогично построенных органил- и органокситриэтоксиланов (II) также оказываются значительно ниже, чем у соответствующих силатранов (на $3,5-4,5 D$).

Найденные столь большие экспериментальные значения дипольных моментов органил- и органоксилатранов ($5,3-7,1 D$), свидетельствующие об их высокой полярности, не только безусловно говорят против их «двойковыпуклой» структуры (IV), но и убедительно подтверждают

наличие в этих соединениях трансаннулярной дипольной связи $\bar{\text{Si}} \leftarrow \overset{+}{\text{N}}$ с отрицательным атомом азота и отрицательно заряженным пятиковалентным атомом кремния. Опытное значение дипольного момента группировки $-\overset{\uparrow}{\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ в среднем составляет $5,2 \pm 0,2 D$, причем вектор его направлен от азота к кремнию.

Ориентировочное значение момента связи $\bar{\text{Si}} \leftarrow \overset{+}{\text{N}}$ можно оценить в $8,6 D$ [перемещение электрона с зарядом $4,80 \cdot 10^{-10} CGSE$ на межатомное расстояние связи $\text{N}-\text{Si} (sp^3d) - 1,8 \text{ \AA}$]. Исходя из этого, собственный момент группировки $-\overset{\uparrow}{\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ должен составлять

$8,6 - 1,1 = 7,5 D$ (вычисленный дипольный момент этой группировки при принятии для нее структуры VI, но не содержащей трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, составляет $1,06 D$). Несколько меньшая опытная величина дипольного момента этой группировки ($5,2 D$) обусловлена влиянием обратной поляризации, индуцированной ее собственным дипольным моментом, наведением момента в связанном с атомом кремния заместителе X^* и, разумеется, тем, что неподеленная пара электронов атома азота не совсем полностью смещается к кремнию. Подобное явление оказывается общим для моментов дипольных связей: опытные величины μ всегда оказываются меньше вычисленных, исходя из перемещений электрона между координированными атомами¹⁵.

Аналогичного порядка высокие значения дипольных моментов имеют все молекулы с дипольными связями такого же типа, как и в силатранах (комплексы аминов, а также эфиров и сульфидов с галогенидами бора, алюминия, титана, олова и т. д.)¹⁶.

* При этом надо подчеркнуть, что опытная величина момента группировки $-\overset{\uparrow}{\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($5,2 D$) получена исходя из моментов связей $\text{Si}-\text{X} (sp^3)$, значения которых приведены в табл. 1. Величины моментов связей $\text{Si}-\text{X} (sp^3d)$, безусловно, должны от них заметно отличаться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1-метил-, изопропил-, винил- и фенилсилатраны описаны в предыдущем сообщении¹. Этоксисилатран получен с 90% выходом перэтерификацией тетраэтоксисилана триэтаноламином в присутствии КОН. После перекристаллизации из гептана он имел т. пл. 102—103°. 1-Феноксисилатран получен реакцией эквимолекулярных количеств тетраэтоксисилана, триэтанолamina и фенола, катализируемой КОН (выход 98%). После перекристаллизации из смеси гептана и хлороформа т. пл. 228,0—229,2°.

Дипольные моменты силатранов определялись в бензольных растворах при 25° методом гетеродинных биений. Методика измерений описана ранее¹⁷. Общая поляризация рассчитывалась по методу Федерстранда. Молекулярные рефракции вычислялись из значений коэффициентов преломлений бензольных и хлороформенных растворов. Атомная поляризация принималась равной 15% MR_D . Экспериментальные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные определения дипольных моментов $XSi(OCH_2CH_2)_3N$ в бензоле при 25°

X	ρ , мол. доли	ϵ	d	$P_{\text{общ.}} \text{ см}^3$	$MR_D, \text{ см}^3$	$P_{\text{эф.}} \text{ см}^3$	μ, D
CH ₃	0,000000	2,2730	0,8734	633,72	43,25	583,98	5,30
	0,001012	2,3145	0,8741				
	0,000714	2,3016	0,8739				
	0,000534	2,2943	—				
(CH ₃) ₂ CH	0,001006	2,3171	0,8743	704,37	53,84	650,53	5,55
	0,000653	2,3016	0,8741				
	0,000331	2,2886	—				
CH ₂ =CH	0,000786	2,3109	0,8740	775,82	49,18	719,27	5,88
	0,000534	2,2994	0,8739				
	0,000485	2,2948	0,8738				
	0,000329	2,2901	—				
C ₆ H ₅	0,000800	2,3124	0,8743	820,07	64,86	745,52	5,98
	0,000301	2,2896	0,8738				
	0,000175	2,2823	—				
C ₂ H ₅ O	0,000779	2,3160	0,8742	884,24	49,41	824,94	6,29
	0,000568	2,3072	0,8740				
	0,000396	2,2953	—				
C ₆ H ₅ O	0,000598	2,3174	0,8770	1131,60	64,78	1057,10	7,13
	0,000512	2,3106	0,8741				
	0,000322	2,2967	0,8738				

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, ХГС, 1965, 1, 51.
2. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 145.
3. M. G. Woronkow, A. J. Deitsch, J. pr. Chem., 1963, [4]22, 214.
4. J. E. Fergusson, D. K. Grant, R. H. Hikford, C. J. Wilkins, J. Chem. Soc., 1955, 99.
5. A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2674.
6. H. J. Emeleus, N. Miller, J. Chem. Soc., 1939, 819.
7. B. J. Aylett, H. J. Emeleus, A. G. Meddock, J. Inorg. Nucl. Chem., 1955, 1, 185.
8. U. Wannagat, R. Schwarz, Z. anorg. Chem., 1954, 277, 73.

9. T. S. Piper, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4318.
10. E. Schnell, Mon., 1961, 92, 1055; 1962, 93, 65.
11. V. Gutmann, P. Heilmayer, K. Utvagy, Mon., 1961, 92, 322.
12. Fr. Hein, R. Burkhardt, Z. anorg. Chem., 1952, 268, 159.
13. C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 996.
14. E. Larsson, Trans. Chalm. Univ., 1951, 25, № 115, 15.
15. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ., М., 1959, 81—82.
16. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетеник, Справочник по дипольным моментам. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1961, 34—40.
17. И. Б. Мажейка, Л. Х. Авота, Г. П. Соколов, С. А. Гиллер, ЖОХ, 1964, 34, 3380.

ATRANES

II. DIPOLE MOMENTS AND STRUCTURE OF SILATRANES

M. G. Voronkov, I. B. Mažeika, G. I. Zeičans

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences,
Latvian SSR, Riga

Received April 10, 1964

Possible steric configurations of 1-organyl- and 1-organoxysilatrane, $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, are discussed. High experimental values of the dipole

↑
 moments for six compounds of this type [$\text{X}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, C_6H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$] have been obtained — 5,3—7,1D. This is a conclusive proof of the presence in the silatrane of a transannular dipolar co-ordination bond $\overset{-}{\text{Si}} \leftarrow \overset{+}{\text{N}}$ between the negatively charged pentavalent silicon atom, which is situated in the centre of the planar grouping SiO_3 , and the tetrahedral onium nitrogen atom.