

УДК 546.287; 245 : 541.634

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СИЛАТРАНОВ

В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков

Дан критический анализ современного состояния и эволюции теоретических представлений о пространственной и электронной структуре силатранов, а также некоторых особенностях их реакционной способности. Показано определяющее влияние гипервалентной связи $X-Si \leftarrow N$ на физико-химические и спектральные характеристики силатранов.

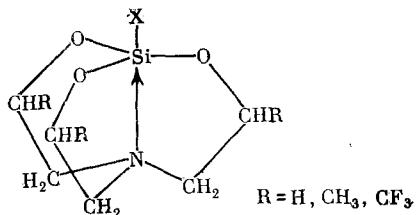
Библиография — 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	789
II. 1-Замещенные силатраны	789
III. С-Замещенные силатраны	807

I. ВВЕДЕНИЕ

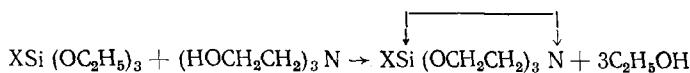
Значительный интерес к химии силатранов вызван прежде всего тем, что среди них найден ряд веществ, обладающих высокой и специфической биологической активностью¹⁻⁴.



Строение молекул силатранов представляет особый интерес, так как они являются первыми представителями устойчивых внутрикомплексных органических производных пентакоординированного кремния и весьма подробно изучены разнообразными физическими методами. Развитие теории их строения безусловно является важным вкладом в создание основ теоретической и практической химии металлоатранов. Настоящий обзор преследует цель показать современное состояние и эволюцию теоретических представлений о пространственной и электронной структуре силатранов, а также обсудить некоторые особенности их реакционной способности.

II. 1-ЗАМЕЩЕННЫЕ СИЛАТРАНЫ

Первые упоминания о силатранах появились в 1960—1961 гг. в патенте⁵ и в письме в редакцию⁶. В них сообщалось об образовании силатранов при реакции органилтриэтилоксисиланов $XSi(OC_2H_5)_3$ с *триес(2-оксиэтил)амином* ($(HOCH_2CH_2)_3N$):

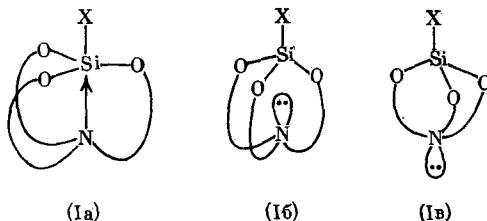


Образование силатранов при этой реакции является неожиданным, так как при взаимодействии двух трифункциональных реагентов, как правило, образуются полимеры. Последующее сравнение химических свойств силатранов и модельных соединений — органилтриэтиоксисиланов и триэтаноламина — позволило авторам⁶ установить следующее: 1) атом азота в силатранах инертен по отношению к иодистому метилу; 2) силатраны более устойчивы к гидролизу, чем соответствующие триэтоксисиланы. Именно на этом основании и было высказано предположение⁶, что силатраны являются первыми представителями органических соединений пентакоординированного кремния, содержащими ранее неизвестную внутримолекулярную координационную связь $\text{Si} \leftarrow \text{N}$.

Благодаря внешней привлекательности и простоте этой гипотезы абсолютное большинство результатов последующих исследований силатранов безоговорочно интерпретировались в ее рамках^{1, 2, 7}. Вместе с тем приведенные выше факты можно качественно объяснить, не привлекая этой гипотезы. Например, пониженную основность атома азота можно рассматривать как следствие стерической недоступности его неподеленной электронной пары (НЭП) в эндо-форме молекулы силатрана, стабилизированной неналентными и электростатическими взаимодействиями. Ниже мы попытаемся критически проанализировать результаты физико-химических исследований силатранов с точки зрения выбора одного из этих двух альтернативных предположений.

1. Пространственная структура

Классическая теория строения органических соединений допускает в качестве возможных три структуры силатранов¹:



Структура (Ia) — плоско-вогнутая с пентакоординированным атомом кремния и тетракоординированным атомом азота; (Ib) — выпукло-вогнутая с четырехвалентным атомом кремния и трехвалентным атомом азота; (Ic) — (экзо) выпукло-выпуклая, имеющая то же валентное состояние гетероатомов, что и (Ib). Структуру (Ic) для силатранов можно отвергнуть на основании отсутствия у атома азота в силатранах основных свойств^{1, 6, 7}. Очевидно, что существование силатранов в форме (Ia) отвечало бы первой, а в форме (Ib) — второй из указанных выше гипотез.

Казалось бы, что альтернатива может быть легко разрешена путем использования метода рентгеноструктурного анализа. В табл. 1 приведены данные рентгеноструктурного исследования ряда 1-замещенных силатранов.

В молекулах абсолютного большинства изученных соединений атом азота смещен от плоскости соседних с ним атомов углерода в сторону атома кремния (эндо-ориентация). Координационный многогранник во-

ТАБЛИЦА 1
Пространственная структура 1-замещенных силатранов

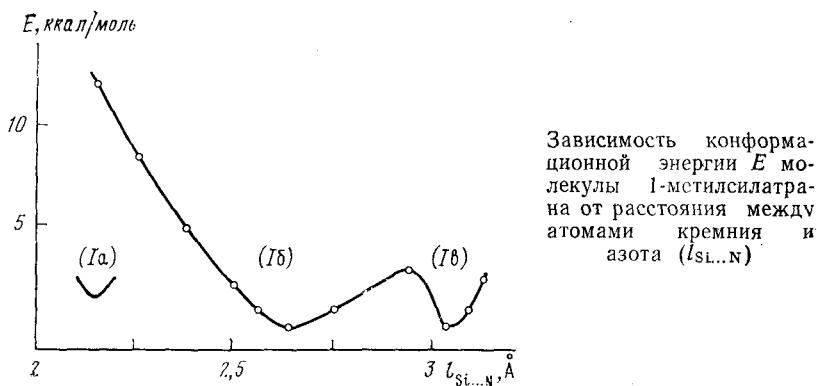
X	Аксидальные характеристики		Экваториальные характеристики *		Ссылки
	t_{X-Si} , Å	t_{Si-N} , Å	t_{Si-O} , Å	угол $X-Si-O$	
Cl	2,45	2,02	1,65	—	8
ClCH ₂	1,91	2,12	1,67	97,4°	9
Cl(CH ₂) ₃	1,88	2,18	1,66	97,2°	10
<i>m</i> NO ₂ Ph	1,90	2,12	1,66	95,8°	11
Ph (α -форма)	1,88	2,19	1,66	97,1°	12
Ph (β -форма)	1,91	2,15	1,65	96,6°	13
Ph (γ -форма)	1,89	2,13	1,65	96,0°	14
C ₂ H ₅	1,88	2,21	1,66	—	15
[$(CH_3)_2C_6H_5P$] ₂ ClPt	2,29	2,89	1,65	108,8°	16,17

* Приведены усредненные значения длин связей Si—O и углов X—Si—O.

круг атома кремния представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены три атома кислорода, а в вершинах — атом азота и α -атом заместителя X. Однако отклонения формы координационного многогранника от идеальной бипирамиды велики. Средние значения углов X—Si—O (величина которых в известной степени отражает валентное состояние атома кремния) являются промежуточными между валентными углами соединений четырехвалентного ($109,5^\circ$) и пентакоординированного (90°) атомов кремния. Поэтому нельзя по значениям валентных углов уверенно судить о том, соответствует ли пространственная структура силатранов искаженным формам (Ia) или (Ib).

Межъядерные расстояния Si...N в молекулах изученных силатранов (см. табл. 1) значительно больше суммы ковалентных (1,8 Å), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,1 Å) атомов кремния и азота. Это позволило безоговорочно отнести структуру силатранов к форме (Ia). На основании качественного рассмотрения величины межъядерного расстояния Si...N можно быть уверенным в наличии определенного взаимодействия между атомами кремния и азота в молекулах силатранов. Однако без дополнительной аргументации отождествлять такое взаимодействие с координационной связью Si←N не представляется возможным. Действительно, с тем же уровнем достоверности можно полагать, что реальная структура силатранов отвечает минимуму конформационной энергии формы (Ib), межъядерное расстояние в которой зависит от степени невалентных взаимодействий, причем последние во многом определяются природой заместителя X. Это предположение, казалось бы, получило качественную поддержку в обнаружении молекулы *транс*-{PtCl[Si(OCH₂CH₂)₃N]P(CH₃)₂C₆H₅]} в своеобразной *эндо*-форме^{16, 17}. Атом кремния этой молекулы имеет тетраэдрическую структуру, а атом азота лишь немного смещен из плоскости трех связанных с ним атомов углерода (на 0,07 Å). Полагают¹⁶, что причиной тетраэдрического строения атома кремния в этом силатране являются значительные стерические затруднения, обусловленные структурой Si-заместителя, а также низкая электроотрицательность последнего. Близкая к плоской структура атома азота объясняна значительными стерическими взаимодействиями окружающих его трех метиленовых групп.

Для выяснения относительной роли конформационных и электронных факторов, определяющих структуру молекул силатранов, в работах^{18, 19} для молекулы 1-метилсилатрана методом Вестхеймера — Китайгородского изучена зависимость энергии напряжения от межъядерного расстояния $Si \dots N$. Обнаружено, что реальная структура молекулы 1-метилсилатрана соответствует минимуму конформационной энергии только для формы (Ia); последняя на 8,5 ккал/моль более стабильна, чем структура (Ib) (при том же межъядерном расстоянии $Si \dots N$). Тем самым удалось показать, что конформационные факторы играют большую роль.



в образовании пространственной структуры силатранов, способствуя повышению координационного числа атома кремния до пяти. Вместе с тем конформационная энергия эндо-формы (Ia) оказалась достаточно близкой к вычисленной для реально не существующей экзо-формы (Ib), а барьер перехода (Ib) \rightarrow (Ia) не превышает 2 ккал/моль (рисунок). Следовательно, конформационные факторы не в состоянии объяснить установленную экспериментально устойчивость эндо-формы (Ia). Это приводит к выводу, что основным фактором, определяющим высокую стабильность формы (Ia), является значительный вклад энергии валентного взаимодействия $Si \leftarrow N$ в полную энергию молекул силатранов *. Впоследствии этот вывод был подтвержден квантовохимическими расчетами²¹.

По данным рентгеноструктурного анализа^{8-15, 22}, три пятивалентных гетероцикла в молекулах 1-замещенных силатранов не планарны. Они имеют форму конверта, согнутого, как правило, по линии $N-C_b$. Молекулы всех изученных силатранов расположены в кристаллах на расстояниях, определяемых ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Кристаллическая структура 1-метилсилатрана^{23, 24} и 1-фенилсилатрана¹²⁻¹⁴ обладает полиформизмом. Для последнего соединения существование нескольких кристаллических модификаций (α -, β -, γ -) объяснено различной конформацией силатранового остова.

Значения дипольных моментов силатранов чрезвычайно высоки (5—9 Д)²⁵⁻²⁷; они в несколько раз больше, чем значения для соответствующих органилтриэтоксисиланов (1,5—2 Д). Это было расценено²⁵ как доказательство существования силатранов в форме (Ia). Рассчитанный в²⁵ по аддитивной схеме дипольный момент фрагмента $Si(OCH_2CH_2)_3N$ как в экзо- (Ib), так и в эндо-форме (Ia) без учета момента связи $Si \leftarrow N$

* Недавно²⁰ нам удалось показать, что стабилизация структуры (Ib) за счет электростатического взаимодействия возможна лишь при нереально высоких значениях дипольных моментов полярных связей ($Si-O$, $O-C$).

оказался существенно меньше (на 4—5 Å), чем экспериментальное значение. Поскольку данные по молекулярной структуре еще не были получены, то при осуществлении расчетов в работе²⁵ пришлось использовать оказавшиеся весьма далекими от реальных значения длины связей и углов. Анализ полученных результатов привел авторов работы²⁵ к заключению, что силатраны существует в форме (Ia) и обладают высоким (до 8 Å) дипольным моментом связи Si←N; однако этот вывод нельзя считать достоверным по указанной выше причине.

По данным ЯМР^{1, 28, 29}, три пятичленных атрановых полукольца в молекулах силатранов являются независимыми и полностью идентичными. Химическая эквивалентность геминальных протонов метиленовых

групп доказывает, что неплоские полуциклы $\text{Si}^{\downarrow}\text{—O}^{\downarrow}\text{—C}^{\downarrow}\text{—C}^{\downarrow}\text{—N}^{\downarrow}$ испытывают быстрые (в шкале ЯМР) конформационные переходы. Анализ значений констант спин-спинового взаимодействия между протонами замещенного цикла 3-метилпроизводных силатранов доказывает эндо-ориентацию НЭП атома азота в их молекулах³⁰. Однако сделать на этом основании однозначный выбор между формами (Ia) и (Ib) молекул силатранов не представляется возможным.

2. Электронное строение 1-замещенных силатранов

Принятие гипотезы о наличии в силатранах связи Si←N предъявляет к их электронному строению ряд требований^{31, 32}. Во-первых, образование такой связи должно сопровождаться перестройкой электронных оболочек атомов кремния и азота, а в некоторой степени и их ближайшего окружения. Такая перестройка должна проявляться при сравнительном анализе чувствительных к изменениям электронного распределения физико-химических свойств силатранов и соответствующих модельных систем. Во-вторых, коллективные свойства* силатранов не могут быть понятны без учета характеристик связи Si←N. В-третьих, характер зависимости физико-химических свойств силатранов от природы заместителя у атома кремния определяется наличием связи Si←N. Напротив, гипотеза о стабилизации силатранового остова за счет неналентных взаимодействий не требует выполнения этих условий.

Еще на заре развития химии силатранов высказывалось интуитивное утверждение¹, что степень взаимодействия между атомами азота и кремния и длина связи Si←N в молекулах силатранов должны определяться природой заместителя X. С возрастанием электроотрицательности последнего следует ожидать упрочнения связи Si←N. Это действительно было установлено экспериментально методом рентгеноструктурного анализа силатранов (см. табл. 1). Зависимость межъядерного расстояния Si...N в молекулах силатранов от индукционной константы Тафта (σ^*) заместителя X у атома кремния имеет линейный характер^{8, 33}: $l_{\text{Si}\leftarrow\text{N}} = 2,20 - 0,0636 \sigma^*$.

В молекулах силатранов смещение (Δ) атома кремния из экваториальной плоскости, в которой лежат три атома кислорода, в сторону заместителя X связано с длиной связи Si←N зависимостью²² $l_{\text{Si}\leftarrow\text{N}} - \Delta = d$, где d — расстояние от атома азота до экваториальной плоскости тригональной бипирамиды; при этом значение d в ряду 1-замещенных силатранов примерно одинаково и равно $2,00 \pm 0,05$ Å. Полагают, что это обусловлено конкуренцией неналентных взаимодействий между заместите-

* Свойства, которые в первом приближении определяются суммой свойств отдельных связей.

лем и атомами кислорода, с одной стороны, и силами напряжения в гетероциклах — с другой. Позднее¹⁵, основываясь на анализе более обширного экспериментального материала, удалось обнаружить, что, как Δ , так и d линейно зависят от длины связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$: $\Delta = -1,052 + 0,576 l_{\text{Si} \leftarrow \text{N}}$ и $d = 1,055 + 0,422 l_{\text{Si} \leftarrow \text{N}}$. Сопоставление этих зависимостей показывает, что изменение длины трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в молекулах 1-замещенных силатранов происходит в основном за счет смещения атома кремния (а не азота) относительно экваториальной плоскости искаженной тригональной билирамиды. Считалось, что это свидетельствует об определяющем влиянии электронных взаимодействий на структуру молекул силатранов¹⁵.

Несмотря на то, что такое утверждение справедливо, оно никоим образом не вытекает из приведенных выше рассуждений. Для более корректного анализа изменения степени взаимодействия между атомами кремния и азота следует сопоставлять значения Δ не с величиной d , а с расстоянием атома азота от плоскости, образованной тремя соседними с ним атомами углерода (Δ')³³. Минимуму конформационной энергии молекулы 1-метилсилатрана в форме (Iб)¹⁸ соответствуют значения $\Delta = 0,48 \text{ \AA}$ и $\Delta' = 0,13 \text{ \AA}$. В реальных же молекулах 1-алкилсилатранов за счет валентного взаимодействия величины Δ ниже, а Δ' выше указанных значений. С повышением прочности связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ величина Δ уменьшается, а Δ' возрастает³⁴, причем степень их изменения в ряду структурно изученных силатранов практически одинакова³³. Следовательно, под влиянием заместителя X происходит одинаковое изменение валентного состояния атомов азота и кремния. Это хорошо согласуется и с данными исследования силатранов другими физическими методами³⁵.

Точки пересечения графика зависимости Δ от $l_{\text{Si} \leftarrow \text{N}}$ с осью абсцисс соответствует значение $l_{\text{Si} \leftarrow \text{N}} = 1,83 \text{ \AA}$ ¹⁵. На основании этого авторы¹⁵ заключили, что «идеальная» длина трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ равна длине ковалентной связи $\text{Si}—\text{N}$. Линейная зависимость $l_{\text{Si} \leftarrow \text{N}}$ от индукционной константы Гафта σ_x^* показывает⁸, что в «идеальном» силатране заместитель X должен обладать величиной $\sigma^* = 5,4$. Это значение весьма близко к известному для группы R_3N^+ . Следовательно, логично предположить, что понятию «идеальный» силатран соответствует структура 1-аммониосилатрана $[\text{R}_3\text{NSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^+\text{A}^-$. Отсюда следует, что в молекулах изученных до сих пор силатранов нет полного переноса электрона от атома азота к кремнию.

Структурные исследования силатранов свидетельствуют^{14, 15, 22} о том, что длины связей $\text{Si}—\text{O}$ в них и в модельных триэтиксиланах практически одинаковы. Причиной этого принято считать компенсацию эффекта усиления σ -связывания за счет ослабления $d_{\pi}—p_{\pi}$ -взаимодействия между атомами кислорода и кремния при переходе последнего в пентакоординированное состояние. Однако приводились доводы (которые следует признать неправильными) и в пользу проявления $p_{\pi}—p_{\pi}$ -взаимодействия этих же атомов³⁶.

В ряду 1-органилсилатранов длина связи $\text{Si}—\text{O}$ практически не меняется^{14, 15, 22}, а самым коротким связям $\text{C}—\text{Si}$ соответствуют самые длинные связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ ¹⁴. Это доказывает, что для силатранов характерно *транс*-влияние заместителей.

Методом фотоэлектронной спектроскопии для химического анализа (ESCA) установлена симбатность изменения энергии $2p$ -уровней атома кремния и $1s$ -уровня атома азота в 1-замещенных силатранах³⁷. Этот факт соответствует гипотезе о наличии в силатранах связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ (т. е. переноса заряда с атома азота на атом кремния). По данным фотоэлек-

тронной спектроскопии (ФЭС)³⁸, в молекулах 1-гидро-, 1-метил- и 1-этоксисилатрана потенциалы ионизации $2p$ -уровня атома азота выше, чем у триэтаноламина. Авторы объяснили это σ -донированием НЭП атома азота на вакантную 3 d -орбиталь атома кремния. Несколько неожиданным явилось примерное постоянство значений первых потенциалов ионизации для силатранов с $X=H$ и C_2H_5O . Следует, однако, отметить, что интерпретация в работе³⁸ данных ФЭС для силатранов не является надежной. Отнесение уровней сделано на основании соображений симметрии, что явно недостаточно при анализе ФЭС таких сложных молекул.

Рентгеноэлектронные спектры силатранов изучены в^{36, 39, 40}. Рассчитанные по аддитивной схеме в предположении о четырехвалентном состоянии атома кремния химические сдвиги K_{α} -линий атома кремния оказались больше экспериментально наблюдаемых. Такое различие является принципиальным и свидетельствует в пользу структуры с пентакоординированным атомом кремния. Сделано предположение³⁹, что связь $Si \leftarrow N$ в молекулах силатранов обусловливает пониженный эффективный заряд на атоме кремния (т. е. повышенную электронную плотность на нем) и, следовательно, уменьшение величины химического сдвига K_{α} -линий. Этот вывод нельзя считать строго обоснованным, поскольку использованная для определения эффективных зарядов формула $\Delta E_i = Kq_{\text{эфф}}$ предполагает равенство константы k для соединений тетра- и пентакоординированного кремния, что весьма сомнительно.

В УФ-спектрах 1-замещенных силатранов ($X=C_2H_5$, CH_3 , H) наблюдается коротковолновое смещение полосы поглощения группы $N(CH_2)_3$ ⁴¹ по сравнению со спектром триэтаноламина, в котором НЭП атома азота является свободной. Это подтверждает предположение о наличии связи $Si \leftarrow N$ в силатранах, так как более высокое значение энергии связывания неподеленной электронной пары в силатранах есть причина коротковолнового сдвига. Анализ УФ-спектров поглощения 1-арилоксисилатранов приводит к заключению⁴², что принадлежащие арилоксигруппам полосы (200–300 мкм) не чувствительны к координационному взаимодействию атомов кремния и азота.

Для ИК-спектров силатранов^{1, 43–48} характерны полосы поглощения в области 560–590 см^{-1} , которые отсутствуют в спектрах модельных соединений. Эти частоты были отнесены к валентным колебаниям связи $Si \leftarrow N$ на том основании, что колебания ковалентных связей $Si—N$ в аминосиланах лежат в области 780–830 см^{-1} , а частота колебаний координационной связи должна быть более низкой^{1, 43}. Для ряда 1-органокси-

силатранов вида $ROSi(OCH_2CH_2)_3N$ интегральная интенсивность (A) этой полосы зависит от характера заместителя^{44, 45}. Между колебаниями коллинеарных фрагментов $X—Si$ и $Si \leftarrow N$ должно происходить сильное кинематическое взаимодействие, за счет чего частота валентных колебаний связи $Si \leftarrow N$ должна смещаться в область низких частот по мере увеличения атомного веса заместителя у атома кремния. Такое смещение действительно обнаружено^{44, 49} в ряду 1-замещенных силатранов с $X=H$, F , Cl , Br , что также подтверждает правильность отнесения полосы ν к колебанию $Si \leftarrow N$. Введение координат симметрии сделало возможным расчет силового поля молекулы 1-гидросилатрана⁴⁵. Значение силовой постоянной связи $Si \leftarrow N$ оказалось равным $1,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что в несколько раз меньше силовых постоянных ковалентных связей.

Недавно приведены доводы⁴⁶, которые указывают на ошибочность отнесения полосы поглощения 560–590 см^{-1} в ИК-спектре силатранов к колебаниям связи $Si \leftarrow N$. По данным^{44, 45}, величины интегральной интенсивности (A_{ν}) этой полосы, как правило, обратно пропорциональны

ее интенсивности в максимуме. По мнению же авторов⁴⁶ (хотя они и не приводят конкретных результатов для изученных в^{44, 45} соединений), полуширины таких полос постоянны, что дало им основание считать выполненное в^{44, 45} измерение значений A_v методически не корректным. Впервые измеренная интегральная интенсивность этой полосы для ряда 1-алкил- и С-замещенных силатранов оказалась не зависящей от характера заместителя у атома кремния⁴⁶; это является серьезным доводом против отнесения полосы в области 560—590 см^{-1} к $\nu(\text{Si} \leftarrow \text{N})$. Пока трудно окончательно решить вопрос об отнесении этой полосы. Например, несмотря на использование в работах⁴⁴ и⁴⁶ единой методики определения интегральной интенсивности (по Иогансену) полученные для 1-этоксисилатрана значения A_{570} резко различаются (9250 и 1612 $\text{l} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно). Еще один аргумент против отнесения полосы при 560—590 см^{-1} $\nu_{\text{Si} \leftarrow \text{N}}$ основан на предположении, что колебания $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ (симметрия A_1) должны быть неактивными в КР-спектрах*. Между тем для 3-метил-1-(этилтиометил) силатрана в ИК-спектре отношение интенсивностей $A_{570}/A_{790} = 0,1$, а в КР-спектре оно увеличивается до 0,3⁴⁶.

На основании указанных выше соображений, а также исходя из наличия полосы в области 600 см^{-1} в ИК-спектрах некоторых би- и трициклических молекул (в том числе и металлоатранов), полоса 560—590 см^{-1} в ИК-спектре силатранов отнесена в работе⁴⁶ к скелетным колебаниям его остова. Если принять это предположение, то не очевидно, почему несмотря на существенную деформацию атранового остова молекул при замещении атома O(2) на метиленовую группу⁷ или при введении метильных групп в положения 3, 7, 10^{1, 7, 46} частота указанных колебаний сохраняется. Вместе с тем в ИК-спектре бициклической молекулы *транс*-{PtCl[Si(OCH₂CH₂)₃N][P(CH₃)₂C₆H₅]}, в которой, судя по данным рентгеноструктурного анализа^{16, 17}, связь $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ практически отсутствует, полоса в области 560—590 см^{-1} не обнаружена¹⁶. По нашему мнению, это обстоятельство недвусмысленно свидетельствует, что наличие связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ является необходимым условием появления полосы при 560—590 см^{-1} в ИК-спектре силатранов.

Отметим, что полосу в области 560—590 см^{-1} в ИК-спектрах Si- и С-замещенных силатранов относили и к полносимметричным колебаниям группы SiO₃⁴⁷. Высказывалось также предположение⁴⁸, что к колебаниям связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ следует отнести полосы средней интенсивности в диапазоне 300 см^{-1} . Итак, приходится признать, что вопрос о непосредственном проявлении колебаний связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в ИК-спектрах силатранов по существу остается пока открытым.

Вместе с тем низкочастотное смещение $\nu(\text{H} \leftarrow \text{Si})$ в гидросилатране по сравнению с триэтоксисиланом^{1, 6, 43}, а также заметно более низкое значение частот $\nu_{as}(\text{C} \leftarrow \text{Si})$ и $\nu(\text{Hal} \leftarrow \text{Si})$ в ИК-спектрах 1-алкил-⁴³ и 1-галогенсилатранов^{49, 51} по сравнению с соответствующими производными триэтоксисилана косвенно подтверждают наличие связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатранах.

В спектрах ПМР силатранов изменение природы заместителя у атома кремния примерно одинаково влияет на величины электронного экранирования протонов как групп OCH₂, так и CH₂N^{1, 28, 29, 35, 52—54}. Это обуславливает постоянство разности химических сдвигов этих протонов (в данном растворителе) для всех 1-замещенных силатранов (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что электронное влияние находящегося у атома кремния заместителя передается не только

* Это явное недоразумение, так как колебания A_1 активны как в КР-, так и в ИК-спектрах⁵⁰.

ТАБЛИЦА 2
Параметры спектров ЯМР 1-замещенных силатранов

X	Химические сдвиги ^1H , м. д.*		Химические сдвиги ^{29}Si , м. д.	
	δ_{OCH_2}	$\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$	δ_{Si}	$\Delta\delta_{\text{Si}}^{**}$
H	3,830	2,868	-83,6	17,6
CH ₃	3,779	2,806	-65,7	21,7
CH ₃ CH ₂	3,777	2,802	-67,1	21,2
ClCH ₂	3,858	2,886	-77,2	21,1
BrCH ₂	3,853	2,879	-77,7	21,5
ICH ₂	3,839	2,860	-77,0	22,3
H ₂ C=CH	3,829	7,850	-83,5	23,2
Cl ₂ CH	3,930	2,962	-83,2	14,8
C ₆ H ₅	3,905	2,915	-80,5	24,1
CH ₃ CH ₂ O	3,837	2,836	-94,7	12,3
F	3,906	2,950	-101,1	16,1

* Значения экстраполированы к бесконечному разбавлению в CHCl_3 .

** $\Delta\delta_{\text{Si}} = \delta_{\text{Si}}(X-\overset{\downarrow}{\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}) - \delta_{\text{Si}}(X-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$.

через систему σ -связей атрановых полуколец (SiOCCN), но и через связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Та же закономерность прослеживается и в изменении констант спин-спинового взаимодействия $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ для групп OCH_2 и CH_2N ⁵³. Из статистических соображений следует, что связь $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ передает влияние заместителя X более эффективно, чем каждая из связей $\text{Si}-\text{O}$. Таким образом, данные спектроскопии ПМР указывают на одну из наиболее существенных особенностей силатранов — *транс*-влияние заместителя у атома кремния на атом азота.

Обычно при переходе атома азота в аммониевое состояние или при участии его НЭП в координационной связи в ПМР-спектре линия поглощения протонов связанной с ним метиленовой группы испытывает paramagnитное смещение ~ 0.5 — 0.8 м. д. Однако в спектрах ПМР силатранов химические сдвиги протонов групп CH_2N лишь незначительно выше, чем у их ациклических и моноциклических аналогов^{29, 52}, в которых связь $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ отсутствует. Наблюданная разница значений химических сдвигов протонов CH_2N -групп силатранов и их аналогов свидетельствует, что степень переноса НЭП атома азота на атом кремния незначительна. Это чисто качественное заключение (противоречащее сложившемся в свое время представлениям^{1, 25} о высокой полярности связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$) было позднее доказано количественно^{24, 27, 35, 55}.

Величины химических сдвигов протонов групп OCH_2 и CH_2N 1-алкил- и 1-алкенилсилатранов коррелируют с индуктивной константой заместителя σ^* ^{29, 52, 56}. Однако 1-арокси- и 1-алкоксипроизводные силатраны уклоняются от этой зависимости. Это объяснено^{29, 52} наложением эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия атома кремния с кислородным атомом органоксигруппы.

Для ряда 1-органил- и 1-органоксисилатранов найдено уравнение парной корреляции величин $\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$ с полевыми и резонансными константами (F и R) заместителя X⁵³. Данные ПМР-спектроскопии свидетельствуют также, что распределение электронной плотности в силатранах

зависит и от стерического влияния заместителя у атома кремния^{29, 52}. Химические сдвиги сигнала ЯМР ¹³C атранового остова в молекулах силатранов сравнительно мало зависят от природы заместителя у атома кремния ($\delta(C_N) = 51$ м. д. и $\delta(C_0) = 57$ м. д.)⁵³. Это, вероятно, вызвано демпфирующим действием легко поляризуемых связей C—H в молекулах силатранов, которое способно компенсировать изменение зарядов на α - и β -атомах углерода, вызываемое заместителем X.

Несмотря на участие атома азота силатранов в координационной связи Si—N, линии ЯМР ¹⁴N в их спектрах значительно уширены (X=CH₃, $\Delta\nu = 2211$ Гц; X=H, $\Delta\nu = 638$ Гц)⁵⁷. Авторы объясняют это локальной асимметрией атома азота в молекулах силатранов и увеличением валентных углов C—N—C. Выделение вклада связи Si—N в величину константы экранирования ¹⁴N силатранов осложнено рядом факторов. Среди них основным является эффект циклизации, который носит ярко выраженный диамагнитный характер. Вместе с тем изменение химических сдвигов ¹⁴N (на 9 м. д.) при замещении атома водорода в молекуле 1-гидросилатрана ($\delta_N = -355$ м. д.) метильной группой⁵⁷ примерно равно смещению резонанса ¹⁴N триалкиламинов или их солей в более слабое поле, происходящему при замене атома водорода у α -атома углерода метильной группой. Подобная аналогия в поведении δ_N вызвана формально сходным механизмом передачи эффекта заместителя на индикаторный центр (¹⁴N) в фрагментах X—C—N и X—Si—N.

В спектрах ЯМР 1-замещенных силатранов линия ²⁹Si смещается в более сильное поле по мере увеличения электроотрицательности заместителя X^{53, 58, 59}. Аналогичная зависимость наблюдается и для Si-замещенных триэтилоксисилана XSi(O₂H₅)₃^{53, 59}. Следовательно, по характеру изменения величин δ (²⁹Si) при варьировании заместителя X нельзя судить о наличии связи Si—N в силатранах. Вместе с тем сигналы ²⁹Si в спектрах ЯМР силатранов значительно смещены в сильное поле по сравнению с наблюдаемыми в спектрах ЯМР модельных Si-замещенных триэтилоксисилана (табл. 2). Такое возрастание экранирования нельзя объяснить ни эффектом циклизации (обычно смещающим сигналы в слабое поле⁶⁰), ни влиянием высокой электроотрицательности атома азота. Это означает, что факторы, не характеризующие непосредственно наличие связи Si—N, не в состоянии объяснить сильнопольное смещение сигнала ЯМР ²⁹Si-силатранов по сравнению с Si-замещенными триэтилоксисиланом.

Но в спектроскопии ЯМР ядер ¹¹B, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn, ¹⁹⁹Hg и др. широко известен теоретически до сих пор не обоснованный факт повышения постоянных экранирования ядер при увеличении координационного числа атома. На этом основании следует заключить, что характер спектров ЯМР ²⁹Si силатранов строго доказывает наличие связи Si—N в их молекулах. Если следовать разумному, на первый взгляд, предложению, что наличие связи Si—N обусловливает повышенную электронную плотность на атоме кремния (в сравнении с модельными системами) и принять во внимание известную^{60, 61} V-образную зависимость химического сдвига от заряда атома, то следовало бы ожидать, что сигнал ²⁹Si силатранов должен быть смещен в слабое поле. Поэтому пришлось допустить^{53, 59}, что в отличие от Si-замещенных триэтилоксисилана химические сдвиги ²⁹Si силатранов определяются не только эффективным зарядом атома кремния, но также и некоторым положительным координационным вкладом $\delta_{\text{коорд}}$. Величина последнего возрастает с увеличением степени взаимодействия Si—N.

Предложенная интерпретация позволяет понять, почему абсолютные величины $|\Delta\delta_{\text{Si}} = \delta_{\text{Si}} (\text{силатран}) - \delta_{\text{Si}} (\text{триэтилоксисилан})|$ уменьшаются симбатно возрастанию степени взаимодействия Si—N в молекулах сила-

транов⁵³. Напротив, предположение о пониженном электронном заряде на атоме кремния в силатранах затрудняет объяснение наблюдаемых закономерностей, хотя и дает формальное объяснение причины сильно-полярного смещения сигнала ²⁹Si в их спектрах ЯМР. Все это свидетельствует о том, что химические сдвиги ЯМР ²⁹Si, равно как и большинство других спектральных характеристик силатранов, определяется не только величиной заряда центрального атома.

Для силатранов характерно также повышение степени экранирования (по сравнению с соответствующими Si-замещенными триэтиоксисиланом) ядер атомов, входящих в состав заместителя у атома кремния^{1, 29, 52, 53, 58}. Исключение составляют лишь ¹³C и ¹⁹F, непосредственно связанные с атомом кремния⁵⁸. Пентакоординированное состояние атома кремния в молекулах силатранов обусловливает повышенные значения констант спин-спинового взаимодействия ¹J(²⁹Si¹³C) и ²J(²⁹Si¹H), а также пониженные значения ¹J(²⁹Si¹H) и ¹J(²⁹Si¹⁹F) по сравнению с соответствующими производными четырехвалентного кремния⁵⁸. Указанные свойства являются, вероятно, общими для любых производных элементов IVb группы, содержащих гетероатом с повышенным координационным числом.

До исследований силатранов методом ПМР^{29, 52} представление о высокой полярности связи Si—N в их молекулах не вызывало сомнений. Это убеждение базировалось на результатах определения и расчета дипольных моментов силатранов^{1, 25}. Появление новых сведений о геометрии молекул силатранов позволило авторам работы^{27, 55} заново выполнить расчеты их дипольных моментов по аддитивной схеме. Найдено⁵⁵, что дипольный момент связи Si—N в 1-алкил- и 1-арил силатранах не превышает 2,20 Д; это соответствует переносу с атома азота на атом кремния заряда ~0,2 е. Вместе с тем показана справедливость сделанного ранее вывода²⁵ о том, что высокие значения дипольных моментов силатранов нельзя объяснить без учета вклада момента связи Si—N. Сходные результаты получены в другом исследовании²⁷, в котором дипольный момент связи Si—N в 1-метилсилатране оценили в 1,38 Д.

Дипольные моменты силатранов зависят не только от электронного эффекта заместителя X, и, следовательно, от межъядерного расстояния Si...X, как считалось ранее, но и от конформационных особенностей гетероциклического остова молекул⁵⁵. Уточнение величины μ (Si—N) имеет принципиальное значение для теории строения силатранов. При исследовании растворов 1-метилсилатрана в диоксане измерены мольная константа Керра, полная поляризация и молекулярная анизотропия⁶². Определение этих молекулярных характеристик позволило в рамках аддитивной схемы расчета поляризумостей связей установить, что связь Si—N в силатранах характеризуется значительной анизотропией поляризуемости. Теми же методами установлена⁶³ конформация для ряда силатранов, содержащих карбофункциональный заместитель.

Молекулярные ионы (M—X)⁺ в масс-спектрах силатранов^{64, 65} имеют высокую интенсивность (от 48,5 до 33,9%). Это свидетельствует об устойчивости силатранового цикла при электронном ударе, которую можно объяснить наличием координационной связи Si—N. Последняя при отрыве заместителя X переходит в «ковалентную» связь Si—N⁺, где атом азота находится в аммонийном состоянии.

Влияние силатранового остова на свойства Si-заместителя рассматривалось неоднократно. Значения частот ЯКР ³⁵Cl для 1-хлоралкилсилатранов и 1-хлорвинилсилатранов несколько ниже, чем у соответствующих ациклических аналогов⁵⁴. Это согласуется с предположением о наличии в силатранах координационного взаимодействия между атомами

кремния и азота, повышающего $+I$ -эффект силатранильной группы. Путем использования известных^{66, 67} линейных зависимостей между частотами ЯКР ^{35}Cl и константами σ_x^* в рядах $\text{H}_2\text{C}=\text{CCIX}$ и $\text{XX}'\text{CCl}_2$ определена индукционная константа силатранильной группировки, равная $-1,2$. Это значение указывает на ярко выраженный σ -донорный характер группы $\text{—Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Высокая σ -донорная способность силатранильной группы подтверждена и данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F ^{28, 29, 52, 53, 58, 68-70}.

Количественная оценка индукционного эффекта силатранильной группы, полученная в⁷⁰ исходя из данных ЯМР ^{13}C для 1-фенилсилатрана ($\sigma^* = -0,9$), по абсолютной величине ниже определенной в работе⁵⁴ методом ЯКР ^{35}Cl . Такое несоответствие скорее всего не зависит от различия в степени достоверности использованных корреляционных уравнений, базирующихся на данных различных методов (ЯКР ^{35}Cl , ЯМР ^{13}C). По-видимому, оно объясняется тем, что σ -донорные свойства силатранильной группы непостоянны и зависят от природы заместителя у атома кремния. Именно природа последнего определяет степень транс-аннулярного взаимодействия в молекулах силатранов, а, следовательно, и повышенную по сравнению с группами $\text{Si}(\text{OR})_3$ электронодонорную способность силатранильного фрагмента $\text{—Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (см. ниже). Количественная оценка индукционного эффекта силатранилметильной группы $\text{—CH}_2\text{—Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\sigma^* = 0,8$)⁶⁹ соответствует величине σ^* ($\text{—Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$), полученной из данных ЯКР ^{35}Cl .

В работе⁵⁴ выдвинуто предположение о возможности координационного взаимодействия между атомами хлора и кремния (кислорода) в молекуле 1-(γ -хлорпропил) силатрана. Однако оно было впоследствии экспериментально опровергнуто¹⁰.

Таким образом, несмотря на то, что в большинстве рассмотренных исследований выделение вклада связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в изучаемые свойства силатранов осуществлено лишь на качественном уровне (и зачастую весьма искусственно), полученные результаты убедительно показывают существенное изменение электронных оболочек атомов кремния и азота, а также их ближайшего окружения в молекулах силатранов. Это, вместе с характерным влиянием природы заместителя у атома кремния на свойства силатранов, однозначно указывает на наличие связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в их молекулах. Объяснить существующие экспериментальные данные в рамках альтернативной модели (стабилизация силатранового остова невалентными и электростатическими взаимодействиями) невозможно. Вместе с тем из-за отсутствия экспериментальных и теоретических оценок величины энергии связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ принципиальный для теории строения силатранов вопрос о причинах их устойчивости в течение долгого времени фактически оставался открытым.

Для решения этой проблемы в работе²¹ методом ППДП/2 в оригинальной параметризации рассчитаны полные энергии молекулы 1-гидросилатрана в наиболее существенных точках потенциальной функции эндо — экзо-перехода. Показано, что эндо-форма энергетически выгодней экзо-формы (на 60 ккал/моль). Высокое значение рассчитанного барьера перехода эндо-формы (Ia) в экзо-форму (Ib) (~ 64 ккал/моль) и низкое значение (~ 4 ккал/моль) для обратного превращения доказывают нереальность существования экзо-формы.

Энергии скелетных связей молекулы силатрана при переходе из эндо- в экзо-форму фактически не меняются (точнее, их изменения по сравне-

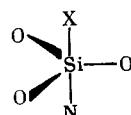
нию с абсолютными значениями ничтожны). Единственным и весьма симптоматичным оказывается уменьшение более чем на порядок энергии связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Отсюда можно сделать вывод, что основным фактором, стабилизирующим эндо-форму молекулы силатрана, является связывающее взаимодействие атомов кремния и азота. Энергию связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в эндо-форме (Ia) молекулы 1-гидросилатрана можно считать близкой к 24–25 ккал/моль*.

Анализ заселенности гибридных орбиталей атома азота однозначно свидетельствует об участии его НЭП в образовании связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Рассчитанная величина переноса электронной плотности с атома азота на атом кремния в молекуле гидросилатрана ($\sim 0,2 e$) хорошо согласуется с оценкой, произведенной ранее, путем анализа дипольных моментов силатранов⁵⁵.

Результаты конформационного^{18, 19} и квантовохимического²¹ анализа дают основание полагать^{35, 72}, что причина существования внутримолекулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатранах и практического отсутствия образования такой межмолекулярной связи при взаимодействии органилтритеоксисиланов с аминами заключается в принципиальном отличии профиля свободной энергии для случаев реакций образования интра- и интермолекулярных гипервалентных связей $\text{X}—\text{Si}—\text{N}$. Энергетически выгодный процесс перехода молекулы силатрана из эндо- в эндо-форму происходит с сохранением конформационной энтропии. Это следует из существования (при изменении координаты реакции ($r_{\text{Si}-\text{N}}$) лишь двух устойчивых состояний, между тем как процесс диссоциации межмолекулярного комплекса характеризуется монотонным возрастанием энтропии.

Особенно существенен вопрос о природе взаимодействия между атомами кремния и азота в силатранах. Ранее рассматривался по существу лишь один механизм их связывания: донорно-акцепторное взаимодействие НЭП атома азота с подходящими по симметрии вакантными 3d-орбиталами атома кремния^{1, 28, 38, 73}. Однако такой механизм, как показано выше, не может последовательно объяснить некоторых результатов физико-химических исследований силатранов. Кроме того, в последнее время концепция гибридизации с участием 3d-орбиталей, особенно в случае атомов непереходных элементов, подвергнута достаточно серьезной и конструктивной критике⁷⁴. В связи с этим как вопрос о природе связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатранах, так и вопрос о влиянии заместителя у атома кремния на энергетику молекулы и пространственную структуру силатранового остова нуждались в определенном переосмысливании.

Авторами работы⁷⁵ предпринята попытка рассмотреть электронную и пространственную структуру силатранов в рамках модели гипервалентных связей⁷⁶. Существенным моментом при рассмотрении электронного строения силатранов является выделение фрагмента молекулы, наиболее важного в структурном и химическом отношении. Это атом кремния и его ближайшее окружение, приближенно имеющие симметрию тригональной бипирамиды:

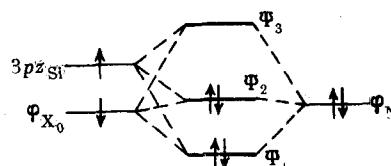


Для более последовательного определения влияния заместителя X на равновесные свойства силатранов можно допустить, что при некотором

* Наличие связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в молекуле 1-метилсилатрана подтверждено и методом 4ПДП⁷¹.

«стандартном» заместителе X_0 геометрия локального окружения атома кремния строго соответствует идеальной тригональной бипирамиде*. Из четырех валентных орбиталей атома кремния ($3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) можно построить три sp^2 -гибридизованные орбитали, которые принимают участие в образовании трех экваториальных эквивалентных «нормальных» связей $Si—O$. Орбитали аксиальных атомов (по одной от каждого атома) могут при этом взаимодействовать с одной общей для всех $3p_z$ -орбиталью центрального атома кремния. Это, согласно теории молекулярных орбиталей (МО), должно приводить к образованию трех трехорбитальных трехцентровых МО.

Для случая, когда центральный атом имеет меньшую электроотрицательность, чем аксиальные атомы, это схематически можно представить следующим образом:



Здесь ϕ_{X_0} и ϕ_N — используемые для построения МО гибридные или чистые орбитали аксиальных атомов; ϕ_1 — связывающая МО; ϕ_2 — слабо-связывающая МО с узлом в области более слабой связи (для фрагмента $X—A—X$ орбиталь ϕ_2 становится несвязывающей); ϕ_3 — антисвязывающая МО. Заполнение ϕ_2 электронами отвечает модели гипервалентных связей и отличает их от «нормальных» связей, для которых характерно заполнение электронами только связывающих МО. Легко показать, что заполнение электронами орбитали ϕ_1 в модели гипервалентных связей обеспечивает необходимый энергетический выигрыш при взаимодействии трех атомных орбиталей.

Первое очевидное следствие из модели заключается в том, что влияние σ -связанного заместителя может передаваться лишь через $3p_z$ -орбиталь центрального атома. Этим объясняется свойственное силатранам *транс*-влияние заместителя. Выражение, определяющее эффект связывания атомов Si и N , для трехуровневой системы можно записать в следующем виде:

$$\Delta E_{SiN} = \beta_{Si^0N}^2 / \left(\alpha_{Si}^0 + \frac{\beta_{Si^0N}^2}{\alpha_{Si}^0 - \alpha_X^0} - \alpha_N^0 \right),$$

где α и β — кулоновские и резонансные интегралы индекс «0» относится к исходным атомным уровням, а отношение $\beta_{Si^0N}^2 / (\alpha_{Si^0N} - \alpha_X^0)$ характеризует уменьшение эффекта связывания уровней Si и N за счет взаимодействия $X_0—Si$.

Из этого выражения следует, что с повышением прочности связи $X—Si$ взаимодействие $Si—N$ в силатранах ослабевает. Кроме того, изменение энергии связи $Si—N$ существенным образом зависит и от электроотрицательности атомов кремния и азота (кулоновских интегралов α_{Si} и α_N). Весьма естественным является вывод о выходе атома кремния из образованной тремя атомами кислорода экваториальной плоскости при переходе от X_0 к X_i . Действительно, упрочнение одной и одновременное ослабление другой связи фрагмента $X—Si—N$ и есть по существу «выталкивание» атома кремния из экваториальной плоскости.

* Таким «стандартным» заместителем является группировка R_3N^+ .

Чем больше эффект упрочнения (и ослабления) одной из них по сравнению со стандартным, тем больше должно быть смещение от плоскости Δ^* .

При пренебрежении вкладом $3s$ -орбитали и при $|\alpha_{x_i}| > |\alpha_{si}|$ увеличение электроотрицательности заместителя X должно приводить к ослаблению связи $X-Si$ и к усилению степени взаимодействия $Si \leftarrow N$. Если $|\alpha_x| < |\alpha_{si}|$, то варьирование заместителя X приводит к симметричному изменению прочности связей $X-Si$ и $Si \leftarrow N$. Анализ опытных данных по пространственной структуре силатранов, проведенный в работе¹⁴, полностью подтверждает сделанные в¹⁵ выводы. В соответствии с теорией самое слабое взаимодействие $Si \leftarrow N$ наблюдается для силатрана, в котором атом кремния связан с атомом переходного элемента (Pt ; $|\alpha_{pt}| \ll |\alpha_{si}|$)^{16, 17}. В случае этой молекулы доминирующий вклад в стабилизацию силатранового остова вносят невалентные взаимодействия. Действительно, оптимальная по отношению к невалентным взаимодействиям геометрия силатранового остова, отвечающая структуре без связи¹⁸, достаточно близка к экспериментально найденной^{16, 17}.

Предлагаемая модель легко объясняет дестабилизирующее резонансное^{**} влияние p - или π -донорных Si -заместителей в молекулах силатранов, которое обусловлено заполнением электронами разрыхляющего уровня гипервалентной связи $X-Si-N$, в результате чего степень связывания $Si \rightarrow N$ понижается.

Известно^{8, 14, 22, 64}, что связь $X-Si$ в силатранах ослаблена^{***} (т. е. длина связи увеличена) по сравнению с соответствующей связью $X-Si_{sp^3}$. По-видимому, это может быть объяснено тем, что гипервалентные связи всегда слабее нормальных ковалентных связей. Соответствующее экспериментальным и теоретическим результатам²¹ расположение и заполнение электронами атомных уровней, приведенное на диаграмме, ясно указывает, что степень переноса заряда с донорной орбитали f_N на $3p_z$ -орбиталь атома кремния меньше единицы. Прочность связи $Si \leftarrow N$ должна увеличиваться с возрастанием ее полярности. С увеличением потенциала ионизации центрального атома энергия связывающей орбитали уменьшается, т. е. фактически гипервалентная структура становится (при прочих равных условиях) менее устойчивой. Сопоставление значений потенциалов ионизации атомов углерода и кремния (11, 25 и 8,15 эВ) объясняет трудность получения карбаатрана****. На этом же основании можно ожидать увеличения эффекта связывания при замене атома кремния в силатранах на атомы германия или олова, а также атома азота на атом фосфора.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что взаимодействие между атомами кремния и азота в силатранах обусловлено гипервалентным связыванием этих атомов и заместителя у атома кремния. Несмотря на ряд допущений, модель гипервалентных связей, на наш взгляд, более реалистично описывает электронную и пространственную структуру силатранов, чем широко распространенная гипотеза о sp_3d -гибридизации атома кремния.

* Знак Δ зависит от соотношения между α_{x_0} и α_{x_i} .

** Экспериментально такое влияние установлено не столь убедительно, как индукционное. Оно обнаружено при анализе спектров ПМР, ЭСХА и кинетики гидролиза силатранов.

*** В предельном случае, реализуемом при действии электронного удара, гипервалентная связь $X-Si-N$ переходит в образующемся аммонийном ионе $[Si(OCH_2CH_2)_3N]^+$ в обычную ковалентную.

**** Выполненный недавно в работе⁷⁷ анализ показал возможность существования устойчивой гипервалентной связи $X-C \leftarrow P$.

3. Донорно-акцепторные свойства силатранов

Определенные представления о донорно-акцепторных свойствах силатранов дало исследование механизма реакции их гидролиза. Влияние заместителя у атома кремния на скорость гидролиза силатранов изучено как в нейтральной^{7, 78, 79}, так и в кислой средах⁷⁹⁻⁸¹. Процесс гидролиза в нейтральной среде хорошо описывается уравнением реакции первого порядка. Исследованные силатраны подразделяются на две реакционные серии. К первой принадлежат 1-алкилсилатраны, а ко второй 1-алкоксиспроизводные. Для обеих серий наблюдаются линейные зависимости между величинами логарифмов констант скорости реакции гидролиза ($\lg k$) и индукционными константами заместителя у атома кремния (σ^*).

В реакционной серии 1-алкилсилатранов увеличение индукционной константы заместителя X ускоряет процесс гидролиза. Высокое значение реакционной константы $\rho = (+4,76)$ свидетельствует о высокой степени полярности переходного состояния, в котором атом кремния приобретает значительный отрицательный заряд.

Значения $\lg k$ для 1-винил и 1-фенилсилатранов существенно отличаются от корреляционной прямой, построенной для 1-алкильных производных. Это может быть объяснено $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействием указанных заместителей с атомом кремния, в результате которого электроноакцепторный эффект X понижается. Более предпочтительное с современных позиций объяснение заключается в π -донировании на разрыхляющую орбиталь гипервалентной связи $X-Si \leftarrow N$. Теми же причинами обусловлены, вероятно, и более низкие по сравнению с ожидаемыми (из соображений высокой электроотрицательности алкоксигрупп) значения констант скорости гидролиза 1-алкоксисилатранов. Для этих соединений величина реакционной константы ($\rho = 2,60$) меньше, чем для 1-алкилсилатранов. Полученные результаты привели к заключению, что лимитирующей стадией процесса гидролиза в нейтральной среде является нуклеофильная атака атома кремния молекулой воды или ионом OH^- .

Скорость гидролиза силатранов в кислой среде⁷⁹⁻⁸¹ значительно выше, чем в нейтральной. Иным является и влияние заместителя у атома кремния. По мере увеличения электроотрицательности последнего константы скорости гидролиза силатранов значительно понижаются. Это заставило предположить^{79, 80}, что лимитирующей стадией процесса кислотного гидролиза силатранов является электрофильная атака атома кислорода ионом гидроксонаия с одновременной передачей гидратной оболочки атому кремния. Последующие стадии гидролиза (и, прежде всего, расщепление связи $Si-O$) вероятно протекают очень быстро.

Несколько иной механизм⁸² предложен для реакции кислотного гидролиза Si -замещенных трибензосилатрана $X-Si(O\text{C}_6\text{H}_4)_3N$. Процесс протонирования атома кислорода осуществляется быстро; медленной же стадией реакции является разрыв связи $Si-O$ протонированных молекул. В обоих случаях возможность протонирования атома азота (как первоначальный и наиболее медленный акт реакции гидролиза в кислой среде) отвергается из-за его низкой нуклеофильности вследствие стерической недоступности НЭП. С другой стороны, получены доказательства⁸¹, что самой медленной стадией реакции гидролиза является эндо-экзо-переход молекулы силатрана, сопровождаемый расщеплением связи $Si \leftarrow N$, за которым следует протонирование атома азота в переходном состоянии. Эти доказательства основаны на анализе кинетиче-

ского изотопного эффекта, наблюдаемого при гидролизе. Предложенный механизм объясняет естественным образом влияние природы заместителя у атома кремния на скорость процесса.

Измеренная для 1-фенилсилатрана величина энергии активации реакции гидролиза (22 ккал/моль)⁸¹ хорошо согласуется с выполненной методом ППДП/2 оценкой энергии связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в 1-гидросилатране²¹.

Одним из наиболее важных химических доказательств участия атома азота в трансаннулярном взаимодействии с атомом кремния и, следовательно, пентакоординированного состояния последнего в молекулах силатранов является их неспособность к образованию иодометилатов, а также низкая скорость их взаимодействия с хлорной кислотой^{1, 6, 7, 73}. Поэтому неудивительно появление ряда исследований возможности комплексообразования силатранов с другими электроноакцепторными реагентами. Для ряда 1-замещенных силатранов получены комплексы состава 1 : 1 с некоторыми кислотами Льюиса (TiCl_4 , AlCl_3); строение этих комплексов изучено методом ИК-спектроскопии⁸³; при взаимодействии 1-этоксисилатрана с TiCl_4 удалось выделить комплекс состава 2 : 1. В ИК-спектрах этих комплексов полосы, отнесенные ранее^{1, 7, 43} к координационной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, сохраняются, а полосы $\nu(\text{Si}—\text{O})$ испытывают регулярное смещение. Это позволило предположить⁸³, что атом азота молекулы силатранов не участвует в донорно-акцепторном взаимодействии с кислотами Льюиса. В качестве же нуклеофильного центра молекул силатранов в комплексах выступает один из атомов кислорода.

Выделение индивидуального неустойчивого на воздухе гидрохлорида 1-метил-3,7,10-триметилсилатрана состава 1 : 1 и анализ его ИК-спектра привели к утверждению⁸⁴, что центром координации с молекулой HCl является атом азота. Доказательства этого основаны на том, что в ИК-спектре гидрохлорида отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной группы, проявляющиеся обычно в области 3200—3300 cm^{-1} . Это свидетельствует о сохранении связей $\text{Si}—\text{O}—\text{C}$ в процессе комплексообразования. В области 2500—2800 cm^{-1} наблюдается группа полос, характерных для гидрохлоридов триалкиламинов. Найдено, что в ИК-спектре гидрохлорида 1-метил-3,7,10-триметилсилатрана сохраняются все полосы поглощения, характерные для самого силатрана, в том числе и полоса 560—590 cm^{-1} . Поскольку эта полоса отнесена к скелетным колебаниям силатранового остова⁴⁶, ее присутствие в спектре расценено⁸⁴ как доказательство сохранения последнего в комплексе. В связи с этим следует отметить, что в ИК-спектре Pt-производного, не содержащего трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, поглощение при 560—590 cm^{-1} отсутствует¹⁶. Справедливо предположить⁸³, что присутствие полосы 560—590 cm^{-1} в ИК-спектрах комплексов силатранов с льюисовыми кислотами есть свидетельство сохранения в них связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Не исключено, что гидрохлорид 1,3,7,10-тетраметилсилатрана является оксониевым производным или соединением включения.

Сообщалось о способности атома азота некоторых 1-замещенных силатранов участвовать в комплексообразовании с тетрацианэтilenом (ТЦЭ)⁸⁴. Однако позднее⁸⁵ были получены убедительные доказательства, что атомы азота молекул силатранов не взаимодействуют с ТЦЭ. Использование метода ЭПР и анализ ранее опубликованных данных⁸⁴ позволили установить⁸⁵, что полосы поглощения в области 20 000—25 000 cm^{-1} , отнесенные⁸⁴ к комплексу силатрана с ТЦЭ, принадлежат анион-радикалу ТЦЭ (и продукту его превращения). Образование анион-радикалов ТЦЭ обусловлено переносом электрона с атомов азота

молекул примесей, которые содержались в исследуемых веществах в незначительных количествах. Тщательно очищенные 1-алкилсилатраны в системах с ТЦЭ не дают окрашивания и сигналов ЭПР⁸⁵.

В то же время методом УФ-спектроскопии показано⁶⁹, что 1-фенил- и 1-бензилсилатраны образуют с ТЦЭ комплексы с переносом заряда. Однако в этих случаях донорным центром является ароматический заместитель у атома кремния. Анализ полос поглощения в спектре этих комплексов убеждает, что силатранильный заместитель является лучшим электронодонором, чем группа $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Силатраны способны образовывать водородные связи с хлороформом^{26, 52}. Состав некоторых из таких ассоциатов установлен путем измерения диэлектрических потерь⁸⁶; протоноакцепторами в них являются атомы кислорода.

1-Метилсилатран способен образовывать комплексы с лантанидными сдвигающими реагентами⁸⁷. Интерпретация парамагнитных сдвигов в ПМР-спектре 1-метилсилатрана, индуцированных лантанидным сдвигающим реагентом *трикс*-дипивалоилметанатом европия Eu (ДПМ)₃, основана⁸⁸ на сопоставлении относительных величин наблюдаемых химических сдвигов с рассчитанными по формуле Мак-Коннела⁸⁹. Наилучшее (по *R*-фактору) согласие с экспериментом дает предположение, что 90% молекул 1-метилсилатрана участвуют в координации с акцептором за счет атомов кислорода, а остальные 10% координируют по атому азота. При этом при постулированной за счет участия азота координации со сдвигающим реагентом молекула 1-метилсилатрана должна находиться, согласно расчету, в *эндо*-форме. Однако при такой структуре, как известно, неподеленная электронная пара атома азота недоступна для электрофильной атаки. На наш взгляд, результаты выполненного расчета⁸⁸ нельзя рассматривать как убедительное доказательство участия атома азота молекул силатранов в комплексообразовании с Eu (ДПМ)₃. Это вызвано рядом принципиальных трудностей, которые возникают при использовании метода сдвигающих реагентов в структурной химии^{90, 91}.

Вывод о способности атома азота в силатранах участвовать в комплексообразовании сделан и на основании изучения спектров ПМР некоторых представителей этого класса (X=CH₃, ClCH₂, Cl) в присутствии парамагнитных комплексов NiCl₂ или CoCl₂ с 1-этилмидазолом⁹². В исследованных системах индуцированные сдвиги удалось надежно зарегистрировать лишь в присутствии полутора — двукратного избытка парамагнитного комплекса, что свидетельствует об исключительно низкой способности силатранов к координации (добавление индивидуальных солей NiCl₂ или CoCl₂ вообще не вызывает изменений в спектрах ПМР силатранов). Оказалось, что под влиянием этих парамагнитных комплексов в спектрах ПМР силатранов существенно смещается в сильное поле сигнал протонов групп CH₂N, а не OC₂H₅. Это и послужило основанием считать атом азота центром координации. Однако по своей природе сдвиги, индуцируемые комплексами Ni²⁺ и Co²⁺, в значительной мере являются контактными. Следовательно, их величины зависят не только от геометрического фактора, но и от характера распределения спиновой плотности в аддуктах.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют убедительные основания для утверждения, что неподеленная электронная пара атома азота может участвовать в комплексообразовании силатранов со слабыми кислотами Льюиса.

Благодаря высоким значениям дипольных моментов силатранов многие их свойства должны существенно зависеть от полярности среды. Механизм влияния полярного растворителя сводится к неспецифиче-

ским взаимодействиям, вызывающим образование сольватов и диссоциацию самоассоциатов силатранов, что приводит в конечном итоге к возмущению наиболее легко поляризуемой гипервалентной связи $X-Si \leftarrow N$.

Иллюстрацией этого явления служит недавно обнаруженная зависимость частот валентного колебания связи $Si-H$ для 1-гидросилатрана (но не триаллоксисилана) от полярности растворителя и температуры⁹³. С увеличением диэлектрической постоянной среды значения $\nu(Si-H)$ уменьшаются, что указывает на ослабление связи $H-Si$ за счет усиления взаимодействия атомов кремния и азота. Существенное влияние среды на свойства силатранов наблюдалось и при исследовании спектров ПМР⁵³.

Дальнейшее изучение взаимодействия в системах силатран — растворитель возможно прольст свет и на совершенно неясный пока вопрос о механизме комплексообразования силатранов.

III. С-ЗАМЕЩЕННЫЕ СИЛАТРАНЫ

Изучение влияния заместителей R , находящихся у углеродных атомов силатранового скелета, дает интересную информацию о пространственном и электронном строении силатранов. Последовательное замещение атомов водорода в положениях 3, 7 и 10 молекул хлоралкилсилатранов метильными группами (т. е. $R=CH_3$) приводит к увеличению дипольных моментов²⁷. Полагают, что это обусловлено конформационными искажениями атранового острова, вызываемыми введением метильных групп, или изменениями его электронного строения.

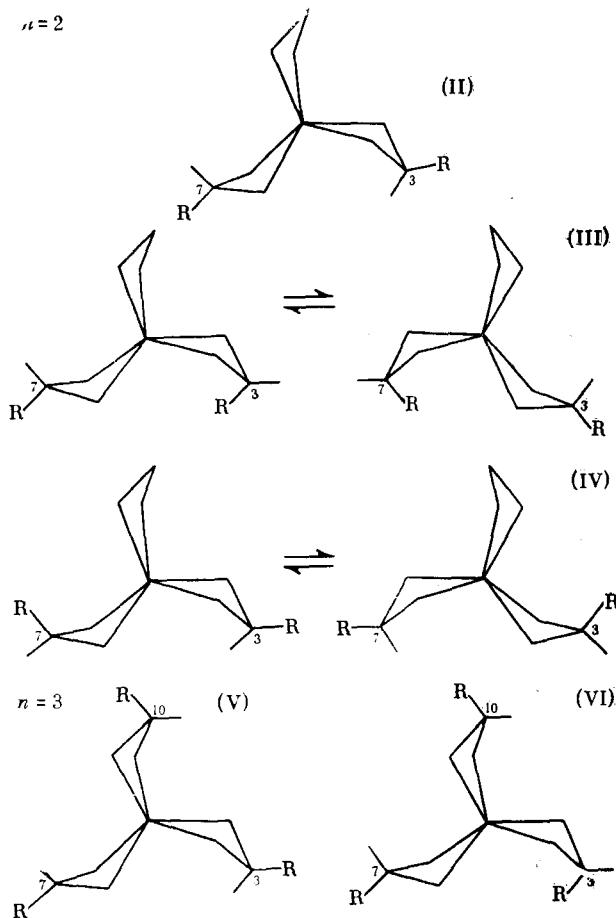
Вместе с тем величина дипольного момента 1-фенил-2-гомосилатрана $C_6H_5Si(OCH_2CH_2CH_2)(OCH_2CH_2)_2N$ практически не изменяется при введении метильных групп в положения 8 и 11⁹⁴. В масс-спектрах 3-моно-, 3,7-ди- и 3,7,10-trimетил-1-хлоралкилсилатранов интенсивность ионов $(M-X)^+$ линейно падает с увеличением числа метильных групп в молекуле⁶⁴. Авторы объяснили это повышением прочности связи $Si-C$, так как благодаря индукционному влиянию С-метильных заместителей возрастает электронная плотность на атоме кремния и ослабляется степень его трансаннулярного взаимодействия с атомом азота. Частоты ЯКР³⁵Cl для 3,7,10-trimетил-1-хлоралкилсилатранов выше, чем у их С-незамещенных аналогов⁵⁴. Эти данные находятся в соответствии с уменьшением при введении С-метильной группы донорной способности силатранового острова, которое вызывается ослаблением связи $Si \leftarrow N$. Между тем ранее⁵⁴ это уменьшение приписывалось искажению геометрии силатранового острова, возникающего при введении в него метильных групп.

Введение метильных групп в положения 3,7,10 силатранового острова понижает величину константы скорости гидролиза^{79, 81}. Это объяснено⁷⁹ повышением порядка и, следовательно, прочности связи $Si-O$. В рамках предложенной схемы механизма процесса гидролиза (лимитирующая стадия — протонирование атомов кислорода) такое предположение выглядит правдоподобным. В рамках альтернативной концепции (первичный акт — протонирование атома азота) объяснение наблюдаемой закономерности отсутствует⁸¹. Однако, следуя предложенному механизму реакции гидролиза⁸¹, можно предполагать, что введение С-метильных групп в силатрановый остров понижает его конформационную подвижность, затрудняя тем самым эндо-эксо-изомеризацию молекулы.

В ИК-спектрах 3-моно-, 3,7-ди- и 3,7,10-trimетилзамещенных силатранов⁴⁶ при накоплении метильных групп возрастает интенсивность

полосы в области $560-590 \text{ см}^{-1}$. Однако без корректной идентификации обсуждаемой полосы объяснение этого эффекта пока не представляется возможным.

По данным спектроскопии ПМР Si-замещенные 3-метилсилатрана существуют в виде единственного диастереомера с псевдоэкваториальной ориентацией заместителя ^{30, 52}; Si-замещенные 3,7-диметилсилатрана и 3,7,10-триметилсилатрана являются смесями следующих диастереомеров ^{53, 95}:



Судя по величинам констант спин-спинового взаимодействия между протонами замещенных атрановых полуколец, все метильные группы изомера (V), а также 7,10-метильные группы изомера (VI) ориентированы псевдоэкваториально, в то время как группа $3-\text{CH}_3$ изомера (VI) расположена псевдоаксиально. В диастереомере (II) обе метильные группы псевдоэкваториальны, однако замещенные атрановые полукольца неэквивалентны. Напротив, в диастереомерах (III) и (IV) замещенные полукольца попарно эквивалентны благодаря высокой конформационной подвижности этих изомеров, сопровождаемой быстрой *аe-ea*-переориентацией С-заместителей.

Изменение температуры растворов 3,7-диметил- и 3,7,10-триметилзамещенных силатранов в различных растворителях от -80° до $+200^\circ$ не меняет взаимного расположения линий в их спектрах ПМР ⁹⁵. Это

указывает на то, что высота барьера конверсии С-замещенных колец в молекулах силатранов очень мала (<2 ккал/моль). Однако различия в энергиях напряжения между кольцами, замещенными псевдоэкваториально и псевдоаксиально, достаточно велики. Эти два фактора полностью объясняют существование молекул 3-метилзамещенных силатранов, а также диастереомеров (V) и (VI) в единственной энергетически выгодной конформации. Те же причины обусловливают легкость конформационных переходов между двумя вырожденными по энергии состояниями (III) и (IV). Кроме того, экваториально-аксиальная, а не экваториально-экваториальная ориентация 3,7-заместителей в изомерах (III) и (IV) доказывает, что несогласованная конверсия трех пятичленных циклов запрещена в силу больших энергий напряжения несимметрической структуры. Это подтверждается результатами конформационных расчетов, проведенных в²⁰. Таким образом, конформационные переходы силатранового скелета являются коллективными и протекают с сохранением симметрии C_3 .

Аналогичные выводы получены⁹⁶ при исследовании методом ЯМР ^{19}F стереохимии С-(трифторметил) замещенных силатранов * ($R=CF_3$). Естественно, что возникающие при аксиальной ориентации напряжения должны влиять на степень трансаннулярного взаимодействия $Si \leftarrow N$. Постоянные экранирования протонов заместителя у атома кремния и ядер ^{29}Si в случае С-замещенных силатранов выше для менее напряженных диастереомеров⁵³.

Совокупность приведенных выше данных заставляет заново переосмыслить проблему влияния С-заместителей на спектральные и физико-химические свойства силатранов, замещенных в положениях 3, 7, 10, и сформулировать ряд новых экспериментальных подходов к ее решению. Дело в том, что все до сих пор полученные характеристики 3,7-ди- и 3,7,10-тризамещенных силатранов следует рассматривать как интегральные, относящиеся к смеси пространственных изомеров. В этом кроется одна из причин очевидной противоречивости выводов об изменении свойств силатранов при их последовательном С-замещении. Отсюда вытекает необходимость разделения указанных смесей на индивидуальные компоненты и детальное изучение физико-химических и спектральных свойств последних. При анализе полученных результатов особое внимание следует уделять стереодинамическим особенностям каждого из изомеров**. Решение сформулированных здесь задач может играть существенную роль при практическом использовании силатранов. Уже имеются данные, свидетельствующие о биологической активности С-замещенных силатранов⁹⁷. Надо полагать, что их оптически активные изомеры будут еще более эффективными.

* * *

Структурные исследования силатранов вносят принципиальный вклад в развитие общей теории строения органических соединений пентакоординированных атомов кремния и его соседей по периодической системе.

* На примере их диастереомеров впервые удалось обнаружить дальнее спин-спиновое взаимодействие между ядрами фтора, разделенными восемью валентными связями.

** С этим необходимо считаться и при более последовательном анализе уже известных свойств С-незамещенных и 3-замещенных силатранов.

Анализ результатов физико-химических исследований силатранов свидетельствует о существенном влиянии гипервалентной связи $X-Si \leftarrow N$ на их пространственную и электронную структуру, а в ряде случаев и на реакционную способность. Вместе с тем накопленный обширный экспериментальный материал указывает на настоятельную необходимость решения ряда насущных новых задач структурной химии силатранов. Это, прежде всего, теоретическое исследование строения и спектральных характеристик, экспериментальное определение термодинамических параметров, систематическое изучение реакционной способности и влияния среды на физические и химические свойства силатранов.

Решение всех этих задач окажется весьма полезным не только для теории химического строения и реакционной способности, но и даст возможность более глубоко проникнуть в природу биологической активности силатранов.

За время подготовки рукописи к печати опубликован ряд новых работ, расширяющих представления о силатранах. Вышли в свет монография⁹⁷ и краткий обзор⁹⁸, посвященные силатранам. На примере 1-гидро- и 1-фторсилатрана методом ППДП/2 (в двух параметризациях) подтверждена⁹⁹ концепция о гипервалентной природе связывания в аксиальных фрагментах молекул силатранов. Доказано³³ постоянство порядка гипервалентной связи $X-Si \leftarrow N$ при изменении природы заместителя X. Методами ИК-спектроскопии¹⁰⁰ и ЯМР ^{15}N и ^{29}Si обнаружено^{101, 102} увеличение степени взаимодействия $Si \leftarrow N$ в молекулах силатранов по мере возрастания протонодонорной способности, полярности и поляризуемости среды. Эффекты растворителя уменьшаются с повышением прочности связи $Si \leftarrow N$ под влиянием 1-заместителя¹⁰². По данным ЯМР ^{29}Si в твердом теле¹⁰³, влияние кристаллического поля на состояние связи $Si \leftarrow N$ в молекулах силатранов не превышает эффекта высоко полярного растворителя. Изучено^{104, 105} влияние природы 1-заместителя в силатранах на химические сдвиги ЯМР ^{15}N . На примере 1-хлорметилсилатрана обнаружено¹⁰⁴ спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{15}N и ^{29}Si . Методом ЯМР изучены¹⁰⁶ времена релаксации ядер ^{29}Si и ^{13}C . Рассмотрены пути диссоциативной ионизации 1-замещенных силатранов при электронном ударе¹⁰⁷. Получены аргументы¹⁰⁸ в пользу проявления в ИК-спектрах силатранов полосы валентных колебаний $v(Si \leftarrow N)$ в области частот ниже 400 см^{-1} . Методом ЭПР показано¹⁰⁹ образование неустойчивых силатранильных радикалов в окислительно-восстановительных реакциях 1-гидросилатрана.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Voronkov, Pure Appl. Chem., 13, 35 (1966)!
2. М. Г. Воронков, Вестн. АН СССР, 38, № 10, 48 (1968).
3. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Кремний и жизнь, «Зиннатне», Рига, 1978.
4. M. G. Voronkov, in Biochemistry of Silicon and Related Problems, Plenum Press, N. Y.—London, 1978, p. 395.
5. A. B. Finestone, Пат. США, 2953545 (1960); С. А., 55, 4045 (1961).
6. C. L. Frye, G. E. Vogel, I. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 83, 996 (1961).
7. Г. И. Зелчан, Канд. дисс., Ин-т органического синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1967.
8. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. А. Пестунович, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 243, 688 (1978).
9. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, Ж. структ. химии, 16, 914 (1975).
10. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2400.
11. J. W. Turley, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc., 91, 4129 (1969).

12. *J. W. Turley, F. P. Boer*, Там же, 90, 4026 (1968).
13. *L. Parkanyi, K. Simon, J. Nagy*, *Acta Crist.*, 30B, 2328 (1974).
14. *L. Parkanyi, J. Nagy, K. Simon*, *J. Organometal. Chem.*, 101, 11 (1975).
15. *A. A. Кемме*, Канд. дисс., Ин-т органического синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1977.
16. *B. C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, G. R. Scollary, J. J. Daly, F. Sanz*, *J. Chem. Soc., D*, 1974, 2051.
17. *G. R. Scollary*, *Austral. J. Chem.*, 30, 1007 (1977).
18. *М. Г. Воронков, В. В. Кейко, В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, Г. И. Зелчан*, Химия гетероциклических соединений, 1974, 613.
19. *М. Г. Воронков, В. Ф. Сидоркин, В. А. Шагун, В. А. Пестунович, Г. И. Зелчан*, Там же, 1975, 715.
20. *В. Ф. Сидоркин, В. А. Шагун, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков*, Там же, 1976, 1347.
21. *В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, В. А. Шагун, М. Г. Воронков*, *ДАН СССР*, 233, 386 (1977).
22. *Я. Я. Блайделис, А. А. Кемме, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков*, Химия гетероциклических соединений, 1973, 617.
23. *М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан*, Там же, 1965, 51.
24. *D. Schmid*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 425, 17 (1976).
25. *М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан*, Химия гетероциклических соединений, 1965, 58.
26. *В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, О. А. Осипов*, Там же, 1969, 446.
27. *Э. А. Ишмаева, О. А. Самарина, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, А. Н. Пудовик*, *ДАН СССР*, 222, 876 (1975).
28. *M. G. Woronkov, G. I. Zeltschan, A. F. Lapsina, W. A. Pestunowitsch*, *Z. Chem.*, 8, 214 (1968).
29. *В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, А. Н. Егорочкин, А. И. Буров*, Химия гетероциклических соединений, 1970, сб. 2, 339.
30. *В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, А. Ф. Лапсинь, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт*, Там же, 1970, 348.
31. *К. Рюденберг*, Физическая природа химической связи, «Мир», М., 1964.
32. *И. Б. Берсукер*, Электронное строение и свойства координационных соединений, «Химия», Л., 1976, стр. 7.
33. *В. А. Пестунович, В. Ф. Сидоркин, О. Б. Догаев, М. Г. Воронков*, *ДАН СССР*, в печати.
34. *P. Hencsei*, *Conf. on Advances in Elementoorganic Chemistry, Abstracts of Papers*, Liblice, 1977, p. 7.
35. *V. A. Pestunovich, V. F. Sidorkin, S. N. Tandura, M. G. Voronkov*, Там же, р. С-19.
36. *Л. Т. Шуваев, А. П. Землянов, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, В. Н. Елисеев, М. М. Моргунова*, Ж. структ. химии, 15, 433 (1974).
37. *R. C. Gray, D. M. Hercules*, *Inorg. Chem.*, 16, 1426 (1977).
38. *S. Gradoch, E. A. V. Ebsworth, J. B. Murray*, *J. Chem. Soc., D*, 1975, 25.
39. *А. П. Землянов, А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий, М. Г. Воронков*, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 255 (1972).
40. *А. П. Землянов, В. В. Кривицкий, А. Т. Шуваев*, Изв. вузов, физика, 103, 149 (1970).
41. *В. А. Петухов, Л. П. Гудович, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков*, Химия гетероциклических соединений, 1969, 968.
42. *М. Г. Воронков, Ю. Л. Фролов, О. А. Засядко, И. С. Емельянов*, *ДАН СССР*, 213, 1315 (1973).
43. *Ю. П. Егоров, М. Г. Воронков, Т. Б. Луценко, Г. И. Зелчан*, Химия гетероциклических соединений, 1966, 24.
44. *Е. Е. Шестаков, М. Г. Воронков, В. О. Рейхсфельд, Г. И. Зелчан*, Ж. общ. химии, 43, 308 (1973).
45. *Е. Е. Шестаков*, Автореферат канд. дисс., ЛТИ, 1973.
46. *М. Г. Воронков, Ю. Л. Фролов, Э. И. Бродская, С. Г. Шевченко, В. М. Дьяков, М. С. Сорокин*, *ДАН СССР*, 228, 636 (1976).
47. *С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, В. П. Барышок, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков*, Тезисы докл. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1977, стр. 51.
48. *В. П. Аносов, Ю. А. Пентин, А. Г. Попов, В. В. Антипина, Т. Л. Краснова, Е. А. Чернышев*, Там же, стр. 57.
49. *М. Г. Воронков, В. П. Барышок, В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Т. И. Сафонова, В. М. Дьяков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1665.
50. *М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. Н. Степанов*, Колебания молекул, «Наука», М., 1972, стр. 486.
51. *C. Z. Frye, G. A. Vincent, W. A. Finzel*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6805 (1971).
52. *В. А. Пестунович*, Канд. дисс., Ин-т органического синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1970.

53. С. Н. Тандура, Канд. дисс., Ин-т органической химии СО АН СССР, Иркутск, 1977.
54. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. М. Дьяков, Л. С. Романенко, В. П. Барышок, М. В. Сигалов, ДАН СССР, 223, 1133 (1975).
55. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, В. Ф. Сидоркин, Б. Х. Копыловская, В. А. Шагун, Г. И. Зелчан, Химия гетероцик. соед., 1975, 1052.
56. В. А. Пестунович, Ю. Ю. Попел, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1973, 365.
57. M. Witanowski, L. Stefanak, H. Janiszewski, M. G. Voronkov, S. N. Tandura, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. chim., 1976, 281.
58. V. A. Pestunovich, S. N. Tandura, M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, G. I. Zelchan, V. J. Glukhikh, G. Engelhardt, M. Witanowski, Spectroscopy Letters, 11, 339, 1978.
59. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, М. Г. Воронков, Г. Энгельгардт, Э. Т. Липпмаа, Т. И. Пехк, В. Ф. Сидоркин, Г. И. Зелчан, В. П. Барышок, ДАН СССР, 240, 914 (1978).
60. J. Schraml, J. Bellama, Determination of Organic Structure by Physical Methods, v. 6, Acad. Press, N. Y.—London, 203, 1976.
61. G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa, M. Magy, Org. Magnet. Resonance, 5, 561 (1973).
62. О. А. Самарина, А. Н. Верещагин, Э. А. Ишмаева, С. Г. Вульфсон, В. М. Дьяков, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 785.
63. О. А. Варнавская, Э. А. Ишмаева, В. М. Дьяков, М. С. Сорокин, М. Г. Воронков, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1671.
64. R. Müller, H. F. Uref, Z. anorg. allgem. Chem., 368, 113 (1969).
65. М. Г. Воронков, И. С. Емельянов, В. Ю. Витковский, Л. В. Капранова, В. М. Дьяков, В. П. Барышок, Ж. общ. химии, 47, 382 (1977).
66. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 830 (1967).
67. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, В. Д. Симонов, В. З. Эстрина, Я. Б. Ясман, ДАН СССР, 218, 1400 (1974).
68. J. Lipowitz, J. Am. Chem. Soc., 94, 1582 (1972).
69. A. Daneshrad, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organometall. Chem., 85, 35 (1975).
70. В. И. Глухих, С. Н. Тандура, Г. А. Кузнецова, В. В. Кейко, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 239, 1129 (1978).
71. Г. И. Карцев, Ж. Е. Грабовская, Тезисы докл. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1977, стр. 15.
72. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, В. А. Шагун, М. Г. Воронков, Там же, стр. 37.
73. И. И. Соломенникова, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, Химия гетероцик. соед., 1977, 1299.
74. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
75. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 235, 1363 (1977).
76. J. J. Musher, Angew. Chem., Int. Ed., 8, 54 (1969).
77. М. Г. Воронков, В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, В. А. Шагун, Тезисы докл. Междунар. конф. по кватерной химии, биологии и фармакологии, Киев, 1978, часть III, стр. 9.
78. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероцик. соед., 1969, 450.
79. М. Г. Воронков, И. С. Емельянов, В. М. Дьяков, В. Ю. Витковский, Л. В. Капранова, В. П. Барышок, Там же, 1976, 1344.
80. М. Г. Воронков, И. С. Емельянов, Г. И. Зелчан, В. М. Дьяков, И. Г. Кузнецов, Там же, 1975, 35.
81. A. Daneshrad, C. Eaborn, R. Eidenschink, D. R. M. Walton, J. Organometall. Chem., 90, 139, 1975.
82. R. E. Timms, J. Chem. Soc., A, 1971, 1969.
83. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, О. А. Осипов, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 40, 1382 (1970).
84. М. Г. Воронков, С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, В. П. Барышок, И. Н. М. Дериглазов, Е. С. Дериглазова, В. М. Дьяков, ДАН СССР, 230, 627 (1976).
85. В. А. Пестунович, Л. П. Петухов, Т. И. Вакульская, В. К. Турчанинов, В. П. Барышок, Ю. Л. Фролов, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1470.
86. В. А. Четверикова, А. С. Гриценко, В. А. Коган, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 40, 1285 (1970).
87. В. К. Воронов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2110.
88. В. К. Воронов, В. В. Кейко, В. П. Барышок, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 236, 147 (1977).
89. H. M. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., 29, 1361 (1958).
90. В. К. Воронов, В. В. Кейко, Т. Э. Московская, Ж. структ. химии, 18, 917 (1977).
91. J. Reuben, Progress in NMR Spectroscopy, 9, 1 (1973).

92. В. К. Воронов, М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, В. П. Барышок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1457 (1978).
93. М. Г. Воронков, Э. И. Бродская, П. Райх, С. Г. Шевченко, В. П. Барышок, Ю. Л. Фролов, ДАН СССР, 241, 1117 (1978).
94. И. С. Янковска, И. И. Соломенникова, И. Б. Мажейка, Т. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1975, 366.
95. С. Н. Тандура, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, В. П. Барышок, Ю. А. Лукина, ДАН СССР, 235, 406 (1977).
96. S. N. Tandura, V. A. Pestunovich, V. I. Glukhikh, V. P. Baryschok, M. G. Voronkov, Spectroscopy Letters, 10, 163 (1977).
97. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, Силатраны, «Наука», Новосибирск, 1978.
98. И. И. Соломенникова, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Химия гетероциклических соед., 1977, 1299.
99. В. Ф. Сидоркин, Канд. дисс., Ин-т органической химии СО АН СССР, Иркутск, 1978.
100. M. G. Voronkov, E. I. Brodskaya, P. Reich, S. G. Shevchenko, V. P. Baryshok, Yu. L. Frolov, J. Organometall. Chem., 164, 35 (1979).
101. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2653.
102. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, Тезисы докл. Всесоюзн. конф. «Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений», Иркутск, 1979, стр. 34.
103. М. Я. Мяси, А. В. Самсон, Э. Т. Липпмаа, В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, М. Г. Воронков, ДАН СССР, в печати.
104. Э. Э. Лиепиньш, И. С. Биргеле, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Ж. общ. химии, 49, 1537 (1979).
105. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 2159.
106. R. K. Harris, J. Jones, S. Ng, J. Magn. Res., 30, 521 (1978).
107. М. Г. Воронков, В. Ю. Витковский, В. П. Барышок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 626.
108. В. П. Аносов, Автограферат канд. дисс., МГУ, 1979.
109. М. Г. Воронков, Л. П. Петухов, Т. И. Вакульская, В. П. Барышок, С. Н. Тандура, В. А. Пестунович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1665.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР