

М. Г. Воронков\*, В. В. Беляева, К. А. Абзаева

## ОСНОВНОСТЬ СИЛАТРАНОВ

(ОБЗОР)

Обобщены результаты исследований основности силатранов. Критически пересмотрены многие экспериментальные данные, полученные 25–40 лет тому назад. Показано, что реакционную способность и физико-химические свойства силатранов определяет их основность, зависящая от стереоэлектронного строения.

**Ключевые слова:** акцептор протонов, силатраны, координационная связь, нуклеофильность, основность силатранов, электроотрицательность, центр комплексообразования.

Замещённые по атому кремния силатраны  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$  (XSa) – широко изученный класс внутрикомплексных соединений пентакоординированного кремния. Исследователей силатранов прежде всего привлекает их уникальная кристаллическая и стереоэлектронная структура, а также высокая биологическая активность. Начатые М. Г. Воронковым с сотрудниками ещё в 1963 г. систематические и всесторонние исследования силатранов продолжают до сих пор [1–14]. При этом особый практический интерес приобрела специфическая биологическая активность силатранов [11–14]. Их своеобразная реакционная способность обусловлена как распределением электронной плотности, так и пространственным строением.

При изучении строения и свойств силатранов многочисленными физико-химическими методами [1–10] основное внимание уделялось аксиальному фрагменту их молекулы, в особенности длине трансаннулярной связи  $N \rightarrow Si$ . Экваториальному фрагменту молекулы уделялось недостаточно внимания. При этом редко учитывалось, что при переходе атома кремния из четырёхвалентного состояния в пентакоординированное происходит перераспределение электронной плотности: в молекуле силатрана положительный заряд центрального атома кремния и отрицательный заряд окружающих его трёх атомов кислорода, а также аксиального заместителя повышаются [15–17].

При изучении основности силатранов внимание исследователей прежде всего было обращено на основность атома азота, который всегда считался более сильным нуклеофилом, чем атом кислорода. Тем не менее, способность силатранов образовывать ониевые комплексы с участием атомов азота или кислорода являлась предметом бурных дискуссий в литературе. Уже в письме в редакцию, с которого началась история силатранов (тогда использовали систематическое название 5-аза-2,8,9-триокса-1-силабицикло-[3.3.3]ундеканы), Фрай и сотрудники неожиданно обнаружили, что силатраны не нейтрализуются хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте, а лишь медленно титруются ею при 100 °С. Это привело упомянутых авторов к заключению об отсутствии основных свойств атома азота вследствие наличия в силатранах трансаннулярной донорно-акцепторной связи  $N \rightarrow Si$  [18].

\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звёздочкой.

Несколько позже было установлено, что силатраны не реагируют с MeI [19]. Тем не менее это не убедило многих исследователей в том, что атом азота в силатранах не способен к комплексообразованию.

Возможность участия в комплексообразовании атома азота в 1-R-замещённых силатранах (1-RSa, R = Me, CH<sub>2</sub>Cl) с NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub>, а также парамагнитными комплексами последних с *N*-этилимидазолом изучена методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии [20]. Так, при добавлении NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub> к растворам указанных силатранов в CHCl<sub>3</sub> или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> никаких изменений в спектрах не наблюдалось. Однако при введении в такие растворы парамагнитных комплексов этих солей с *N*-этилимидазолом спектры изменялись, что приписывалось комплексообразованию. Парамагнитные сдвиги, индуцируемые в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H изученных силатранов этими комплексами, свидетельствовали о взаимодействии парамагнитных ионов с атомом азота силатранов. Центр комплексообразования в молекуле последних определялся по смещению сигналов протонов группировки CH<sub>2</sub>N. При этом было установлено, что в координационную сферу парамагнитного комплекса входит лишь одна молекула силатрана из ста [20], что указывает на очень слабую основность атома азота в рассматриваемых соединениях.

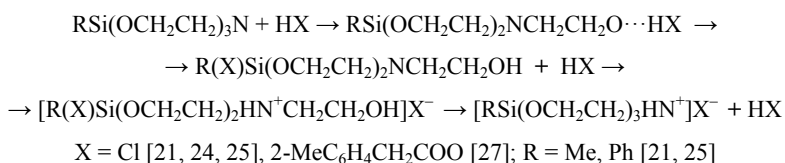
Методом ИК спектроскопии изучено взаимодействие 1,3,7,10-тетраметилсилатрана с HCl [21]. Оказалось, что при смешении в атмосфере аргона эквимольных количеств этих соединений (растворённых в бензоле) образуется аддукт состава 1:1. При нагревании в вакууме этот комплекс распадается на исходный силатран и HCl. Идентичность силатрана, выделенного при термическом разложении комплекса и исходного, доказана методом ИК спектроскопии. Наличие в ИК спектре образовавшегося комплекса полосы в области 580 см<sup>-1</sup> указывает на сохранение в нём трициклического остова. Об этом также свидетельствует небольшое смещение полос валентных колебаний фрагмента Si–O–C и отсутствие полос валентных колебаний связей Si–Cl и Si–H. В то же время в спектре наблюдается группа полос, характерных для валентных колебаний фрагмента N<sup>+</sup>H. Приведённые данные указывают на то, что центром комплексообразования в системе 1,3,7,10-тетраметилсилатран–HCl–бензол является эндоциклический атом азота силатранильной группы. По-видимому, наличие трёх метильных групп в положениях 3, 7 и 10 силатранового остова ослабляет координационную связь N→Si, что несколько повышает нуклеофильность атома азота. Это подтверждают и длины связей N→Si в 1-фенилсилатране γ-модификации (2.13 Å) и 1-(4-метилфенил)силатране (2.17 Å), которые по сравнению с длинами аналогичных связей 3,7,10-триметилзамещённых силатранов (2.18 и 2.24 Å), короче на 0.05 и 0.07 Å соответственно [22, 23].

Спустя 8 лет Имбенотту и др. удалось получить гидрохлорид 1-метилсилатрана при его взаимодействии с тщательно осушенным газообразным HCl [24]. Спектр комбинационного рассеяния этого комплекса свидетельствовал о сохранении трициклической системы силатранового остова: в нём имелась полоса в области 580 см<sup>-1</sup>, ранее отнесённая к скелетным колебаниям указанного остова [20]. Отсутствие в ИК и Раман-спектрах полосы гидрохлорида при 354 см<sup>-1</sup>, отнесённой Имбеноттом к частоте валентных колебаний трансаннулярной координационной связи Si←N, подтверждает её разрыв. Приведённые данные свидетельствуют о том, что гидрохлорид 1-метилсилатрана находится в экзо-форме.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>29</sup>Si спектроскопии практически одновременно было изучено взаимодействие силатранов 1-RSa (R = Me, Ph) с газообразным HCl в среде CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [25]. При этом также установлена воз-

возможность разрыва эндоциклической связи Si–O и образования 1-R-1-хлор-квасисилатрана  $[\text{R}(\text{Cl})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}^-$ , который может далее вступать в другие реакции, например гидролиза. Отсутствие среди продуктов гидрохлорида 1-метилсилатрана, полученного в условиях, использованных в работе [24], возможно, связано с большей полярностью среды, что усиливает координационную связь Si←N и при этом повышает электрофильность атома Si и понижает нуклеофильность атома N [26].

Аналогичным образом 1-MeSa реагирует с *o*-метилфеноксиуксусной кислотой. Образующийся комплекс 1-метил-1-(2-метилфеноксиацетокси)-5-(2-гидроксиэтил)квасисилатрана, содержащий легкогидролизуемую группировку RCOOSi, быстро превращается (вода на стекле или влага воздуха) в соответствующее гидроксипроизводное [27].



В силатранах, содержащих связь Si–Os, в которых координационное взаимодействие между атомами кремния и азота незначительно, атом азота может присоединять HCl или CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OH (и даже MeI и CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OMe) с образованием соответствующей аммониевой соли [28, 29]. В силатранильном комплексе Os[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> пять лигандов образуют около центрального атома Os квадратную пирамиду с силатранильной группой в апикальном положении. Наиболее важной структурной особенностью комплекса является расстояние N–Si, равное 3.000 Å, наибольшее среди всех исследованных к настоящему времени силатранов. Тригонально-планарная геометрия атома азота (сумма углов 360°) способствует его взаимодействию с электрофилами. В работе [28] получены и исследованы методом спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа катионные *N*-метильные комплексы Os{[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe]Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}X (X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, I). Сигнал атома кремния в спектрах ЯМР <sup>29</sup>Si полученных комплексов смещён в слабое поле на 15.6 м. д. по сравнению с исходным силатраном. Кватернизация атома азота приводит к существенным изменениям в геометрии молекулы, в частности расстояние Si–N увеличивается до 3.564 Å, а углы C–N–C уменьшаются от 120° (в силатране) до 113.9°. При протонировании атома азота в молекуле Os[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> получен катионный комплекс {Os[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Химический сдвиг атома кремния также смещён в слабое поле по сравнению с его пентакоординированным атомом в исходном силатране, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H появляется сигнал 10.41 м. д. группы NH.

Гидридные силатранильные комплексы Os[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]H(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) и Os[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]H<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**2**) получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР [29]. Расстояние Os–Si в комплексе **2** составляет 2.3442 Å, что превышает аналогичное расстояние в Os(SiPyrgoly)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, равное 2.2293 Å. В то же время расстояние Si–N в комплексе **2** достигает 3.242 Å, что практически свидетельствует об отсутствии взаимодействия между этими атомами. Отклонение атома азота от плоскости трёх углеродных атомов в сторону, противоположную атому кремния, составляет 0.124 Å. Неудивительно, что рассматриваемое

соединение **2** при взаимодействии с иодистым метилом легко образует комплекс  $\{\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NMe}]_3(\text{PPh}_3)_3\}\text{I}$ , строение которого подтверждено данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Аналогично исследован и комплекс  $\{\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3(\text{PPh}_3)_3\}\text{CF}_3\text{SO}_3$ .

В приведённых работах [28, 29] наличие донорного заместителя у атома кремния в силатранах ослабляет координационное взаимодействие между атомами кремния и азота, что в свою очередь способствует лёгкой кватернизации эндоциклического атома азота. Удлинение связи Si—N в силатранах (т. е. уменьшение её прочности) снижает пирамидализацию атома N внутри силатранового остова. В случае силатранов с длиной связи Si—N, приближающейся к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и N, атом азота проявляет основные свойства.

Таким образом, сформировавшееся в конце прошлого века распространённое мнение о том, что атом азота в силатранах не обладает нуклеофильными свойствами, оправдывается не всегда.

Уже в 1970-е гг. установлено, что нуклеофильными центрами в силатранах, способными образовывать водородные связи и донорно-акцепторные комплексы с кислотами Льюиса, являются экваториальные и аксиальные атомы кислорода.

Ещё в 1969 г. при изучении дипольных моментов силатранов в бензоле, хлороформе и этилацетате было высказано предположение об образовании ими водородной связи с хлороформом [30].

Год спустя существование водородной связи 1-замещённых силатранов с хлороформом установлено методом диэлектрических потерь, который основан на изменении проводимости системы при образовании комплекса [31]. Сходство изотерм диэлектрических потерь в системах 1-этилсилатран— $\text{CHCl}_3$ — $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1-метилтриэтоксисилан— $\text{CHCl}_3$ — $\text{C}_6\text{H}_6$  свидетельствует о том, что атом азота в образовании водородной связи с  $\text{CHCl}_3$  участия не принимает. При этом установлено, что 1-этоксисилатран образует с хлороформом комплекс состава 2:1 (рис. 1).

Спорным моментом предложенной схемы является координация атома водорода молекулы  $\text{CHCl}_3$  с двумя атомами кислорода силатранильной группы. Вероятнее всего, хлороформ образует водородную связь с аксиальным атомом кислорода [30].

Более или менее устойчивые комплексы силатранов с  $\text{CHCl}_3$  впервые обнаружены в 1971 г. [32]. При синтезе 1-бром-3,7,10-триметилсилатрана в среде хлороформа выделен его достаточно стабильный аддукт с этим растворителем состава 1:1. Полностью удалить хлороформ из этого сольвата удалось лишь длительным нагреванием в вакууме при 100 °C. В той же

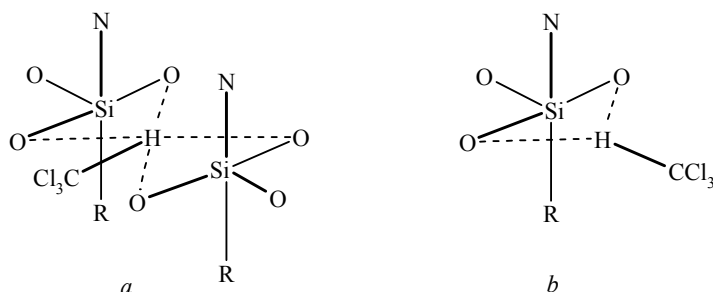


Рис. 1. Предположительная схема образования ассоциатов силатранов с  $\text{CHCl}_3$  состава 2:1 (a) и 1:1 (b) [31]

работе был описан ещё более устойчивый комплекс 1:1  $\text{CHCl}_3$  с 1-хлор-3,7,10-триметилсилатраном, полностью разрушившийся в результате его двухчасового нагревания при 150 °С. Эти данные свидетельствуют о большей основности кислородных атомов в 1-галоген-3,7,10-триметилсилатранах по сравнению с их незамещёнными по экваториальным атомам аналогами 1-XSa (X = Cl, Br), которые при перекристаллизации из  $\text{CHCl}_3$  устойчивого аддукта не образуют [32]. Повышенная основность атомов кислорода в 1-хлор-3,7,10-триметилсилатране обусловлена электронодонорным эффектом группы  $\text{CH}_3$ , находящейся в  $\alpha$ -положении к атому кислорода, а также большей длиной координационной связи  $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ .

Показано, что 1-фторсилатран образует стабильные при комнатной температуре сольваты с перфторизопропиловым спиртом (очевидно, из-за образования водородной связи с экваториальным атомом кислорода), которые распадаются на исходные компоненты в вакууме при 100 °С [33].

При этом следует учесть, что нуклеофильность экваториальных атомов кислорода в 1-FSa понижена, так как спектроскопическая основность эндоциклических атомов кислорода в силатранах 1-XSa уменьшается с увеличением электроотрицательности заместителя X [34]. Поэтому способность 1-фторсилатрана растворяться в растворителях с протондонорными свойствами, таких как вода, низшие спирты, хлороформ, а также значительное различие его спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  и в нуклеофильных растворителях ( $\text{Me}_2\text{SO}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) может свидетельствовать, что нуклеофильным центром комплексообразования в 1-FSa является атом фтора.

В кристаллической решетке 1-(3-гидроксипропил)силатрана  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  две его молекулы образуют димер, в котором экваториальный атом кислорода одной молекулы связан водородной связью с гидроксильной группой заместителя  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3$  другой молекулы ( $I_{\text{O}\cdots\text{H}} = 1.94 \text{ \AA}$ ). При этом длина эндоциклической связи  $\text{Si}-\text{O}$ , участвующая в образовании Н-комплекса, на 0.17  $\text{ \AA}$  длиннее двух остальных связей  $\text{Si}-\text{O}$ . В ИК спектрах этого силатрана содержится полоса 3400  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям гидроксильной группы, вовлечённой в межмолекулярную водородную связь [35]. Это также подтверждает димерную структуру с межмолекулярной водородной связью  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , определённую данными РСА [36].

Следует отметить, что димеры сохраняются и в растворах 1-гидроксипропилсилатрана в полярных органических растворителях. Аналогично кристаллическая структура 1-гидроксисилатрана, полученная рентгенодифракционным методом, свидетельствует об образовании centrosymmetric димеров со связями  $\text{OH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\text{O}$ . Эти димеры образуют цепи за счёт слабых водородных связей. В 1-(триметилсилокси)силатране сильные водородные связи типа  $\text{OH}\cdots\text{O}$  не обнаружены, но его молекулы объединены в спирали за счёт слабых  $\text{CH}\cdots\text{O}$  взаимодействий [36].

Образование хлороформом водородной связи с атомом кислорода диацетиленового силатрана  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  установлено методом рентгеновской дифракции [37]. Примечательно, что в комплексе этого силатрана с  $\text{CHCl}_3$  каждая молекула хлороформа объединена водородными связями типа  $\text{CH}\cdots\text{O}$  и  $\text{CH}\cdots\pi$  с силатраном, то есть реализуются две бифуркационные водородные связи с атомом кислорода и тройной связью в группировке  $\text{SiC}\equiv\text{C}$ . Длины этих Н-связей составляют 2.38 и 2.42  $\text{ \AA}$ . Взаимодействие двух молекул хлороформа с рассматриваемым силатраном не оказывает заметного влияния на положение полос

валентных колебания связей  $C\equiv C$  и  $C-O$  в ИК спектрах. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ЯМР. Эти данные свидетельствуют о том, что взаимодействия  $C-H\cdots O$  и  $C-H\cdots \pi$  являются слабыми.

Наиболее чувствительный метод изучения способности кислородсодержащих кремнийорганических соединений к образованию водородных связей основан на данных ИК спектроскопии, а именно на оценке величины сдвига частоты валентного колебания  $\nu_{OH}$  фенола при его взаимодействии с изучаемым соединением, содержащим кислород или другой акцептор протонов. Во второй половине XIX в. этот метод был широко использован для изучения основности соединений тетракоординированного кремния, содержащих группировки  $Si-O-C$  и  $Si-O-Si$  [38]. Установлено, что основность силоксанового кислорода в этих группировках падает в ряду  $Si-O-C_{Alk} > Si-O-C_{Ar} > Si-O-Si$ .

Определенная спектрально основность ( $\Delta\nu_{OH}$ ) силатранов при их взаимодействии с гидроксильными донорами протонов типа ROH впервые была подробно изучена на примере  $D_3COH$  и PhOH. При этом установлено, что силатраны 1-RSa ( $R = Me, CH_2Cl, CH_2=CH, CH_2CH_2CH$ ) образуют водородную связь с вышеуказанными донорами протонов. Величина  $\Delta\nu_{OH}$  возрастает с увеличением диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) используемого растворителя. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае кислородсодержащих изоструктурных модельных соединений тетракоординированного кремния  $RSi(OEt)_3$  [39]. Это свидетельствует об участии в водородной связи экваториального атома кислорода силатранильной группы.

Основность атомов кислорода в 1-замещённых силатранах линейно связана с индуктивной постоянной Тафта  $\sigma^*$  заместителя R. При этом основность экваториального атома кислорода увеличивается с уменьшением электроотрицательности заместителя R [34, 40].

В ИК спектрах комплексов фенола с 1-R-силатранами, в которых R – электроотрицательный атом O, S, Cl с неподелёнными электронными парами (НЭП) или  $\pi$ -электронная система ( $H_2C=CH, HC\equiv C$ ), наряду с полосой, соответствующей водородной связи  $OH\cdots O$ , появляется вторая полоса, соответствующая комплексообразованию фенола с НЭП или  $\pi$ -электронной системой заместителя R ( $R = ClCH_2, EtSCH_2, CH_2=CHCH_2$ ) [41].

Позднее спектроскопическое определение основности экваториальных атомов кислорода в силатранах 1-RSa ( $R = Me, EtO, EtO(CH_2)_3, MeO, CH_2=CH, Ph$ ) при их взаимодействии с фенолом показало, что сдвиг полосы валентного колебания гидроксильной группы  $\Delta\nu_{OH}$  в ряду указанных гидрокарбилсилатранов уменьшается с увеличением электроноакцепторного эффекта заместителя R ( $Me > CH_2=CH > Ph$ ) [42]. При этом было высказано предположение, что в силатранах с  $R = OMe, OEt$  водородная связь может образовываться как с аксиальным, так и экваториальным атомом кислорода, о чём свидетельствуют полученные ранее данные [41]. Повышенная нуклеофильность аксиального атома кислорода по сравнению с экваториальными была также подтверждена получением устойчивого аддукта 1-этоксисилатрана с трифторуксусной кислотой, структура которого установлена методом рентгеновской дифракции. Длина аксиальной связи  $Si-O$  в этом оксониевом комплексе (1.710 Å) на 0.052 Å больше, чем в исходном этоксисилатране (1.658 Å). Расстояние  $O-H\cdots O$  в аддукте (2.489 Å) соответствует длине очень короткой водородной связи. Заметно меньшая длина связи  $N\rightarrow Si$  в рассматриваемом аддукте (2.050 Å),

чем в EtOSa (2.152 Å), указывает на значительный электрооакцепторный эффект аксиального оксониевого атома кислорода в силатранах, а следовательно, на низкую основность экваториального атома кислорода [42]. Методом PCA показано также, что в образовании оксониевого комплекса метилтетрафторбората с 1-метоксисилатраном участвует лишь аксиальный атом кислорода последнего. Полученный комплекс  $\text{Me}_2\text{O}^+\text{Sa}[\text{BF}_4]^-$  имеет рекордно короткую связь  $\text{N}\rightarrow\text{Si}$  (1.965 Å) [42].

Основность атома азота и экваториальных атомов кислорода в алкокси-, арилалкокси- и арилоксисилатранах 1-ROSa (R = MeCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CH, Me<sub>3</sub>C, MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, Ph, MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, PhCH<sub>2</sub>) отражает кинетика их кислотного гидролиза. Эта реакция в водных растворах HCl описывается кинетическим уравнением второго порядка [43]. Скорость гидролиза растёт пропорционально увеличению концентрации HCl. При введении в систему H<sub>2</sub>O–HCl от 0.05–0.25 моль/л KCl солевой эффект отсутствует. Скорость реакции падает с увеличением индукционной константы  $\sigma^*$  группы RO. Линейная зависимость между скоростью гидролиза всех изученных 1-RO-силатранов и pH среды свидетельствует, что лимитирующей стадией этого процесса является электрофильная атака экваториального атома кислорода ионом гидроксония. Последующий разрыв связи Si–O протекает очень быстро и приводит к гидрохлориду триэтанолamina [43]. Высокие значения  $\sigma^*$  арилоксигруппы в AtOSa, в которых нуклеофильность аксиального атома кислорода понижена за счёт  $\pi$ - $\pi^*$ -взаимодействия с ароматическим ядром (что не проявляется в молекуле PhCH<sub>2</sub>Sa), также свидетельствуют об электрофильной атаке H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на экваториальный атом кислорода. О том же говорит минимальная скорость гидролиза 1-Me<sub>3</sub>COSa, содержащего у аксиального атома кислорода наиболее объёмный заместитель, препятствующий электрофильной атаке аксиального атома кислорода.

Описанные многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основность аксиального атома кислорода в 1-алкоксисилатранах и 1-силатраноле выше, чем у экваториальных атомов кислорода. Как уже указывалось, 1-этоксисилатран реагирует с трифторуксусной кислотой, образуя устойчивый оксониевый комплекс с аксиальным атомом кислорода [42]. Очевидно, начальной стадией кислотного гидролиза 1-алкоксисилатранов является быстрая стадия протонирования кислотой HX аксиального кислорода с образованием комплекса  $\text{R}(\text{H})\text{O}^+\text{SaX}^-$ , и лишь потом протекает кислотный гидролиз силатранового остова, начинающийся с протонирования экваториального атома кислорода по приведённой на стр. 1608 для 1-метилсилатрана схеме [25, 43].

Определяющей стадией кислотного гидролиза в водно-диоксановой среде 1-гидрокарбилтрибензосилатранов 1-RSi(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N (R = Me, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) также является протонирование одного из кислородных атомов и последующий разрыв связи Si–O [44].

Примечательно, что изучение кинетики кислотного гидролиза 1-бензилсилатрана, а также *n*- и *m*-замещённых 1-фенилсилатрана привело к заключению, что на первой стадии процесса происходит медленное протонирование атома азота с синхронным разрывом связи  $\text{N}\rightarrow\text{Si}$  [45], а не расщепление эндоциклических связей Si–O.

Комплексы силатранов с кислотами Льюиса (TiCl<sub>4</sub> и AlBr<sub>3</sub>) впервые были получены и исследованы на примере 1-R-силатранов (R = Et, Ph, EtO, *m*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O) [46]. Смещение в ИК спектре образовавшегося комплекса

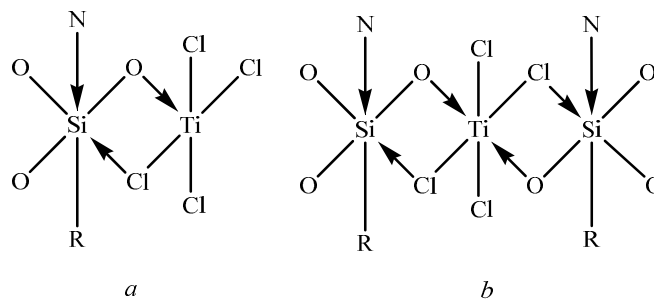


Рис. 2. Предположительная схема комплексов силатранов с  $\text{TiCl}_4$  состава 1:1 (a) и 2:1 (b) [46]

полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})$  и сохранение полосы при  $580\text{--}560\text{ см}^{-1}$ , отнесённой к валентным колебаниям силатранового скелета, указывает на то, что все комплексы с  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  состава 1:1 образуются при их координации с экваториальным атомом кислорода. Однако комплекс 1-этоксисилатрана с  $\text{TiCl}_4$  отвечал составу 2:1. В работе [46] выдвинуто предположение, что атомы хлора располагаются в экваториальной плоскости трёх атомов кислорода силатранильной группы, дополняя тригональную конфигурацию атома кремния до октаэдрической. Комплекс с  $\text{TiCl}_4$  представляет собой структуру, состоящую из двух октаэдров, в которой атом титана имеет координационное число 6 (рис. 2). Предложенная [46] схема строения этого комплекса, в которой атом Ti в молекуле  $\text{TiCl}_4$  связывается с экваториальными атомами кислорода двух молекул 1-EtOSa, а атом Cl – с атомом кремния, нереальна. Скорее всего, молекула  $\text{TiCl}_4$  в этом комплексе связана с наиболее основными аксиальными атомами кислорода двух молекул 1-EtOSa, причём атом Ti оказывается в октаэдрическом окружении.

О высокой нуклеофильности экваториального атома кислорода в силатранах свидетельствует недавно опубликованное строение комплекса *N*-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка. В его кристаллической структуре атом цинка тетракоординирован и входит в неплоский шестичленный цикл, объединяющий координационными связями  $\text{Zn}\leftarrow\text{N}$  и  $\text{Zn}\leftarrow\text{O}$  пиразольный и силатранильный фрагменты [47].

Изучение электронодонорной способности силатранов проведено также на примере комплекса 1-метилсилатрана с парамагнитным сдвигающим агентом – трис(дипивалоилметанатом) европия,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  [48]. При переходе от метилтриэтоксисилана к 1-метилсилатрану сдвиг, индуцируемый  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  увеличивается. Полученные парамагнитные сдвиги сопоставлялись со сдвигами, рассчитанными по формуле в предположении, что тензор магнитной восприимчивости парамагнитного комплекса обладает аксиальной симметрией. Максимальное совпадение экспериментов и расчёта достигалось для случая, когда 90% молекул 1-метилсилатрана координируют за счёт экваториального атома кислорода и лишь 10% – за счёт атома азота.

Исследование электронодонорной способности гетероатомов силатранильной группы проводилось не только экспериментальными, но и расчётными методами [49–51]. В самой ранней работе в качестве адекватной пространственной модели силатранов были выбраны симметричные *ap,ap,ap*-ротамеры триметоксисиланов. Расчёт истинной основности проводился методом AM1 при полной оптимизации геометрии нейтральных и протонированных форм. Геометрия протонированной формы



**Сродство к протону атома кислорода в кремнийорганических соединениях  
(ккал/моль) [49]**

Силатраны	X = F	X = Cl	X = CH <sub>3</sub>	X = SiH <sub>3</sub>
XSi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-205.5	-203.4	-210.0	-207.8
XSi(OMe) <sub>3</sub>	-190.9	-191.0	-203.1	-201.1
XSi(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH	-185.7	-187.9	-197.2	-197.9
XSi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH	-191.0	-192.0	-200.7	-200.0

силатранильной группы характеризовалась удлинением связи Si–O протонированного атома кислорода, укорочением двух остальных связей Si–O и координационной связи Si←N. Величина истинной основности (сродства к протону) в силатранах оказалась ниже предсказываемой для теоретических *ap,ap,ap*-конформеров молекул триметоксисиланов [49].

В более поздней работе [50] приведены результаты расчётов методом *ab initio* (6-311G(d)) сродства к протону атомов азота и кислорода для молекул XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, XSi(OMe)<sub>3</sub>, XSi(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH, XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH (X = F, Cl, Me, SiH<sub>3</sub>). Изучено влияние природы заместителя X на величины сродства к протону в данном ряду соединений. Установлено, что атом кислорода в силатранах обладает бóльшим сродством к протону, чем в других модельных соединениях (см. табл.). Из сравнения величин сродства к протону (протонирование по кислороду и по азоту) сделан вывод о кинетической предпочтительности O-протонирования в силатранах. При N-протонировании дополнительная энергия должна быть затрачена на ослабление координационной связи Si←N и на инверсию атома азота.

Для исследования электронодонорной способности эндоциклических атомов азота и кислорода в 1-замещённых силатранах в зависимости от длины координационной связи N→Si (методом DFT(B3LYP) при наборе базисных функций 6-311G(2d) и полной оптимизации геометрии) выполнены расчёты комплексов HCl с силатранами XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (X = F, Me), а также с модельной молекулой MeSi(OMe)<sub>3</sub> [51].

Центром образования водородной связи при взаимодействии протона с указанными силатранами может являться атом O и N. Его локализация определяется энергией трансаннулярного взаимодействия N–Si, которая антибатна длине этой связи. При X = F, длина связи в изолированной молекуле FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N 2.47 Å, более эффективным электронодонорным центром является атом кислорода. Этому соответствует различие энергии образования водородной связи при взаимодействии газообразного HCl с атомами кислорода и азота (6.87 и 5.41 ккал/моль соответственно). С увеличением длины связи N→Si в молекулах XSa взаимодействие HCl с атомом азота становится конкурентоспособным. Так, при длине связи N→Si 2.71 Å в 1-метилсилатране энергетически более выгодным является комплексообразование HCl с атомом азота (9.72 ккал/моль), чем с атомом кислорода (7.25 ккал/моль) [51].

Таким образом, в зависимости от длины координационной связи N→Si центром основности (комплексообразования) в молекуле силатрана может являться эндоциклический атом кислорода (а в общем случае и нуклеофильный центр заместителя) или атом азота силатранильной группы. Это следует учитывать при интерпретации механизма реакций силатранов, имеющего преимущественно электрофильный характер.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. G. Voronkov, in *Organosilicon Chemistry*, London, Butterworth, 1966, p. 35.
2. M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.*, **13**, 35 (1966).
3. M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.*, **19**, 399 (1969).
4. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, В. А. Пестунович, В. П. Барышок, В. Ф. Сидоркин, Э. И. Бродская, С. Н. Тандура, А. Г. Платонова, И. Г. Кузнецов, в кн. *Фундаментальные исследования (химические науки)*, Наука, Новосибирск, 1977, с. 170.
5. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, *Силатраны*, Наука, Новосибирск, 1978, с. 206.
6. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, *Успехи химии*, **49**, 789 (1980).
7. M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982).
8. S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.*, **131**, 99 (1986).
9. V. A. Pestunovich, S. V. Kirpichenko, M. G. Voronkov, in *Chemistry of Organosilicon Compounds*, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), Willey, Chichester, 1998, vol. 2, p. 1447.
10. Yu. L. Frolov, M. G. Voronkov, *J. Mol. Struct.*, **217**, 265 (1990).
11. M. G. Voronkov, *Top. Curr. Chem.*, **84**, 77 (1979).
12. M. G. Voronkov, in *Biochemistry of Silicon of Related Problems*, G. Bentz, I. Lindquist (Eds.), Plenum Press, New York, 1978, p. 393.
13. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, *Силатраны в медицине и сельском хозяйстве*, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2005, с. 256.
14. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, *Рос. хим. журн.*, **49**, № 3, 86 (2005).
15. V. K. Voronov, M. G. Voronkov, *J. Mol. Struct.*, **67**, 285 (1980).
16. С. Г. Шевченко, В. П. Елин, Г. Н. Доленко, В. П. Барышок, В. П. Фешин, Ю. Л. Фролов, Л. Н. Мазалов, М. Г. Воронков, *Докл. АН СССР*, **264**, 373 (1982).
17. Yu. L. Frolov, S. G. Shevchenco, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **292**, 159 (1985).
18. C. I. Frye, G. E. Vogel, J. I. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 996 (1961).
19. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, *ХГС*, 51 (1965). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **1**, 33 (1965)].
20. В. К. Воронов, М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, В. П. Барышок, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1457 (1978).
21. М. Г. Воронков, С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, В. П. Барышок, Н. М. Дериглазов, Е. С. Дериглазова, В. М. Дьяков, *Докл. АН СССР*, **230**, 627 (1976).
22. L. Párkányi, V. Fülöp, P. Hencsei, I. Kovács, *J. Organomet. Chem.*, **418**, 173 (1991).
23. L. Párkányi, P. Hencsei, L. Bihátsi, I. Kovács, Á. Szöllösy, *Polyhedron*, **4**, 243 (1985).
24. M. Imbenotte, G. Palavit, P. Legrand, *J. Raman Spectrosc.*, **15**, 293 (1984)
25. В. А. Пестунович, Л. П. Петухов, Б. З. Штеренберг, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2169 (1981).
26. М. Г. Воронков, Э. И. Бродская, П. Райх, С. Г. Шевченко, В. П. Барышок, Ю. Л. Фролов, *Докл. АН СССР*, **241**, 1117 (1978).
27. С. Н. Адамович, А. И. Албанов, А. Н. Мирскова, Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **79**, 1043 (2009).
28. M. T. Attar-Bashi, C. E. F. Rickard, W. R. Poper, L. J. Wright, S. D. Woodgate, *Organometallics*, **17**, 504 (1998).

29. C. E. F. Rickard, W. R. Poper, S. D. Woodgate, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **609**, 177 (2000).
30. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, О. А. Осипов, *ХТС*, 446 (1969). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **5**, 332 (1969)].
31. В. А. Четверикова, А. С. Грищенко, В. А. Коган, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **40**, 1285 (1970).
32. C. L. Frye, G. A. Vincent, W. T. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6805 (1971).
33. S. A. Lermontov, A. N. Malkova, E. Kh. Lermontova, A. V. Churakov, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2476 (2009).
34. М. Г. Воронков, Э. И. Бродская, В. В. Беляева, Н. Ф. Лазарева, *Изв. АН, Сер. хим.*, 725 (2001).
35. P. Hencsei, L. Párkányi, V. Fülöp, V. P. Baryshok, M. G. Voronkov, G. A. Kuznetsova, *J. Organomet. Chem.*, **346**, 315 (1988).
36. А. А. Корлюков, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, С. П. Князев, В. Н. Кирин, И. М. Василёв, Е. А. Чернышев, *Журн. неорг. химии*, **48**, 1775 (2003).
37. L. Brunel, F. Carré, G. Dutremez, C. Guérin, *Organometallics*, **20**, 47 (2001).
38. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, *Силоксановая связь. Физические свойства и химические превращения*, Наука, Новосибирск, 1976, с. 413.
39. M. G. Voronkov, E. I. Brodskaya, N. M. Deriglazov, V. P. Baryshok, V. V. Belyaeva, *J. Organomet. Chem.*, **225**, 193 (1982).
40. М. Г. Воронков, Э. И. Бродская, В. В. Беляева, В. П. Барышок, М. С. Сорокин, *Докл. АН СССР*, **267**, 654 (1982).
41. М. Г. Воронков, Э. И. Бродская, В. В. Беляева, Т. В. Кашик, В. П. Барышок, *ЖОХ*, **56**, 621 (1986).
42. R. J. Garant, L. M. Daniels, S. K. Das, M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5728 (1991).
43. М. Г. Воронков, И. С. Емельянов, Г. И. Зелчан, В. М. Дьяков, И. Г. Кузнецов, *ХТС*, 35 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 28 (1975)].
44. R. E. Timms, *J. Chem. Soc. A*, 1969 (1971).
45. A. Daneshrad, C. Eaborn, R. Eidenschink, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **90**, 139 (1975).
46. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, О. А. Осипов, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **40**, 1282 (1970).
47. М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, В. С. Фундаменский, В. А. Брусков, А. А. Кашаев, А. С. Солдатенко, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, *Журн. структ. химии*, **52**, 832 (2011).
48. В. К. Воронов, В. В. Кейко, В. П. Барышок, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, *Докл. АН СССР*, **236**, 147 (1977).
49. В. Ф. Сидоркин, В. А. Шагун, В. А. Пестунович, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1061 (1999).
50. A. Yashikawa, M. S. Gordon, V. F. Sidorkin, V. A. Pestunovich, *Organometallics*, **20**, 927 (2001).
51. В. В. Беляева, Ю. Л. Фролов, П. Ф. Абумов, М. Г. Воронков, *Докл. АН*, **397**, 1 (2004).

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия  
e-mail: irk\_inst\_chem@irioc.irk.ru

Поступило 24.05.2011