

前手性硅甲基的非等时性——分子结构对化学位移差值的影响

王东* 徐彦平 唐青

(中国科学院北京化学研究所, 北京)

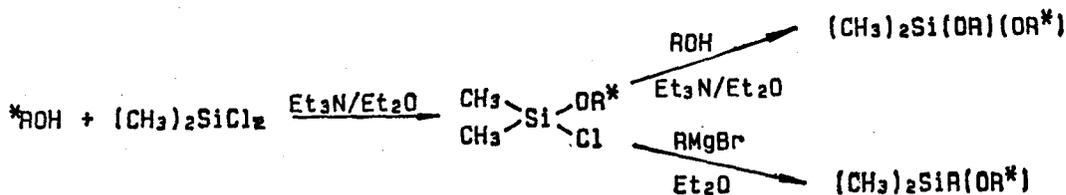
具有手性基团的二甲基二烷氧基硅烷的前手性硅甲基的 $^1\text{H NMR}$ 化学位移有差别, 其差值 $\Delta\nu$ 随着非手性取代基的电负性成比例地改变. $\Delta\nu$ 与分子结构对 Si-O 间的 $(p-d)_\pi$ 相互作用的影响, 以及取代芳环的各向异性有关.

我们曾发现手性二甲基二烷氧基硅烷 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR}^*)(\text{OR})$ 的前手性硅甲基具有非等时性 (anisochronous), 即两个硅甲基的 $^1\text{H NMR}$ 化学位移有差别^[1]. 这是由于分子的不对称性使两个硅甲基在所有的可能的构象中, 所处的环境都不相同. 此外, 各构象所占的比例也不一定相同, 往往加强了这种差别^[2]. 深入研究这种现象可以为了了解分子中各基团的相互作用提供有益的信息^[3]. 目前, 这方面的研究一般都集中在含碳、氧^[4], 以及某些含杂原子 (N, P, S, Se 等) 的化合物上^[5]. 有关有机硅化合物的非等时性的研究还很少见报道^[6]. 本文将报道具有手性基团的二甲基二烷氧基硅烷的分子结构对前手性硅甲基化学位移差值的影响. 以期对分子中各基团的相互作用有个更深入的了解.

实 验

$^1\text{H NMR}$ 谱由 Varian EM 360 L 型核磁共振谱仪测定, 溶剂 CCl_4 , 浓度 10%, 内标 TMS.

按文献[1]的方法, 如下列反应式合成了一系列具有手性基团的二甲基二烷氧基硅烷. 同时合成了相应的硅醚, 以作比较. 产物经 $^1\text{H NMR}$, IR, MS 鉴定. R^* 表示具有一个手性中心的取代基. 以 $\Delta\nu$ (Hz) 表示两个硅甲基化学位移的差值, 其中 $\Delta\nu=0$ 仅说明在 60 MHz 核磁谱仪上观察不到前手性硅甲基的非等时性.



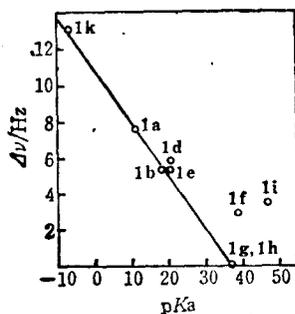
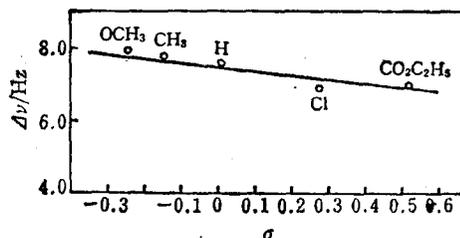
结果与讨论

为了了解非手性取代基部分对 $\Delta\nu$ 值的影响, 合成了具有相同手性取代基 (α -苯乙基), 不同

表 1 $(\text{CH}_3)_2\text{SiR}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (1) 的 $\Delta\nu$ 值

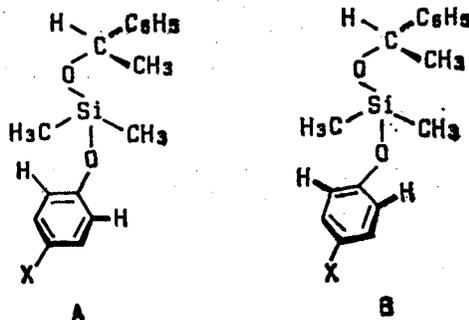
化合物	R	$\Delta\nu$ (Hz)	化合物	R	$\Delta\nu$ (Hz)
1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	7.6	1f	C_6H_5	2.5
1b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$	5.6	1g	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0
1c	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$	5.6	1h	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	0
1d	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	5.8	1i	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	3.2
1e	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	5.4	1j	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	0
			1k	Cl	12.8

非手性取代基的二烷氧基硅烷和硅醚化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{SiR}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (1). 表 1 列出了各化合物中硅甲基的 $\Delta\nu$ 值. 结果表明, 二烷氧基硅烷的 $\Delta\nu$ 值都比相应的硅醚大. 氯硅氧烷 1k 的 $\Delta\nu$ 则增加许多. 可见, $\Delta\nu$ 值似与取代基的电负性有关. 我们用取代基 R 的共轭酸 RH 的 $\text{p}K_a$ 值来表征 R 基团的电负性, 并以相应化合物的 $\Delta\nu$ 值与 $\text{p}K_a$ 作图, 可得一直线(图 1). 直线的斜率为负值, 说明取代基 R 的电负性越大, $\Delta\nu$ 值越大. 这可以用硅原子的空 d 轨道和氧原子的孤对电子的 (p-d) π 相互作用来解释. 非手性取代基的电负性越大, 使手性基团中的氧原子更接近硅原子, 加强了 (p-d) π 相互作用, 从而增加了 Si—O 键的旋转位垒, $\Delta\nu$ 值变大.

图 1 化合物 1 的 $\Delta\nu$ 与 RH 的 $\text{p}K_a$.图 2 化合物 2 的 $\Delta\nu$ 与 Hammett 取代基常数 σ

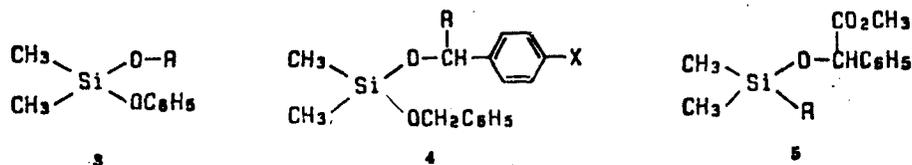
但在图 1 中, 1i 和 1f 与直线有明显偏离. 这是由于异丙基具有较大的空间效应和苯环的屏蔽作用所致. 而相应的二烷氧基硅烷 1d 和 1a 则较好地符合直线关系. 这是因为多了一个氧原子, 各基团间距离增加, 空间作用相对减弱的缘故.

非手性取代基是取代芳基的二烷氧基硅烷 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{X})[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (2) (X: Cl, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, H, CH_3 , OCH_3), 其 $\Delta\nu$ 为 6.8—8.0 Hz, 相应的共轭酸 ArOH 的 $\text{p}K_a$ 为



9.5—10.5. 与图 1 所示的直线基本相符, 但略有偏离(最大偏离 1.0 Hz). 若以 Hammett 取代基常数 $\sigma^{[8]}$ 与相应化合物的 $\Delta\nu$ 值作图, 得一直线(图 2). 直线的斜率为负值, 说明对位取代基为拉电子基团, 则 $\Delta\nu$ 减小; 推电子基团则相反. 产生这些细微变化的原因是, 影响 $\Delta\nu$ 值还有另一个因素: 由于苯环的各向异性, 分子可能存在两种不同的构象 A 和 B^[9]. 苯环取代基 X 为推电子基团, 相对增加了非手性取代基中氧原子的电负性, 加大了 (p-d)_x 相互作用, 增加了旋转位垒, 使构象 A 和 B 的平均化程度减小, $\Delta\nu$ 值略有增加. 反之则略有减小.

我们还合成了一系列改变手性取代基部分的二甲基二烷氧基硅烷(3—5). 化合物 3 的 $\Delta\nu$ 都是零. 显然, 手性取代基必须是芳香基团, 才能使 $\Delta\nu > 0$. 表 2 列出了化合物 4, 5 的 $\Delta\nu$ 值. 数据表明, R 的立体位阻增大, $\Delta\nu$ 值略有增加, 但这种影响并不明显. 若在取代基中引入拉电子基团, 如化合物 4d, 5a, 5b 与相应的化合物 4a, 1k 比较, $\Delta\nu$ 值有明显的减小, 特别是在手性基团中引入酯基, 变化就更明显. 理由如前所述, 引入了拉电子基团, 使手性基团中的氧原子与硅原子的 (p-d)_x 相互作用减弱, 旋转位垒减小, $\Delta\nu$ 值变小.



R: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)-$,

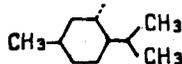
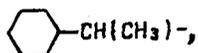


表 2 化合物 4, 5 的 $\Delta\nu$ 值

化合物	R	X	$\Delta\nu$ (Hz)	化合物	R	X	$\Delta\nu$ (Hz)
4a	CH_3	H	5.6	4e	CH_3	OCH_3	5.6
4b	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H	5.8	4f	CH_3	CH_3	5.6
4c	C_6H_{11}	H	6.3	5a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$		2.6
4d	CH_3	Cl	4.8	5b	Cl		8.8

综上所述, 尽管硅原子与手性中心相隔一个氧原子, 仍能观察到前手性硅甲基的非等时性. 而 $\Delta\nu$ 值与分子结构对 Si—O 间的 (p-d)_x 相互作用的影响, 以及取代芳环的各向异性有关.

陈德恒教授对本文给予热情指导. 中国科学院化学研究所徐梦山测试质谱, 金顺子测试红外光谱, 在此一并致以谢意.

参 考 文 献

- [1] Chan, T.-H.; Peng, Q.-J.; Wang, D.; Guo, J.-A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 5, 325.
 [2] 梁晓天, “核磁共振高分辨质谱的解析和应用”, 科学出版社, 北京, 1982, 第 350 页.
 [3] William, B. J., *Chem. Reviews*, 1975, 75, 307.

- [4] a) Whitesides, G. M.; Holtz, D.; Roberts, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2628.
b) Hall, G. F.; Hughes, P.; Bae, D.; Rhodes, A. P., *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 241.
- [5] a) Moriarty, R. M., *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 600.
b) McFarlane, W.; Nash, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 524.
- [6] Bakita, P. E.; Rothschild, B. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 953.
- [7] a) March, J., "*Advanced Organic Chemistry*", McGraw-Hill Book Company, New York, **1977**, p. 228.
b) 程能林, 胡声闻, "溶剂手册", 化学工业出版社, 北京, **1986**, 第 33 页.
- [8] March, J., "*Advanced Organic Chemistry*", McGraw-Hill Book Company New York, **1977**, p. 253.
- [9] Whitesides, G. M.; Grocki, J. J.; Holtz, D.; Steinberg, H.; Roberts, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1058.

Anisochronous Prochiral Silylmethyl Groups—The Effect of Molecular Structure on Difference in Chemical Shifts

Wang, Dong* Xu, Yan-Ping Tang, Qing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

Abstract

It was found that there was chemical shift nonequivalence in prochiral silylmethyl groups of chiral dimethylsilyl acetals. The difference in chemical shifts between the silylmethyl protons ($\Delta\nu$) varied proportionally with the electronegativity of the chiral substituents. However, if the achiral part was an aryl group, the dimethylsilyl acetals containing electron-withdrawing substituents on the aryl ring had smaller $\Delta\nu$. It was suggested that the important factor contributing to the magnitude of $\Delta\nu$ would be (p-d) π interaction between the empty d-orbit of silicon atom and the lone pair electrons of the oxygen atom and the anisotropy of aromatic ring.