

И. В. ШЕВЧЕНКО, И. Ф. КОВАЛЕВ, В. А. АРБУЗОВА, М. Г. ВОРОНКОВ,
Ю. И. ХУДОБИН, Н. П. ХАРИТОНОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ
(3,3,3-ТРИФТОРПРОПИЛ)-АЛКИЛГИДРОСИЛАНОВ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 27 XI 1969)

В спектрах (3,3,3-трифторпропил)-алкилгидросиланов $(CF_3CH_2CH_2)_3 \cdot SiH$, $CH_3(CF_3CH_2CH_2)_2SiH$, $CF_3CH_2CH_2(CH_3)_2SiH$ и $C_2H_5(CF_3CH_2CH_2)_2SiH$ измерены фотоэлектрическим методом частоты, интенсивности в максимуме по отношению к линии $\nu(Si-H)$, интенсивность которой в каждом соединении принималась равной 10, степени деполяризации линий комбинационного рассеяния, частоты и качественные интенсивности полос и.-к. поглощения. Для валентных колебаний связей $Si-C$, $Si-H$, $C-C$, $C-F$, $C-H$ определены полуширины спектральных линий δ , исправленные относительные коэффициенты рассеяния в шкалах $5b'^2 + 7g'^2$ и $5b^2 + 13g^2$ (соответственно S и R), инварианты производных тензоров поляризуемостей b'^2 и g'^2 . Для стоксовых волн $\nu(Si-H)$ вычислены абсолютные поперечные сечения спонтанного комбинационного рассеяния света в случае возбуждающих волн 4358 Å (Hg) и 6943 Å (рубин). Выполнена интерпретация колебательных спектров. Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Валентное колебание $\nu(Si-H)$, наблюдаемое в области 2120—2140 cm^{-1} , является интенсивным и поляризованным. Спектры изученных фторсодержащих соединений имеют особенности по сравнению с соответствующими триалкилсиланами. Замещение в пропильных группах атомов водорода атомами фтора даже в γ -положении по отношению к атому кремния ощутимо сказывается на свойствах связи $Si-H$. При переходе от три-*n*-пропилсилана к трис-(3,3,3-трифторпропил)-силану частота колебания $\nu(Si-H)$ увеличивается на 40 cm^{-1} , несмотря на замещение пропильных групп более тяжелыми группами. Указанный частотный сдвиг обусловлен индуктивным влиянием атомов фтора, в результате чего связь $Si-H$ становится более ковалентной. Интегральная интенсивность A колебания $\nu(Si-H)$ в и.-к. поглощении несколько уменьшается. В то же время присутствие 3,3,3-трифторпропильного радикала сильно повышает скорость щелочного гидролиза рассматриваемых соединений. Так, при замещении группы $CH_3CH_2CH_2$ в *n*-пропилдиметилсилане группой $CF_3CH_2CH_2$ скорость реакции увеличивается в 59 раз, введение вместо группы CH_3 второй группы $CF_3CH_2CH_2$ приводит к повышению скорости гидролиза в 2100 раз⁽¹⁾. Частота $\nu(Si-H)$ при последовательной замене в триметилсилане метильных радикалов группами $CF_3CH_2CH_2$ систематически возрастает от 2120 до 2140 cm^{-1} . В последнем случае в большей степени проявляются кинематические факторы. Обе интенсивности S и A при переходе от $(CH_3)_3SiH$ к $CF_3CH_2CH_2(CH_3)_2SiH$ уменьшаются по величине. Затем при накоплении групп $CF_3CH_2CH_2$ у атома кремния величина S начинает возрастать, а A — плавно уменьшаться.

В спектрах изученных соединений происходит значительное уширение контура линии $\nu(Si-H)$ по сравнению с соответствующими триалкилсиланами. Полуширина возрастает при увеличении числа групп $CF_3CH_2CH_2$

Интерпретации колебательных спектров (3,3,3-трифторпропил)-аллилсульфатов

Интерпретации	$(CF_3CH_2CH_2)_2SH$		$CF_3CH_2CH_2(C_3H_5)_2SH$		$CH_3(CF_3CH_2CH_2)_2SH$		$C_6H_5(CF_3CH_2CH_2)_2SH$		и.к.
	и.р.	и.к.	и.р.	и.к.	и.р.	и.к.	и.р.	и.к.	
$\tau(CF_3)$	82 (1; 0,86)	—	—	—	160 (3,5; 0,2)	—	158 (4; 0,12)	—	—
$\delta(CSiC)$	144 (5; 0,1)	—	181 (3,5; 0,5)	—	183 (1; 0,6)	—	189 (1; p)	—	—
$\delta_{as}(CSiC)$	170 (2; 0,5)	—	242 (5; 0,7)	—	—	—	239 (1,5; 0,1)	—	—
$\delta(CSi)$	240 (1; 0,4)	—	227 (6; 0,7)	—	231 (2; 0,5)	—	238 (1,5; 0,4)	—	—
$\rho(CF_3)$	277 (1; 0,86)	—	263 (5,5; 0,45)	—	291 (0,5; 0,6)	—	281 (1)	—	—
$\delta(CCC)$	331 (1; 0,6)	—	314 (1; 0,3)	—	325 (0,5; 0,5)	—	312 (1)	—	—
$\nu(Si-C)$	382 (5; 0,25)	—	387 (1,5; 0,25)	—	386 (3; 0,23)	—	383 (2,5; 0,23)	—	—
$\delta(CF_2)$	396 (1,5; 0,2)	—	395 (1,5; 0,25)	—	399 (2; 0,5)	—	399 (1; 0,25)	—	—
$\delta(CCC)$	448 (0,5; 0,7)	441 о. сл.	440 (сл.; p)	441 о. сл.	441 (0,5; 0,7)	441 о. сл.	445 (сл.; p)	444 о. сл.	400 о. сл.
$\nu(Si-C)$	546 (5,5; 0,5)	549 с.	546 (4,5; 0,35)	549 сл.	547 (3,5; 0,1)	548 сл.	547 (5,5; 0,5)	550 сл.	464 о. сл.
$\delta(CF_2)$	646 (6; 0,4)	645 сл.	617 (17,5; 0,15)	634 сл.	618 (11; 0,15)	617 сл.	608 (10; 0,12)	609 сл.	550 сл.
$\rho(CF_2)$	646 (4; 0,4)	645 сл.	682 (сл.)	685 о. сл.	670 (3; 0,22)	685 о. сл.	642 (1)	640 сл.	640 о. сл.
$\nu_{as}(Si-C), \rho(CH_2)$	676 (4; 0,3)	704 о. сл.	703 (2; 0,8)	702 о. сл.	695 (0,5; 0,8)	693 о. сл.	662 (1)	670 о. сл.	670 о. сл.
$\rho(CH_2)$	706 (1; 0,4)	—	—	716 сл.	722 (4; 0,86)	720 о. сл.	702 (сл.)	703 о. сл.	703 о. сл.
$\nu_{as}(Si-C), \delta(CF_2)$	—	—	717 (2; 0,8)	—	—	—	—	—	730 о. сл.
$\nu_{as}(C-C)$	744 (1; 0,8)	737 о. сл.	750 (сл.; d p)	753 сл.	755 (сл.; d p)	753 о. сл.	737 (1)	736 о. сл.	736 о. сл.
$\delta(Si-H), \rho(CH_2)$	761 (2,5; 0,86)	760 сл.	771 (1,5; 0,7)	769 сл.	769 (2,5; 0,1)	764 сл.	754 (2; 0,86)	757 сл.	757 сл.
$\nu_{as}(C-C)$	807 (3; 0,3)	802 сл.	—	—	818 (2,5; 0)	817 сл.	809 (3; 0,35)	805 с.	805 с.
$\rho(CH_2)$	837 (2; 0,12)	842 сл.	840 (5,5; 0,13)	838 о.	839 (6,5; 0,04)	841 сл.	837 (10; 0,1)	849 сл.	849 сл.
$\nu_{as}(C-C), \nu(C-F)$	—	853 сл.	882 (1; 0,8)	884 о. с.	881 (1; 0,85)	882 сл.	885 (сл.)	887 сл.	887 сл.
$\nu(C-C), \rho(CH_2)$	918 (1,5; 0,75)	921 с.	892 (4; 0,8)	891 о. с.	905 (сл.)	908 сл.	915 (2; 0,76)	919 с.	919 с.
$\tau(CH_2), \gamma(CH_2)$	—	—	198 (0,5; 0,65)	917 с.	918 (1; 0,8)	921 с.	974 (2; 0,76)	971 сл.	971 сл.
$\nu_{as}(C-C), \gamma(CH_2)$	1034 (1; 0,45)	1028 с.	1032 (1; 0,4)	1030 сл.	1034 (3,5; 0,4)	1029 сл.	1022 (1; 0,3)	1013 сл.	1013 сл.
$\nu_{as}(C-C), \gamma(CH_2)$	1069 (1,5; 0,6)	1072 о. с.	1065 (0,5; 0,7)	1068 с.	1069 (2; 0,6)	1070 с.	1031 (3; 0,66)	1028 сл.	1028 сл.
$\nu_{as}(C-F), \tau(CH_2)$	1128 (0,5)	1132 о. с.	1129 (0,5)	1127 о. с.	1122 (0,5)	1128 о. с.	1069 (1; 0,65)	1070 с.	1070 с.
$\rho(CH_2), \tau(CH_2)$	1216 (3,5 0,4)	1216 о. с.	1206 (1; p)	1208 о. с.	1208 (3; 0,3)	1213 о. с.	1126 (2)	1129 о. с.	1129 о. с.
$\nu_{as}(C-F), \delta_0(CH_2)$	—	—	1262 (0,7; p)	1260 о. с.	—	1268 о. с.	1208 (5; 0,5)	1212 о. с.	1212 о. с.
$\nu_{as}(C-F), \gamma(CH_2)$	1266(1,5; 0,8)	1268 о. с.	—	1266 о. с.	1271 (1,5; 0,65)	1268 о. с.	1234 (0,5)	1233 сл.	1233 сл.

(см. продолжение таблицы)

(продолжение табл. 1)

Интерпретация	CF ₃ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH		
	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}
γ (CH ₂)	1320 (5; 0,8)	1320 с.	1322 (0,5; 4p)	1316 с.	1322 (3; 0,85)	1322 с.	1322 (3; 0,85)	1322 с.	1321 (3; 0,86)	1321 с.	1321 (3; 0,86)	1318 с.
	1389 (4; 0,4)	1372 с.	1363 (3,5; 4p)	1396 с.	1365 (0,5; 4p)	1371 с.	1365 (0,5; 4p)	1371 с.	1366 (3,1)	1366 с.	1366 (3,1)	1369 с.
	1429 (7,5; 0,86)	1425 с.	1420 (2; 0,78)	1426 с.	1429 (5; 0,8)	1425 с.	1429 (5; 0,8)	1425 с.	1425 (5,5; 0,86)	1425 с.	1425 (5,5; 0,86)	1421 с.
δ _{ас} (CH ₂), δ (CH ₂)	1449 (2,5; 0,8)	1447 ср.	—	1446 ср.	1448 (4; 0,85)	1448 ср.	1448 (4; 0,85)	1448 ср.	1448 (4; 0,85)	1448 ср.	1448 (4; 0,85)	1448 ср.
	2144 (10; 0,23)	2140 с.	2123 (10; 0,28)	2123 с.	2132 (10; 0,25)	2132 с.	2132 (10; 0,25)	2132 с.	2126 (10; 0,25)	2126 с.	2126 (10; 0,25)	2125 с.
ν _с (C—H)	2875 (4,5; 0,1)	2834 с.	2874 (3,5; 0,1)	2864 с.	2879 (3,5; 0,1)	2879 с.	2879 (3,5; 0,1)	2879 с.	2884 (3; 0,15)	2884 с.	2884 (3; 0,15)	2883 ср.
	2912 (21; 0,23)	2913 с.	2907 (20; 0,1)	2910 ср.	2910 (28; 0,12)	2910 ср.	2910 (28; 0,12)	2910 ср.	2911 (24,5; 0,2)	2911 ср.	2911 (24,5; 0,2)	2910 ср.
ν _{ас} (C—H)	2960 (23; 0,32)	2946 с.	2943 (6,3; 0,3)	2946 ср.	2946 (17; 0,3)	2946 ср.	2946 (17; 0,3)	2946 ср.	2944 (21,5; 0,3)	2944 ср.	2944 (21,5; 0,3)	2945 ср.
	2978 (4; 0,83)	2974 ср.	2956 (4,5; 0,8)	2935 с.	2967 (6; 0,85)	2967 ср.	2967 (6; 0,85)	2967 ср.	2937 (10; 0,86)	2937 ср.	2937 (10; 0,86)	2934 с.

Примечания. 1) Кроме перечисленных в табл. 1 в спектрах инфракрасного поглощения, наблюдались слабые полосы, которые можно считать оборотными, составленными тонами или принадлежавшими примесям: (CF₂CH₂CH₂)_nSH n = 538, 897, 1485, 1384 см⁻¹; CH₂(CF₂CH₂CH₂)_nSH n = 538, 1014, 1182, 1986 см⁻¹; CF₂CH₂CH₂(CH₂)_nSH n = 472, 539, 590, 627, 1383 см⁻¹; C₂H₅(CF₂CH₂CH₂)_nSH n = 538, 933, 1382 см⁻¹. 2) Первое число в скобках определяет интенсивность, второе — степень деполаризации; p — поляризованная линия, cр — деполаризованная.

Таблица 2

Основные параметры некоторых фундаментальных линий комбинационного рассеяния 3,3,3-трифторпропилсульфатов

Интерпретация	(CF ₂ CH ₂ CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH			CF ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n SH							
	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	S-100	R-100	R-100	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	S-100	R-100	R-100	Δν, см ⁻¹	δ, см ⁻¹	ρ _{ист.}	S-100	R-100
ν _с (SI—C)	546	16,2	0,48	37	53	53	546	12,3	0,34	17	22	22	547	14,3	0,43	25	34
	646	8,4	0,40	23	24	24	617	4,7	0,44	52	57	57	618	6,9	0,13	33	36
ν _с (SI—C)	—	—	—	—	—	—	655	9,8	0,08	35	35	35	—	—	—	—	—
	807	43,3	0,33	22	28	28	—	—	—	—	—	—	813	9,9	0	16	15
ν _с (C—C)	837	15,9	0,12	100	108	108	840	9,2	0,13	35	38	38	839	10,9	0,04	47	47
	1214	45,3	0,42	48	63	63	—	—	—	—	—	—	1208	13,8	0,27	37	45
ν _{ас} (C—F), τ (CH ₂)	1296	14,8	0,75	8	14	14	—	—	—	—	—	—	1271	14,1	0,63	9	14
	2141	47,5	0,23	642	758	758	2124	36,5	0,28	589	724	724	2132	43,9	0,25	620	746
ν _с (SI—H)	2942	16,5	0,23	585	692	692	2907	13,4	0,10	935	980	980	2910	15,0	0,12	674	725
	2950	30,5	0,32	1070	1358	1358	2945	28,1	0,32	353	448	448	2946	32,2	0,30	739	924
ν _{ас} (C—H)	—	—	—	—	—	—	2936	24,8	0,84	474	824	824	2937	20,7	0,83	167	209
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ν _{ас} (C—H)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Для линий ν (C—H) приведены параметры, полученные в результате разделения перекрывающихся контуров с помощью электронной вычислительной машины при аппроксимации этих контуров дисперсионной функцией.

в молекуле, что соответствует увеличению декремента затухания рассматриваемого колебания и большему влиянию на него сил межмолекулярного взаимодействия.

В спектрах и.-к. поглощения полосы $\nu(\text{Si}-\text{H})$ имеют следующие параметры:

	$\nu, \text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{молек} \cdot \text{сек}$	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$K_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	2140	825	45,0	1075
$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiH}$	2132	860	40,4	1470
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2)\text{SiH}$	2123	890	38,1	2010
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiH}$	2125	920	41,4	1450

(γ — полуширина полосы, K — коэффициент поглощения в максимуме).

Для изученных (3,3,3-трифторпропил)-силанов измерена дисперсия показателя преломления при 20 и 30°. Коэффициент дисперсии при 30° возрастает с увеличением числа групп $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ от 57 в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ до 67 в $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiH}$. Абсолютные поперечные сечения для волн $\nu(\text{Si}-\text{H})$ на молекулу в единице телесного угла вычислены на основе полученных значений S и с учетом соотношений между ними в жидкости и газе (2). Они оказываются несколько меньшими по величине по сравнению с имевшими место в соответствующих триалкилсиланах (3). Например, в $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ они равны (в 10^{-30}см^2):

	ν	n_s^{30}	L	$(d\sigma/d\Omega)_{\parallel}$	$d\sigma_{\perp}/d\Omega$	$(d\sigma/d\Omega)_{\parallel}^{(r)}$
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	2141	1,35422	2,67	12,10	16,83	1,45
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	2123	1,34955	2,64	10,72	15,98	1,29

n_s^{30} — показатель преломления стоксовой волны, L — поправка локального поля (4), $(d\sigma/d\Omega)_{\parallel}$ — поперечное сечение для случая параллельной поляризации падающей волны 4358 Å по отношению к рассеянной, $(d\sigma/d\Omega)_{\parallel}^{(r)}$ — то же для волны 6943 Å, $d\sigma_{\perp}/d\Omega$ — полное поперечное сечение при естественной возбуждающей волне.

Саратовский педагогический институт
Институт органического синтеза
Академии наук ЛатвССР
Рига

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
20 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. W. Steward, O. R. Puerce, J. Am. Chem. Soc., 81, 1983 (1959); 83, 1916 (1961). ² H. W. Schrötter, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectr., 12, 1 (1964). ³ И. В. Шевченко, И. Ф. Ковалев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 57. ⁴ G. Eckhardt, W. G. Wagner, J. Mol. Spectr., 19, 407 (1966).