

УДК 541.67:547.245

ХИМИЯ

А. Н. ЕГОРочкин, Н. С. ВЯЗАНКИН, Н. С. ОСТАШЕВА  
О. В. КУЗЬМИН, И. Ф. КОВАЛЕВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,  
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

**ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ВАЛЕНТНЫХ  
КОЛЕБАНИЙ СВЯЗИ Si — H В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЯХ РЯДА RR'R''SiH ОТ ИНДУКТИВНОГО  
ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ**

Недавно нами показано (<sup>1-4</sup>), что весьма ценная информация о характере связей Si—R<sub>i</sub> в соединениях типа (R<sub>i</sub>)<sub>i-n</sub>SiH<sub>n</sub> может быть получена при анализе положения частот валентных колебаний связи Si—H. Это обусловлено высокой чувствительностью величин  $\nu(\text{Si—H})$  к электронным эффектам заместителей R<sub>i</sub>. Как известно, при изучении интенсивностей инфракрасных полос поглощения в принципе может быть получена более полная информация о влиянии заместителей на данную связь, чем при исследовании положения частот колебаний. Поэтому целью настоящей работы было выяснение характера зависимости интенсивности полос валентных колебаний связи Si—H от одного из основных электронных эффектов заместителей, связанных с атомом кремния,—индуктивного влияния.

Согласно (<sup>5-7</sup>), интенсивность полос валентных колебаний связи Si—H в трехзамещенных силанах (R<sub>i</sub>)<sub>3</sub>SiH изменяется в достаточно больших пределах в зависимости от природы заместителей R<sub>i</sub> у атома кремния. Положение и.ф. частот и их интенсивность в общем зависит от влияния многих факторов. В случае характеристичных колебаний число этих факторов значительно уменьшается. Так, в частности, колебание связи Si—H осуществляется почти исключительно с изменением координаты Si—H. Механические взаимодействия связи Si—H с колебаниями органических заместителей R<sub>i</sub> в соединениях типа (R<sub>i</sub>)<sub>3</sub>SiH отсутствуют, а объем и масса этих заместителей на частоту и форму данного колебания  $\nu(\text{Si—H})$  не влияют (<sup>8</sup>). Таким образом, колебание связи Si—H в трехзамещенных силанах является высоко характеристичным по форме. Поэтому интегральная интенсивность полосы поглощения валентного колебания связи Si—H (A) пропорциональна квадрату производной от дипольного момента этой связи по нормальной координате (<sup>9</sup>):

$$A \sim \left( \frac{\partial \mu_{\text{Si-H}}}{\partial q_{\text{Si-H}}} \right)^2 \quad (1)$$

Так как колебание связи Si—H высоко характеристично по форме, то ее с достаточно хорошим приближением можно представить как двухатомную молекулу. В этом случае, как показано в (<sup>9</sup>),  $\partial \mu / \partial q \approx \mu / r_0$ , где  $\mu$  — дипольный момент,  $r_0$  — межатомное расстояние связи Si—H, а

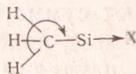
$$A \sim \left( \frac{\mu_{\text{Si-H}}}{r_{0\text{Si-H}}} \right)^2 \quad (2)$$

Из последнего уравнения видно, что основной причиной изменения интенсивности полосы  $\nu(\text{Si—H})$  является изменение дипольного момента этой связи. Совершенно очевидно, что при изменении заместителей R<sub>i</sub> в соединениях типа (R<sub>i</sub>)<sub>3</sub>SiH дипольный момент связи Si—H не сохраняет

постоянного значения. Так, в триалкилсиланах различие электроотрицательностей атомов кремния и водорода приводит к полярности связи Si — H:  $\text{Alk}_3\text{Si}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ . Большая величина дипольного момента связи Si — H в триалкилсиланах приводит к тому, что интенсивность полосы колебания  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  в спектрах этих соединений принимает наиболее высокие значения. При увеличении электроноакцепторных свойств заместителей, связанных с атомом кремния, отрицательный заряд на атоме водорода связи Si — H уменьшается. При этом интенсивность полосы  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  заметно понижается (по сравнению с триалкилсиланами).

Этим качественным представлением о влиянии электроноакцепторных свойств заместителей на интенсивность полосы  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  сравнительно несложно придать вид количественной закономерности. Действительно, электронные эффекты заместителей складываются из индуктивного и мезомерного (в случае кремнийорганических соединений это  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие и другие эффекты сопряжения).

Для изучения зависимости интегральной интенсивности полосы  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  от  $-I$ -эффекта остальных заместителей у атома кремния необходимо располагать достаточно большой серией соединений типа  $(\text{R}_i)_3\text{SiH}$ , в которых заместители  $\text{R}_i$  влияют на интенсивность лишь по индуктивному механизму. Из имеющихся в нашем распоряжении величин  $A$  (Si — H) для соединений типа  $(\text{R}_i)_3\text{SiH}$  мы избрали лишь относящиеся к триалкилсиланам, в которых  $\text{R}_i$ -нормальный алкильный радикал, начиная с  $\text{C}_2\text{H}_5$  (соединения №№ 1—12 в табл. 1). Первоначально мы не рассматривали интенсивность в соединениях, имеющих у атома кремния метильную группу или разветвленный алкильный радикал, так как в первом случае возможно влияние на интенсивность эффекта  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения,



а во втором — валентные углы у атома кремния могут отклоняться от тетраэдрического из-за пространственных эффектов. Нами изучена также интегральная интенсивность полос  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  в и.-к. спектрах соединений, имеющих связанные с атомом кремния группы  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  или  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Так как атомы кремния и хлора в этих соединениях разделены метиленовыми группами, обычный эффект  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия в данных молекулах отсутствует. Поэтому указанные заместители оказывают на интенсивность в основном лишь индуктивное влияние.

Из данных табл. 1 следует, что интенсивность полос  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  закономерно понижается при возрастании акцепторных свойств заместителей, связанных с атомом кремния. Электроноакцепторные свойства этих заместителей могут быть количественно охарактеризованы константами Тафта — Гаммета. Основываясь на этом, а также принимая во внимание, что обоснованной теоретически является корреляция между  $\delta$ -константами Гаммета или Тафта и величиной  $A^{1/2}$  (где  $A$  — интегральная интенсивность некоторой полосы), нами получено линейное уравнение

$$A^{1/2} = 1,35 - 0,19 \sum \sigma^* \quad (r = 0,93). \quad (3)$$

В этом уравнении  $A$  — интегральная, интенсивность полосы  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  в и.-к. спектрах соединений №№ 1—12, а  $\sum \delta^*$  — сумма индуктивных констант Тафта трех заместителей, связанных с атомом кремния. По уравнению (3) вычислены значения  $A^{1/2}$  в соединениях №№ 13—20, имеющих у атома кремния метильные группы. Вычисленные значения  $A^{1/2}$  практически совпадают с экспериментально найденными. Это указывает, что эффект  $\delta$ ,  $\delta$ -сопряжения не оказывает существенного влияния на интенсивность полос  $\nu(\text{Si} - \text{H})$  в тех случаях, когда заместители  $\text{R}_i$  в соединениях  $(\text{R}_i)_3\text{SiH}$ , во-первых, не участвуют в  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействии с

№№ п.п.	Соединение	$A_{\text{экс}}^{1/2}$	$\Sigma \sigma^*$	$A_{\text{выч}}^{1/2}$	$\Delta A^{1/2}$
1	$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiH}$	1,40 <sup>(5)</sup>	-0,486	1,44	-0,04
2	$\text{C}_2\text{H}_5(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	1,44	-0,424	1,43	+0,01
3	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	1,45 <sup>(5)</sup>	-0,390	1,42	+0,03
4	$\text{C}_2\text{H}_5(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$	1,42	-0,35	1,42	0,00
5	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$	1,46 <sup>(5)</sup>	-0,345	1,42	+0,04
6	$\text{C}_2\text{H}_5(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	1,43	-0,33	1,41	+0,02
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	1,41	-0,30	1,41	0,00
8	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	1,30	-0,09	1,36	-0,06
9	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,31	-0,06	1,36	-0,05
10	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}$	1,29	+0,18	1,32	-0,03
11	$\text{ClCH}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	1,22	+0,82	1,19	+0,03
12	$\text{ClCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,19	+0,85	1,19	0,00
13	$\text{CH}_3(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	1,37 <sup>(7)</sup>	-0,324	1,41	-0,04
14	$\text{CH}_3(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$	1,36 <sup>(7)</sup>	-0,260	1,40	-0,04
15	$\text{CH}_3(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	1,40	-0,230	1,39	+0,01
16	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	1,34	-0,200	1,39	-0,05
17	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	1,40 <sup>(5)</sup>	0,000	1,35	+0,05
18	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}$	1,36	+0,04	1,35	+0,01
19	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	1,33	+0,14	1,32	+0,01
20	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{SiH}$	1,27	+0,28	1,30	-0,03
21	$(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiH}$	1,36	-0,486	1,44	-0,08
22	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	1,39	-0,424	1,43	-0,04
23	$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	1,35	-0,375	1,42	-0,07
24	$\text{CH}_3(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$	1,32	-0,250	1,40	-0,08
25	$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$	1,37	-0,570	1,46	-0,09
26	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	1,39	-0,48	1,44	-0,05

атомом кремния, во-вторых, имеют суммарный  $-I$ -эффект, не превышающий единицу по шкале  $\sigma^*$ . Этот вывод находится в соответствии с результатами, полученными нами при изучении частот валентных колебаний  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  (<sup>10</sup>). Ослабление или отсутствие эффектов сопряжения наблюдалось нами (<sup>11</sup>) и в алкилильных производных кремния и германия в тех случаях, когда сопрягающиеся связи были близки по своим донорно-акцепторным свойствам.

Для соединений №№ 21–26, имеющих у атома кремния разветвленные алкильные радикалы, значения  $A^{1/2}$ , вычисленные по уравнению (3), оказались заметно большими, чем значения  $A^{1/2}$ , найденные экспериментально. По нашему мнению, причиной этого является нарушение разветвленными алкильными радикалами тетраэдричности валентных углов атома кремния.

В заключение следует отметить, что после выяснения характера зависимости интенсивности и.-к. полос поглощения  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  от индуктивного влияния заместителей, выполненного в данной работе, открывается возможность изучения эффектов сопряжения с участием атома кремния. Данные по интенсивности являются и источником весьма ценной информации о зависимости дипольных моментов связи  $\text{Si}-\text{H}$  от природы заместителей у атома кремния.

И.-к. спектры получены для растворов в  $\text{CCl}_4$  (концентрация 0,04–0,1 мол/л) на спектрофотометре UR-20. Интегральная интенсивность полос  $\text{Si}-\text{H}$   $A$  ( $\text{мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10^4$ ) измерялась методом Иогансена (<sup>12</sup>). Соединения освобождались от примесей с помощью препаративной хроматографии.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва  
Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
26 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, 185, 100 (1969). <sup>2</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, 193, 590 (1970). <sup>3</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, 196, 345 (1971). <sup>4</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 342. <sup>5</sup> G. Kessler, H. Kriegsmann, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 342, 53 (1966). <sup>6</sup> H. Kriegsmann, Allgem. prakt. Chem., 19, 5 (1968). <sup>7</sup> И. Ф. Ковалев, В. А. Арбузова и др., ДАН, 179, 126 (1968). <sup>8</sup> И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроскопия, 10, 707 (1964). <sup>9</sup> Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, 1963. <sup>10</sup> А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 544. <sup>11</sup> А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2074. <sup>12</sup> А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, 16, 813 (1964).