

УДК 541.67:547.245

ХИМИЯ

А. Н. ЕГОРОЧКИН, Н. С. ВЯЗАНКИН, С. Я. ХОРШЕВ,
Н. С. ОСТАШЕВА, О. В. КУЗЬМИН, член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

**ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗИ
Si — H В И.-К. СПЕКТРАХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ РЯДА RR'SiH₂**

При систематическом изучении влияния природы заместителей R_i на частоты валентных колебаний связи Si—H в производных силана (R_i)_{4-n}SiH_n нами установлена высокая чувствительность частот $\nu(\text{Si—H})$ к эффектам сопряжения с участием атома кремния, изменяющим эффективный заряд последнего (¹⁻⁴). Как известно (⁵), интенсивность и.-к. полос поглощения несет более полную информацию об электронных эффектах, чем частоты соответствующих полос. В соответствии с этим ранее (^{6, 7}) на примере соединений ряда (R_i)₃SiH нами показана существенная зависимость интенсивности и.-к. полос поглощения связи Si—H от эффектов сопряжения (в частности, от эффекта d_π — p_π-взаимодействия) в фрагментах Si — R_i. Нам представляется, что планомерное исследование интенсивности полос Si — H в и.-к. спектрах производных силана позволит глубже понять природу химической связи в кремнийорганических соединениях. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния заместителей R_i на интенсивность и.-к. полос поглощения связи Si—H в соединениях типа (R_i)₂SiH₂. Литературные данные по этому вопросу отсутствуют.

Результаты измерения интегральной интенсивности полос Si—H в изученных соединениях приведены в табл. 1. Из нее следует, что интенсивность (в таблице по соображениям, которые будут рассмотрены ниже, представлены значения квадратных корней из интенсивности — A^{1/2}) изменяется в достаточно широких пределах в зависимости от природы двух варьируемых заместителей у атома кремния. В общем, значение интен-

Таблица 1

Интенсивность полос $\nu\text{Si—H}$ в и.-к. спектрах изученных соединений

Номер соединения	Соединение	A ^{1/2} _{эксп}	Σσ*	A ^{1/2} _{выч}	ΔA ^{1/2}
1	(CH ₃) ₃ SiCH ₂ (CH ₃)SiH ₂	1,75	—0,26	1,75	0,00
2	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (n-C ₃ H ₇)SiH ₂	1,70	+0,025	1,72	—0,02
3	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (C ₂ H ₅)SiH ₂	1,71	+0,04	1,72	—0,01
4	C ₆ H ₅ CH ₂ (n-C ₃ H ₇)SiH ₂	1,71	+0,10	1,71	0,00
5	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₃)SiH ₂	1,75	+0,14	1,70	+0,05
6	ClCH ₂ (n-C ₃ H ₇)SiH ₂	1,58	+0,935	1,61	—0,03
7	ClCH ₂ (CH ₃)SiH ₂	1,61	+1,05	1,60	+0,01
8	C ₆ H ₅ (ClCH ₂)SiH ₂	1,46	+1,65	1,52	+0,06
9	C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiH ₂	1,63	+1,20	1,58	+0,05
10	Cl(ClCH ₂ CH ₂ CH ₂)SiH ₂	1,53	+3,04	1,36	+0,17
11	Cl(C ₆ H ₅)SiH ₂	1,49	+3,50	1,30	+0,19
12	Cl(ClCH=CH)SiH ₂	1,38	+3,80	1,27	+0,11
13	Cl(α-C ₄ H ₉ S)SiH ₂ *	1,55	+3,83	1,26	+0,29
14	Br(α-C ₄ H ₉ S)SiH ₂ *	1,44	+3,73	1,27	+0,17

* α-C₄H₉S=2-тиенил.

сивности и-к. полосы поглощения определяется действием большого числа факторов (5). Из этой совокупности факторов, по нашему мнению, наибольший интерес представляют электронные эффекты заместителей (индуктивный эффект и эффекты сопряжения). Решение задачи о выделении влияния на интенсивность только электронных эффектов в общем виде связано со значительными трудностями. Однако в том случае, когда изучается интенсивность характеристических колебаний, ситуация во многом облегчается. Причиной изменения интенсивности полос характеристических колебаний является влияние электронных эффектов. Поэтому анализ данных по интенсивности и-к. полосы некоторой связи в серии соединений с переменными заместителями позволяет изучать электронные эффекты этих заместителей. Известно (8), что валентное колебание связи Si-H в производных силана является высоко характеристичным по форме. Это колебание почти исключительно локализовано на связи Si-H и осуществляется преимущественно с изменением координаты Si-H. Масса и объем заместителей на частоту и форму колебания Si-H влияния не оказывают. Высокая характеристичность колебаний Si-H по форме приводит к тому, что интегральная интенсивность полосы Si-H (A) оказывается пропорциональной квадрату производной от дипольного момента связи Si-H по нормальной координате этой связи

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

Из-за высокой характеристичности валентного колебания связи Si-H по форме эту связь можно с хорошим приближением представить как двухатомную молекулу. Для этого случая (9)

$$\partial \mu / \partial q \approx \mu / r_0. \quad (2)$$

Учитывая (2), получим следующее выражение для интенсивности

$$A \sim (\mu_{\text{Si-H}} / r_0)^2, \quad (3)$$

где μ — дипольный момент связи Si-H, а r_0 — межатомное расстояние этой связи.

Из данных табл. 1 в соответствии с (3) следует, что интенсивность полосы Si-H в изученных соединениях не сохраняет постоянного значения в связи с тем, что варьирование заместителей R_i приводит к изменению величины дипольного момента связи Si-H. Действительно, в алкильных производных Alk_2SiH_2 или в соединениях $(R_i)_2\text{SiH}_2$, где R_i — заместители, имеющие малый $-I$ -эффект (например, $R_i = \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), наблюдаются наиболее высокие значения интенсивности. Это происходит потому, что в алкильных производных $+I$ -эффект алкильных групп и малая электроотрицательность атома кремния по сравнению с водородом приво-

дят к следующей полярности связи $\text{Si-H: Alk}_i\text{Si}^{\delta+} \begin{matrix} \text{H}^{\delta-} \\ \text{H}^{\delta-} \end{matrix}$. Так как алкиль-

ные группы обладают наибольшим $+I$ -эффектом по сравнению с другими органическими заместителями, в алкильных производных реализуется максимальная полярность связи Si-H типа $\text{Si}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$. Большая величина дипольного момента связи Si-H является причиной высокой интенсивности полос Si-H в и-к. спектрах диалкильных производных силана и аналогичных соединений, имеющих заместители с малой величиной $-I$ -эффекта. По мере увеличения $-I$ -эффекта заместителей R_i фрагмент $(R_i)_2\text{Si}$ из типично электронодонорного (при $R_i = \text{Alk}$) превращается в электроакцепторный. Повышение электроакцепторных свойств этого фрагмента сопровождается уменьшением электронной плотности на атоме водорода связи Si-H. При этом величина дипольного момента связи Si-H,

а следовательно, и интенсивность полосы валентного колебания ν Si—H падает. Отметим здесь, что увеличение $-I$ -эффекта фрагмента $(R_i)_2Si$ до достаточно больших величин, по-видимому, должно приводить к изменению знака заряда на атоме водорода связи Si—H. Действительно, в том случае, когда фрагмент $(R_i)_2Si$ становится более сильным электроноакцептором, чем два атома водорода, то последние приобретают заряд δ^+ . Что касается полярности связи Si—H (направления дипольного момента Si—H), то она остается, вероятно, той же, что в соединениях Alk_2SiH_2 . Дело в том, что положительный заряд на атоме водорода, как уже указывалось, может возникнуть лишь при значительной величине $-I$ -эффекта фрагмента $(R_i)_2Si$, т. е. в том случае, когда заместители R_i являются сильно электроотрицательными. При этом, хотя фрагмент $(R_i)_2Si$ в целом имеет знак δ^- , на атоме кремния этого фрагмента сосредоточен значительный заряд δ^+ . И этот заряд δ^+ на атоме кремния больше, чем заряд δ^+ на атоме водорода, во-первых, из-за того, что электроотрицательные заместители R_i связаны с кремнием и понижают электронную плотность прежде всего на нем, а не на водороде, и, во-вторых, вследствие того, что атом кремния связи Si—H независимо от природы заместителей, соединенных с ним, всегда имеет некоторый заряд δ^+ по сравнению с водородом, так как водород более электроотрицательный элемент, чем кремний.

Рассмотрим подробнее влияние заместителей R_i на интенсивность полос ν Si—H. Как уже отмечено выше, причиной изменения интенсивности являются индуктивный эффект заместителей R_i и эффекты сопряжения в фрагментах Si— R_i . Исследованные соединения подобраны таким образом, что имелась возможность раздельной оценки влияния на интенсивность I -эффекта и эффектов сопряжения. Так, соединения №№ 1—7 имеют такие заместители R_i , которые не образуют обычных $d_\pi - p_\pi$ -связей с атомом кремния и не вступают с ним в какие-либо иные типы сопряжения. Как и исследованные нами ранее кремнийорганические соединения $(R_i)_3SiH$ (6, 7), производные типа $(R_i)_2SiH_2$, имеющие метильные группы у атома кремния (соединения №№ 1, 5, 7), не обнаруживают аномалий в интенсивности полос ν Si—H по сравнению с соединениями, не содержащими метильных групп. Следовательно, эффект σ, σ -сопряжения не оказывает влияния на интенсивность полос ν Si—H в соединениях, заместители которых не вступают в $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие с атомом кремния. По этой причине значения $A^{1/2}$ в соединениях №№ 1—7 связаны с индуктивными константами двух заместителей у атома кремния ($\Sigma\sigma^*$) линейным уравнением

$$A^{1/2} = 1,72 - 0,12\Sigma\sigma^*, \quad r = 0,92. \quad (4)$$

Для корреляции использовались значения не интенсивности A , а квадратных корней из интенсивности $A^{1/2}$, так как теоретически обоснованной является корреляция между σ -константами и $A^{1/2}$ (9).

Если заместители в соединениях №№ 1—7 оказывают на интенсивность лишь индуктивное влияние, то электронные эффекты R_i в соединениях №№ 8—14, кроме I -эффекта, включают составляющую, связанную с $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействием в фрагментах Si— R_i , когда $R_i = C_6H_5, CH = CH_2, CH = CHCl, Cl, Br, C_4H_9S$. Для выделения вклада в интенсивность обусловленного $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействием, нами было принято, что чисто индуктивное влияние заместителей в соединениях №№ 8—14, как и в соединениях №№ 1—7, описывается уравнением (4). По уравнению (4) вычислены значения $A^{1/2}_{\text{выч}}$, которые сопоставлены с экспериментальными значениями $A^{1/2}_{\text{экс}}$. Разности $\Delta A^{1/2} = A^{1/2}_{\text{экс}} - A^{1/2}_{\text{выч}}$ характеризуют влияние, оказываемое $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействием на интенсивность полос ν Si—H. Эффект $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия состоит в донировании электронной плотности к атому кремния и, следовательно, действует в направлении, обратном $-I$ -эффекту. В результате $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия электроноакцепторные

свойства способных к этому эффекту заместителей ослабевают. Это приводит к превышению значений $A_{\text{эксп}}^{1/2}$ над $A_{\text{выч}}^{1/2}$ и к возникновению $\Delta A^{1/2}$.

Анализ значений $\Delta A^{1/2}$ приводит к выводам, аналогичным ранее полученным при изучении интенсивности полос ν Si—H трехзамещенных силана (^{6, 7}) и частот ν (Si—H) различных производных силана (¹⁻⁴). Данные по $\Delta A^{1/2}$ указывают, во-первых, на увеличение $d_{\pi} - p_{\pi}$ -характера связи Si—X при изменении X в последовательности $C_6H_5 < Br < Cl$ и, во-вторых, на возрастание степени $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в молекуле при наличии в ней двух заместителей, способных к такому сопряжению.

И.-к. спектры получены на спектрофотометре UR-20. Использовались растворы в CCl_4 , концентрация 0,04—0,09 мол/л. Интегральная интенсивность A ($10^4 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{д} \cdot \text{см}^{-1}$) определялась расчетным методом Иогансена (¹⁰). Для приготовления чистых соединений использовалась препаративная хроматография.

Институт химии Академии наук СССР
Горький

Поступило
22 I 1973

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук ССР
Москва

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, 185, 100 (1969). ² А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, 196, 345 (1971). ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, 199, 352 (1972). ⁴ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 342. ⁵ Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, 1963. ⁶ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, 210, № 5 (1973). ⁷ А. Н. Егорочкин, N. S. Vyazankin et al., J. Organomet. Chem., in press. ⁸ И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроскопия, 10, 707 (1964). ⁹ T. L. Brown, J. Phys. Chem., 64, 1798 (1960). ¹⁰ А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, 16, 813 (1964).