

УДК 541.67:547.245

ХИМИЯ

А. Н. ЕГОРОВ, Н. С. ВЯЗАНКИН,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СВЯЗИ Si — H В СОЕДИНЕНИЯХ КРЕМНИЯ

Дипольный момент многоатомной молекулы можно представить в виде суммы векторов дипольных моментов отдельных химических связей⁽¹⁾. Такое разложение дипольного момента молекул часто используется при изучении их строения. Значение дипольного момента связи Si—H обычно принимается равным 1D^(1, 2). В то же время многочисленные химические и физические данные⁽³⁻⁶⁾ указывают, что полярность связи Si—H в соединениях типа $(R_i)_3SiH$ существенно зависит от природы заместителей R_i . Это дает основание полагать, что величина момента связи Si—H многих конкретных соединений должна отклоняться от принятого стандартного значения 1D.

Целью данной работы является определение интервала значений дипольного момента связи Si—H в трехзамещенных силанах. Единственный метод нахождения моментов связей, не связанный с измерением дипольных моментов молекул, основан на их определении из интенсивностей и.-к. полос поглощения при решении обратной электрооптической задачи^(1, 7). Электрооптические параметры связи Si—H (дипольный момент и производная от него по колебательной координате) вычисляются сравнительно просто. Интегральная интенсивность A_i связана с производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате соотношением

$$A_i = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2. \quad (1)$$

Валентное колебание связи Si—H высоко характеристично по форме^(1-6, 8). Обособленность этого колебания приводит к тому, что интегральная интенсивность полосы Si—H (A) становится пропорциональной квадрату производной от дипольного момента связи Si—H по нормальной координате этой связи:

$$A = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\partial \mu_{Si-H}}{\partial Q_{Si-H}} \right)^2. \quad (2)$$

Высокая характеристичность колебания ν (Si—H) по форме дает основание представить с хорошим приближением связь Si—H как двухатомную молекулу. Для двухатомных молекул⁽⁷⁾

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} \approx \frac{\mu}{r_0}, \quad (3)$$

где r_0 — межатомное расстояние.

Выражения (2) и (3) позволяют вычислить дипольные моменты связи Si—H из интенсивности полосы Si—H в и.-к. спектре. Вычисленные таким образом значения приведены в табл. 1, где указаны и значения абсолютной интенсивности полос Si—H, которые рассчитаны из интенсивностей, выраженных в практических единицах⁽⁴⁻⁶⁾. При расчетах межатомное расстояние Si—H принято равным 1,47 Å.

Ранее^(4, 5) нами показано, что экспериментальные значения интенсивности $A_{\text{экс}}$ соединений типа $(R_i)_3SiH$, в которых заместители R_i образуют

Таблица 1

Дипольные моменты связи Si—H и эффективные заряды на атоме водорода

Соединение	$A_{\text{эксп}},$ см ² ·молек. ⁻¹ · сек ⁻¹ ·10 ⁻⁷	$\mu_{\text{эксп}},$ Д	$q_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{инд}},$ Д	$q_{\text{инд}}$	$\Delta\mu, \text{Д}$	Δq
(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₃ SiH	9,76	1,53	-0,22	1,53	-0,22	—	—
(C ₂ H ₅)(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ SiH	10,31	1,57	-0,22	1,57	-0,22	—	—
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ SiH	10,46	1,58	-0,22	1,58	-0,22	—	—
(C ₂ H ₅)(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ SiH	10,06	1,55	-0,22	1,55	-0,22	—	—
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ SiH	10,61	1,59	-0,22	1,59	-0,22	—	—
(C ₂ H ₅)(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ SiH	10,16	1,58	-0,22	1,58	-0,22	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ SiH	9,91	1,54	-0,22	1,54	-0,22	—	—
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ SiH	8,41	1,42	-0,20	1,42	-0,20	—	—
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ SiH	8,56	1,43	-0,20	1,43	-0,20	—	—
(ClCH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ (C ₂ H ₅)SiH	8,27	1,41	-0,20	1,41	-0,20	—	—
ClCH ₂ (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ SiH	7,42	1,33	-0,19	1,33	-0,19	—	—
ClCH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ SiH	7,07	1,30	-0,18	1,30	-0,18	—	—
CH ₃ (<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ SiH	9,36	1,50	-0,21	1,50	-0,21	—	—
CH ₃ (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ SiH	9,21	1,48	-0,21	1,48	-0,21	—	—
CH ₃ (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ SiH	9,76	1,53	-0,22	1,53	-0,22	—	—
CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ SiH	8,96	1,46	-0,21	1,46	-0,21	—	—
(CH ₃) ₃ SiH	9,76	1,53	-0,22	1,53	-0,21	—	—
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₃)C ₂ H ₅ SiH	9,21	1,48	-0,21	1,48	-0,22	—	—
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ SiH	8,81	1,45	-0,20	1,45	-0,20	—	—
(ClCH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ (CH ₃)SiH	8,02	1,39	-0,20	1,39	-0,20	—	—
(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ SiH	8,47	1,42	-0,20	1,34	-0,19	0,08	-0,01
(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)(CH ₃) ₂ SiH	8,17	1,40	-0,20	1,29	-0,18	0,11	-0,02
(C ₆ H ₅)(CH ₃)SiH	7,97	1,38	-0,20	1,22	-0,17	0,16	-0,02
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	6,18	1,22	-0,17	1,12	-0,16	0,10	-0,01
(<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SiH	7,62	1,35	-0,19	1,20	-0,17	0,15	-0,02
(<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ SiH	8,02	1,39	-0,20	1,19	-0,17	0,20	-0,03
(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₃ SiH	6,22	1,22	-0,17	0,95	-0,13	0,27	-0,04
Cl(CH ₃) ₂ SiH	6,82	1,28	-0,18	0,89	-0,13	0,39	-0,06
Cl(C ₆ H ₅) ₂ SiH	4,98	1,10	-0,16	0,65	-0,09	0,45	-0,06
Cl(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄)(CH ₃)SiH	5,58	1,16	-0,16	0,69	-0,10	0,47	-0,07
Cl(CH ₂ -CH)(CH ₃)SiH	6,72	1,27	-0,18	0,74	-0,10	0,53	-0,08
Cl(α -C ₄ H ₃ S)(CH ₃)SiH	6,42	1,24	-0,18	0,67	-0,09	0,57	-0,09
Cl ₂ (CH ₃)SiH	4,58	1,05	-0,15	0,33	-0,05	0,72	-0,10
Cl ₂ (CH ₂ -CH)SiH	3,98	0,97	-0,14	0,16	-0,02	0,81	-0,11
Cl ₃ SiH	2,39	0,76	-0,11	0,24	+0,03	1,00	-0,14
(AlkO) ₃ SiH	7,82	1,37	-0,18	0,58	-0,08	0,79	-0,11
(C ₆ H ₅ O) ₃ SiH	2,64	0,80	-0,11	0,07	-0,04	0,73	-0,10
Br(α -C ₄ H ₃ S)(CH ₃)SiH	6,87	1,29	-0,18	0,70	-0,10	0,59	-0,08
Br(ClCH ₂)(CH ₃)SiH	5,73	1,17	-0,17	0,67	-0,09	0,50	-0,07
(C ₆ F ₅) ₃ SiH	2,34	0,75	-0,11	0,78	+0,11	1,53	-0,22

$d_{\pi} - p_{\pi}$ -связи с атомом кремния, больше вычисленных ($A_{\text{инд}}$) в предположении о чисто индуктивном влиянии R_i на интенсивность. Дипольные моменты связи Si—H ($\mu_{\text{инд}}$), вычисленные из значений $A_{\text{инд}}$ (⁴, ⁵), и разности $\Delta\mu = \mu_{\text{эксп}} - \mu_{\text{инд}}$ также приведены в табл. 1.

Поскольку дипольный момент является произведением заряда на расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов (⁴), найденные значения μ можно использовать для вычисления эффективных зарядов q на атоме водорода, связанном с атомом кремния. Значения q , выраженные в единицах заряда электрона, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что диапазоны изменения значений $\mu_{\text{эксп}}$ и $q_{\text{эксп}}$ составляют соответственно 0,75—1,6Д и -0,11 ÷ -0,22. Атом водорода, связанный с атомом кремния, всегда имеет эффективный отрицательный заряд. Величины $\mu_{\text{эксп}}$ и $q_{\text{эксп}}$ определяются действием двух электронных эффектов заместителей: 1) I -эффектом (эти составляющие дипольного момента и заряда $\mu_{\text{инд}}$ и $q_{\text{инд}}$), 2) эффектом $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия и другими эффектами сопряжения ($\Delta\mu$ и Δq). Увеличение $-I$ -эффекта заместителей R_i приводит к систематическому уменьшению $\mu_{\text{инд}}$ и $q_{\text{инд}}$. Так, большой

—*I*-эффект заместителей в трихлорсилане и трис-(пентафторфенил)-силане приводит к возникновению положительного эффективного заряда $q_{\text{инд}}$ на атоме водорода. При этом $\mu_{\text{инд}}$ имеет направление от водорода к кремнию. Однако эффекты сопряжения увеличивают электронную плотность на атоме кремния и на связи Si—H вообще, т. е. действуют в направлении, противоположном —*I*-эффекту. Поэтому увеличение способности заместителей к сопряжению вызывает возрастание значений $\Delta\mu$ и Δq . Так, например, сильный эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в трихлорсилане и трис-(пентафторфенил)-силане является причиной столь больших значений $\Delta\mu$ и Δq , что, несмотря на указанные выше значения $\mu_{\text{инд}}$ и $q_{\text{инд}}$ этих соединений, атом водорода в них имеет эффективный отрицательный заряд.

Определение эффективного заряда на атоме кремния (представляющее большой интерес, например, для изучения способности этого атома к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию) — также принципиально разрешимая задача по крайней мере для простейших случаев. Это, например, справедливо для соединений, в которых с атомом кремния связаны три одинаковых заместителя. Рассмотрим в качестве примера Cl_3SiH и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, имеющие близкие значения дипольных моментов (равные соответственно 0,97 и 1,00 D ($^{\circ}$)). Принимаем, что углы у атома кремния являются тетраэдрическими, а длины связей Si—Cl, Si—C_{аром} и C—C кольца равны соответственно 2,02; 1,84 и 1,39 Å. Используя значения μ Si—H, легко вычислить по векторной схеме дипольные моменты групп SiCl_3 (1,73 D) и $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (0,22 D), которые равны моментам связей Si—Cl и Si—C_{аром} вследствие тетраэдрического строения данных молекул. Вычисления, аналогичные расчету для связи Si—H, показывают, что эффективные заряды на атоме кремния во фрагментах SiCl_3 и $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ составляют +0,18 и +0,01 соответственно. Учитывая вклад связи Si—H, получаем значения эффективных зарядов на атоме кремния в Cl_3SiH и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, равные соответственно +0,29 и +0,18. Вычисление эффективного заряда на атоме кремния в соединениях с разнотипными заместителями у последнего — более сложная задача, которая будет рассмотрена в специальной работе.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
5 III 1973

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, 1968.
- ² Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин и др., ДАН, 122, 99 (1958).
- ³ М. Л. Хидекель, А. Н. Егорочкин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1130.
- ⁴ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, 240, № 5 (1973).
- ⁵ А. Н. Egorochkin, N. S. Vyazankin et al., J. Organomet. Chem., in press.
- ⁶ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, 241, № 2 (1973).
- ⁷ М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов и др., Колебания молекул, «Наука», 1972.
- ⁸ И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроскопия, 10, 707 (1961).
- ⁹ О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, 1965.