

УДК 535 : 375.001.1

ХИМИЯ

И. Ф. КОВАЛЕВ, И. В. ШЕВЧЕНКО, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
Н. В. КОЗЛОВА

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Ранее нами изучены спектроскопические свойства циклических олигодиметилсилоксанов $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ ($n = 4-7$) ^(1, 2) и простейшего представителя линейных метилсилоксанов $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$ ⁽³⁾. При этом отмечены большая внутренняя подвижность силоксановых мостиков, характеристичность ряда колебаний, значительная аддитивность в распределении интенсивностей. Целью настоящей работы было исследование колебательных спектров высших полидиметилсилоксанов и определение характера поведения спектроскопических параметров и оптических свойств отдельных связей в их молекулах. Нами изучены колебательные спектры комбинационного рассеяния к.р.с. и и.-к. поглощения трех линейных полидиметилсилоксанов типа $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$, содержащих 340, 2700 и 6750 звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. При возбуждении чистых жидкостей гелиево-неоновым лазером на приборе «Coderg» получены частоты, степени деполаризации и относительные интенсивности линий в спектрах к.р.с., абсолютные интегральные интенсивности характерных линий, соответствующих валентным колебаниям связей Si—O и Si—C. Эталонем служила линия циклогексана 802 см^{-1} . В и.-к. спектрах полидиметилсилоксанов, а также их растворов в CSCl_4 , измерены интегральные интенсивности характерных полос. Выполнена интерпретация спектров. Регистрация спектров осуществлена на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 при комнатной температуре. Спектрограммы обработаны по Иогансену ⁽⁴⁾. Результаты исследований приведены в табл. 1–3.

В спектре к.р.с. каждого из изученных полидиметилсилоксанов зарегистрировано 11 линий, которые могут быть отнесены к фундаментальным колебаниям, в и.-к. спектре — до 20 соответствующих полос. Одинаковое строение полидиметилсилоксановых цепей рассматриваемого ряда молекул, отличающихся лишь своей длиной, обуславливает стабильное положение максимумов линий и полос. Отнесение частот в целом не вызывает особых затруднений. Они близки к наблюдаемым в спектрах циклоолигодиметилсилоксанов $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$. Метильные заместители представляют собой довольно замкнутые группировки. Линия 2905 см^{-1} , принадлежащая валентному симметричному колебанию $\nu_s(\text{C—H})$, весьма интенсивна в спектрах к.р.с. и сильно поляризована, линия $\nu_{as}(\text{C—H}) \sim 2965\text{ см}^{-1}$ в максимуме рассеяния примерно в 2 раза слабее и деполаризована. Интегральные интенсивности A и и.-к. полос аддитивно возрастают с увеличением числа эквивалентных групп в молекуле. На каждую группу CH_3 приходится средняя величина A , равная 25 для $\nu_s(\text{C—H})$ и $135 \cdot 10^{-9}\text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{сек}$ — для $\nu_{as}(\text{C—H})$. В ряду $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ ($n = 4-7$) наблюдался больший разброс значений A . Средние же величины A для обсуждаемых колебаний в циклоолигодиметилсилоксанах равны соответственно 24 и 136.

Аддитивность в распределении частот и интенсивностей характерна и для деформационных колебаний метильных групп $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Первому в спектре к.р.с. каждой из рассматриваемых макромолекул соответствует одна слабая линия $\sim 1410\text{ см}^{-1}$. В и.-к. спектре полоса $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ расщеплена на несколько компонентов, наиболее интенсивным

Колебательные спектры полидиметилсилоксанов $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$

Интерпретация	n = 340		n = 2700		n = 6750	
	к.р.с.	и.-к.	к.р.с.	и.-к.	к.р.с.	и.-к.
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$	2964 (10; 0,8)	2963 с.	2962 (9,5; 0,8)	2962 с.	2965 (9; 0,8)	2962 с.
$\nu_s(\text{C}-\text{H})$	2905 (21; 0,05)	2905 ср.	2905 (21; 0,06)	2904 ср.	2905 (20; 0,07)	2903 ср.
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ {	—	1445 сл.	—	1445 сл.	—	1442 сл.
	1413 (1; 0,8)	1412 ср.	1410 (1; 0,8)	1410 ср.	1410 (1; 0,8)	1409 ср.
	—	1400 сл.	—	1400 сл.	—	1398 сл.
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1263 (0,6; 0,7)	1260 о.с.	1260 (0,6; 0,6)	1258 о.с.	1261 (0,6; 0,5)	1260 о.с.
$\nu_{as}[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ {	—	1091 о.с.	—	1092 о.с.	—	1093 о.с.
	—	1022 о.с.	—	1021 о.с.	—	1020 о.с.
	—	—	—	—	—	—
$\rho(\text{CH}_3)$ {	863 (0,5; 0,8)	865 ср.	862 (0,5; 0,6)	865 ср.	862 (0,6; 0,5)	865 ср.
	—	815 с.	—	815 с.	—	817 с.
$\nu_{as}(\text{Si}-\text{C}), \rho(\text{CH}_3)$	787 (1; 0,8)	800 о.с.	785 (0,8; 0,8)	799 о.с.	789 (1; 0,8)	802 о.с.
$\nu_s(\text{Si}-\text{C})$	707 (6; 0,18)	703 ср.	707 (6,5; 0,17)	703 ср.	708 (6; 0,18)	708 ср.
$\rho(\text{CH}_3), \nu(\text{Si}-\text{C})$ {	687 (1; 0,8)	685 сл.	685 (0,8; 0,8)	686 сл.	686 (0,8; 0,8)	688 сл.
	—	669 сл.	—	663 сл.	—	667 сл.
	—	630 о.сл.	—	630 о.сл.	—	630 о.сл.
$\nu_s[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ {	—	515 о.сл.	—	515 о.сл.	—	515 о.сл.
	—	503 о.сл.	—	503 о.сл.	—	502 о.сл.
	490 (10; 0,04)	—	490 (10; 0,1)	—	488 (10; 0,09)	—
$\delta(\text{CSiO})$	—	395 ср.	—	395 ср.	—	395 ср.
$\delta(\text{OSiO})$	190 (3; 0,8)	—	190 (3,5; 0,8)	—	189 (3; 0,8)	—
$\delta(\text{CSiC})$	159 (3; 0,8)	—	159 (3,5; 0,8)	—	159 (3; 0,8)	—

Примечания. В и.-к. спектрах в исследованном интервале появления фундаментальных колебаний регистрируются слабые полосы, отнесенные нами к составным и оборотам: 630 и 1476 см^{-1} — в спектрах всех трех соединений, 1143, 1178, 1214 см^{-1} — в спектре HD_{60}OH . Для спектров к.р.с. в скобках указаны пиковые интенсивности относительно линии 430 см^{-1} в спектре каждого соединения и степени деполаризации линий.

Таблица 2

Основные параметры и.-к. полос полидиметилсилоксанов $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$

n = 340			n = 2700			n = 6750		
ν	$A \cdot 10^7$	γ	ν	$A \cdot 10^7$	γ	ν	$A \cdot 10^7$	γ
2963	933	23,8	2962	7186	19,0	2962	17276	19,3
2905	170	34,9	2904	1322	27,1	2903	3398	27,7
1445	404	—	1445	3236	—	1442	8765	—
1412			1410			1409		
1400			1400			1398		
1260	1939	7,3	1258	15489	7,2	1260	38214	7,2
1091	6731	38,2	1092	55484	40,1	1093	134545	38,3
1022	7722	42,6	1021	57798	43,2	1020	148951	46,3

Примечание. ν — частота (см^{-1}), A — интегральная интенсивность ($\text{см}^2/\text{молек} \cdot \text{сек}$), γ — ширина полосы (см^{-1}).

из которых является также $\sim 1410 \text{ см}^{-1}$. Средняя величина суммарной интенсивности и.-к. полос в интервале $1400\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$, приходящаяся на одну группу CH_3 , равна 62 (в циклоолигодиметилсилоксанах — 69). Колебанию, связанному с симметричным смещением атомов водорода в метильной группе, присоединенной к атому кремния, принадлежит узкая и.-к. полоса $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$ с интенсивностью, равной средней величине A в цикло-силоксанах — $286 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{сек}$ на группу CH_3 . Маятниковые колебания метильных групп лежат в области волновых чисел $800\text{--}865 \text{ см}^{-1}$ и весьма интенсивны в спектрах и.-к. поглощения.

Существенный интерес представляет определение свойств связей $\text{Si}-\text{O}$. На долю колебаний антисимметричного растяжения этих связей в соответствии с их ионным характером приходится, как и в циклоолигодиметил-силоксанах, более 50% поглощения. Если в спектрах $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ ($n =$

Таблица 3

Основные параметры линий $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ и $\nu_s(\text{Si}-\text{C})$ в спектрах к.р.с. полидиметилсилоксанов $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$

n	$\nu_s(\text{Si}-\text{O})$				$\nu_s(\text{Si}-\text{C})$			
	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_∞	$\rho_{\text{ист}}$	S	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_∞	$\rho_{\text{ист}}$	S
340	490	966	0,04	257	705	344	0,18	127
2700	490	880	0,10	1829	706	309	0,17	932
6750	488	781	0,09	4117	708	283	0,18	3215

Таблица 4

Физические свойства полидиметилсилоксанов $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$

n	M	n_D^{20}	d_4^{25}	$\eta^{20}, \text{сП}$
340	25 000	1,4071	0,976	918
2700	200 000	1,4070	0,968	$3 \cdot 10^5$
6750	500 000	1,4048	0,955	$>10^7$

$= 4-7$) две полосы $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$ либо не разделяются (в пределах разрешения прибора), либо тесно перекрываются со сдвигом максимумов поглощения в пределах $20-30 \text{ см}^{-1}$, то в изученных высших полидиметилсилоксанах регистрируются по две и.к. полосы с постоянными положениями максимумов поглощения и, следовательно, постоянным сдвигом между ними ($\sim 70 \text{ см}^{-1}$). Расщепление согласуется с необходимостью учета межмолекулярного взаимодействия и конформационных преобразований, хотя роль первых нельзя преувеличивать. В спектрах циклоолигодиметилсилоксанов с $n = 4-7$ интенсивность двух компонентов значительно различается, тогда как в рассматриваемых соединениях оба компонента по интенсивности примерно одинаковы: величина A полосы $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ на каждую связь $\text{Si}-\text{O}$ составляет 1000, полосы $\sim 1020 \text{ см}^{-1} - 1100$. В спектрах к.р.с. колебания $\nu_{as}[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ нами не наблюдались, что соответствует переходам между колебательными уровнями без изменения тензора поляризуемости.

К симметричным колебаниям $\nu_s[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ принадлежат интенсивные поляризованные линии к.р.с. $\sim 490 \text{ см}^{-1}$. Их стандартные интенсивности (S) линейно возрастают с увеличением числа связей $\text{Si}-\text{O}$ в молекуле. Средняя величина $S \cdot 100$, приходящаяся на каждую связь $\text{Si}-\text{O}$, равна 34 циклогексановым единицам (табл. 3). В и.к. спектрах в рассматриваемой области регистрируются две слабых полосы поглощения 503 и 515 см^{-1} . Причина расщепления полос связана с межмолекулярными взаимодействиями. Кроме того, возможно появление полос, составных из колебаний мостика $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и деформационных колебаний остова. Такой, например, может являться очень слабая полоса 630 см^{-1} , наблюдаемая также в циклосилоксанах. Геометрическое среднее значение, полученное в соответствии с правилом сумм ⁽⁴⁾ из частот симметричных и несимметричных валентных колебаний силоксановой цепи, равно 828 см^{-1} , что соответствует небольшому сдвигу в длинноволновом направлении по сравнению с низшими полиметилсилоксанами типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁽⁵⁾, в спектрах которых средняя величина $\bar{\nu}[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ колеблется в пределах $830-845 \text{ см}^{-1}$ при $n = 1-6$. В соединениях с разветвленной силоксановой цепью геометрическое среднее значение $\bar{\nu}[\text{Si}-\text{O}(\text{Si})]$ находится в интервале $845-865 \text{ см}^{-1}$ ⁽⁶⁾. Полоса 707 см^{-1} проявляется также довольно интенсивно в спектрах к.р.с. и, несомненно, относится к симметричному валентному колебанию связи $\text{Si}-\text{C}$. Средняя интенсивность $S \cdot 100$ на одну

связь Si—C составляет 20 циклогексановых единиц. Более слабая размытая полоса 685 см^{-1} существенно связана также с маятниковыми колебаниями метильных групп. Антисимметричному колебанию $\nu_{as}(\text{Si} - \text{C})$ соответствует частота в интервале $785\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Вообще совокупность частот в интервале $660\text{--}870\text{ см}^{-1}$ в спектрах рассматриваемых линейных полидиметилсилоксанов характерна для группы $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$.

Низкие частоты 159 , 190 и 395 см^{-1} характерны для деформационных колебаний остова. Условия характеристичности и расчеты показывают, что линия 190 см^{-1} связана в первую очередь с симметричной деформацией углов C Si C.

Следует ожидать значительно более слабого проявления полос, соответствующих колебаниям связи O—H. В области существования валентных колебаний этой связи регистрируется весьма слабая относительно других полоса вблизи 3100 см^{-1} .

Исследованные соединения представляют собой вязкие прозрачные жидкости. Их физические свойства указаны в табл. 4.

Выражаем глубокую признательность А. В. Иогансену за любезное предоставление возможности производства измерений спектров к.р.с. в его лаборатории.

Саратовский педагогический институт
Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ф. Ковалев, Л. А. Озолин, М. Г. Воронков, ДАН, 181, 577 (1968).
² И. Ф. Ковалев, В. А. Арбузова и др., ДАН, 183, 544 (1968). ³ И. Ф. Ковалев, Л. А. Озолин и др., Сборн. Оптика и спектрография, 3, «Наука», 1967, стр. 301. ⁴ А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, 16, 813 (1964). ⁵ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952. ⁶ H. Kriegsmann, Zs. Elektrochem., 64, 541 (1960). ⁷ H. Kriegsmann, Zs. Elektrochem., 65, 336 (1961).