

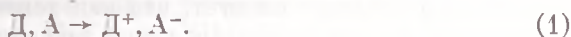
В. А. КУЗНЕЦОВ, А. Н. ЕГОРОВ, Д. В. МУСЛИН,
Н. С. ВАСИЛЕЙСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 3 V 1973)

Наличие атомов кремния в молекулах пространственно-затрудненных фенолов и их кремнийорганических эфиров придает этим соединениям свойства, отличающие их от углеродных аналогов (¹). Так, можно было ожидать, что из-за $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в фрагментах $Si-Aryl$ и $Si-O$ электронная плотность на ароматическом кольце и на атоме кислорода в кремнийорганических производных будет отличаться от таковой в углеродных аналогах. Представлялось интересным спектроскопическое исследование данного явления.

Целью работы было изучение комплексов с переносом заряда (к.п.з.) пространственно-затрудненных фенолов и их эфиров с тетрацианоэтиленом (ТЦЭ) методом электронной спектроскопии. Теоретические аспекты и спектроскопические свойства к.п.з. рассмотрены в ряде работ, например (²). При взаимодействии доноров D с акцепторами A образуются комплексы DA , которые поглощают свет в другой области, чем D и A в отдельности. При этом происходит переход электрона от D к A



В стабилизацию основного состояния (N) вносит вклад возбужденное состояние $[E]$. Волновые функции этих состояний

$$\psi_N = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+, A^-), \quad (2)$$

$$\psi_E = a^*\psi_4(D^+, A^-) - b^*\psi_0(D, A). \quad (3)$$

Разность энергий состояний N и E равна энергии кванта полосы, характеризующей перенос заряда ($h\nu_{пз}$) в электронном спектре. Показано, что

$$h\nu_{пз} = I_D - E_A + C_1 + \frac{C_2}{I_D - E_A + C_1}, \quad (4)$$

где I_D — потенциал ионизации донора; E_A — сродство к электрону акцептора; C_1 — константа, учитывающая электростатические взаимодействия в N - и E -состояниях; C_2 — константа, характеризующая энергию резонанса. Для неизменного акцептора (например, ТЦЭ), и полагая E_A , C_1 и $C_2 = \text{const}$, (4) переходит в линейное уравнение

$$h\nu_{пз} = mI_D + l, \quad (5)$$

где m и l — некоторые константы. В случае монозамещенных бензола были установлены линейные зависимости между I_D и σ^+ -константами Гаммета (³), а поэтому и между $\nu_{пз}$ и σ^+ (⁴). Это дает возможность изучения донорно-акцепторных свойств заместителей в бензольном кольце.

Значения частот переноса заряда ($\nu_{пз}$) в к.п.з. с ТЦЭ изученных соединений приведены в табл. 1. В экспериментальном спектре к.п.з. в соответствии с теоретическими данными (⁵, ⁶) наблюдаются две полосы переноса заряда — ν_I и ν_{II} . В бензоле высшая занятая молекулярная орбиталь e_{1g} дважды вырождена. Вырождение снимается при введении заместителей в кольцо. Потенциалы ионизации и энергии двух образующихся орбиталей ψ_a и ψ_b зависят от природы заместителей, их числа n и положения в кольце p (⁵). Разность энергии к.п.з. производных бензола и незамещенного бензола выражается соотношением

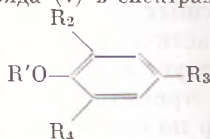
$$h\nu_{I, II} - h\nu_{бенз} = -n\gamma - p\varepsilon, \quad (6)$$

где γ и ε — параметры, характеризующие индуктивную и конъюгационную составляющие взаимодействия между заместителем и кольцом.

Полученные (табл. 1) и литературные данные (⁵, ⁶) показывают, что заместители больше влияют на положение полосы ν_{II} . Электронодонорные заместители повышают энергию молекулярной орбитали ψ_a , приближая ее к энергии незаполненной орбитали ТЦЭ. Полоса переноса заряда смещается в длинноволновую область спектра (значение $\nu_{пз}$ понижается). Электроноакцепторные заместители оказывают противоположное влияние. Уже переход от бензола к фенолу приводит к понижению $\nu_{пз}$ от 26 000 до 25 000

Таблица 1

Частоты переноса заряда (ν) в спектрах к.п.з. изученных соединений



№№ п.п.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\nu_I, \text{см}^{-1}$	$\nu_{II}, \text{см}^{-1}$
1	H	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	21050	17700
2	H	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	23550	17150
3	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	23300	17400
4	H	C(CH ₃) ₃	OC(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	23250	14700
5	H	C(CH ₃) ₃	OSi(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	22450	15600
6	H	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	23600	17550
7	H	C(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	H	23700	18500
8	H	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	23350	16600
9	H	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	23000	16950
10	H	Br	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	23400	17250
11	H	C(CH ₃) ₃	Br	C(CH ₃) ₃	22000	17550
12	H	Br	CH ₃	Br	23550	19700
13	H	J	CH ₃	J	23250	21300
14	H	Cl	Cl	Cl	23800	21750
15	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	23600	17850
16	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	23700	18200
17	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	H	24400	20600
18	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	23650	17700
19	Si(CH ₃) ₃	Br	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	23450	17400
20	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Br	C(CH ₃) ₃	23600	17850
21	Si(CH ₃) ₃	Br	CH ₃	Br	23600	20400
22	Si(CH ₃) ₃	Cl	Cl	Cl	25000	23600

(ν_I) и 20 600 см^{-1} (ν_{II}). Это связано с большими электронодонорными свойствами группы OH ($\sigma_p^+ = -0,92$) по сравнению с атомом водорода

$m=0$). При замене атомов водорода в ароматическом кольце фенола на более электронодонорные группы Alk или $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (табл. 1, соединения №№ 1—3, 6—9) или при введении в кольцо еще одной электронодонорной группы (№№ 4, 5) значения $\nu_{пз}$ уменьшаются. Замещение электронодо-

норных алкильных радикалов или атомов водорода электроноакцепторными атомами галогенов приводит к возрастанию значений $\nu_{\text{пз}}$ (№№ 10–14). Аналогичными закономерностями характеризуются к.п.з. кремнийорганических эфиров, соответствующих рассмотренным фенолам (№№ 15–22). Однако эти качественные соображения об изменении положения $\nu_{\text{пз}}$ при накоплении электронодонорных (или акцепторных) заместителей в кольце трудно использовать для изучения тонких деталей электронного влияния заместителей. Действительно, из уравнения (6) следует, что значения $\nu_{\text{пз}}$ зависят как от числа заместителей, так и от их положения в кольце. Поэтому для изучения $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия мы рассматривали результаты замены атома углерода (или водорода) на кремний только для таких пар соединений, в которых тип замещения сохраняется неизменным. При этом на положение $\nu_{\text{пз}}$ влияют лишь электронные эффекты заместителей. Рассмотрим изменение положения $\nu_{\text{пз}}$ при замене третичнобутильной группы на триметилсилильную. При переходе от соединения № 2 к 6 и 7, 3 к 6 и от № 8 к 9 значения $\nu_{\text{пз}}$ возрастают (отметим, что переход от № 15 к № 16 и 17 также сопровождается увеличением $\nu_{\text{пз}}$, но при этом изменяется тип замещения ароматического кольца). Таким образом, значения $\nu_{\text{пз}}$ указывают на то, что триметилсилильная группа является более электроноакцепторной по сравнению с третичнобутильной. Так как в отсутствие эффектов сопряжения атом углерода является более электроотрицательным по сравнению с кремнием (значения индуктивных констант σ^* групп $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ составляют $-0,3$ и $-0,9$ ⁽⁷⁾), рассматриваемые данные указывают на существование в производных кремния эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Этот эффект состоит в частичном переносе π -электронов кольца на $3d$ -орбитали кремния, т. е. действует в направлении, обратном $+I$ -эффекту групп $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$. В результате триметилсилильная группа приобретает электроноакцепторный характер по отношению к группе $(\text{CH}_3)_3\text{C}$. Однако по сравнению с типично электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце (бром, иод) группа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ остается электронодонором. На это указывают значительно большие $\nu_{\text{пз}}$ в №№ 12 и 13 по сравнению с № 9, а также в №№ 21 и 10 по сравнению с №№ 18 и 8. Полученные данные показывают, что триметилсилильная группа, связанная с ароматическим кольцом, является более электронодонорной не только по сравнению с атомами брома или иода, но и по отношению к атому водорода. Это следует, например, из меньшего значения ν_{H} в 8, чем в 3, и из меньшей величины ν_1 в 2,4,6-три-триметилсилилфеноле (23450 см^{-1}), чем в феноле (25000 см^{-1}).

Рассмотрим теперь, как изменяется положение $\nu_{\text{пз}}$ при замене атомов водорода или углерода фрагментов $\text{Aryl}-\text{O}-\text{H}$ или $\text{Aryl}-\text{O}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ на кремний. Сопоставление значений $\nu_{\text{пз}}$ в соединениях №№ 4 и 5, 1 и 15, 6 и 16, 7 и 17, 9 и №№ 18, 10 и 19, 11 и 20, 12 и 21, 14 и 22 указывает на то, что триметилсилильная группа фрагмента $\text{Aryl}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ является большим электроноакцептором, чем группа $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ или атом водорода. Выше было показано, что в соединениях типа $\text{Aryl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ триметилсилильная группа по сравнению с атомом водорода электронодонорная. Непостоянство электронного эффекта группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ связано с тем, что ее суммарный электронный эффект складывается из индуктивного эффекта и $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Индуктивный эффект этой группы имеет вполне определенную величину (константа $\sigma^* = -0,9$ ⁽⁷⁾). Эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия не сохраняется неизменным, а существенно зависит от природы заместителя X в фрагменте $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-X$. В том случае, когда X — атом кислорода, $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие значительно более сильное, чем при $X = \text{Aryl}$. (Ранее одним из нас было показано ⁽⁸⁾, что, как и в ряду производных бензола, количественной мерой способности заместителей к сопряжению типа $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия служат резонансные константы Гаммета σ_R этих заместителей.) Более сильное $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие в связи $\text{Si}-\text{O}$, чем в

связи Si—Aryl, приводит к тому, что триметилсилильная группа, входящая в состав соединений типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Aryl}$, является большим электроноакцептором по сравнению с этой же группой в соединениях типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si—Aryl}$.

Спектры получены на спектрофотометре «Perkin—Elmer 402» в области 300—850 мμ. Для получения спектров смешивались в объемном отношении 1:1 раствор изучаемого вещества в CH_2Cl_2 (~0,5 мол/л) и раствор ТЦЭ в CH_2Cl_2 (~0,05 мол/л). Толщина поглощающего слоя составляла 1 см.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
20 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Муслин, Кандидатская диссертация, Горький, 1972. ² C. N. R. Rao, S. N. Bhat, P. C. Dwivedi, *Applied Spectroscopy Reviews*, **5**, 1 (1971). ³ Э. Стрейтвизер, В кн. *Современные проблемы физической органической химии*, М., 1967, стр. 9. ⁴ Т. Г. Трейло, Г. Дж. Бервин и др., *Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева*, **17**, 392 (1972). ⁵ E. M. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3611 (1964). ⁶ H. Bock, H. Alt, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1569 (1970). ⁷ А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1863. ⁸ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, *ДАН*, **193**, 590 (1970).