

А. Н. ЕГОРЧКИН, С. Я. ХОРШЕВ, Н. С. ОСТАШЕВА, Ж. САТЖЕ,
П. РИВЬЕР, Ж. БАРРО, М. МАСОЛЬ

**ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ СВЯЗИ
Ge—H В И.-К. СПЕКТРАХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ РЯДА R₃GeH ОТ ИНДУКТИВНОГО ЭФФЕКТА
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 11 XI 1973)

При систематическом изучении частоты и интенсивности валентного колебания связи Si—H в и.-к. спектрах производных силана была установлена существенная роль различных эффектов сопряжения в основном электронном состоянии кремнийорганических соединений. Так, изучены эффекты $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия атома кремния с одним (1), двумя и тремя (2, 3) заместителями; рассмотрена природа эффекта $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия (1, 3, 4); исследованы эффекты σ, σ -, σ, π - и σ, p -сопряжений в кремнийорганических соединениях (3-5). Представлялось весьма важным сопоставление полученных при этих исследованиях закономерностей с подобными закономерностями для соединений германия. Германий является ближайшим аналогом кремния в IVB группе периодической системы. Поэтому химические связи в кремнийорганических и германийорганических соединениях во многих отношениях подобны. Наряду с этим имеются и черты различия, что связано, например, с большей поляризуемостью атома германия и меньшей, чем у кремния, способностью его d -орбиталей к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию (6, 7).

Одной из наиболее важных проблем является сопоставление относительной способности атомов кремния и германия к $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействию. Ранее были сформулированы условия, выполнение которых позволяет корректно изучать эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия спектроскопическими методами (7). Этими условиями являются: 1) учет полярности химической связи под влиянием индуктивного эффекта и других, кроме $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия, эффектов сопряжения; 2) наличие рядов соединений, в которых спектроскопические параметры а) зависят только от электронных эффектов заместителей, б) достаточно чувствительны к действию этих эффектов.

По нашему мнению, наиболее удобными объектами для спектроскопического исследования характера химической связи в соединениях германия являются производные типа R₃GeH. Во-первых, соответствующие производные кремния уже изучены. Во-вторых, есть основание полагать, что валентное колебание связи Ge—H столь же высоко характеристично по форме, как и колебание Si—H (8), хотя соответствующие теоретические расчеты, имеющиеся для кремнийорганических соединений (8), для производных германия отсутствуют.

Большой экспериментальный материал (9) показывает, что атомы кремния, германия и олова служат своеобразным «барьером» для кинематических взаимодействий присоединенных к ним атомов или радикалов. По аналогии с соединениями кремния, а также на основании экспериментальных данных (9-14), по-видимому, можно считать, что валентное колебание связи Ge—H осуществляется почти исключительно с изменением координаты Ge—H. Масса заместителей R на колебание Ge—H в соединениях типа R₃GeH не влияет, а механические взаимодействия связи Ge—H с колеба-

ниями заместителей R отсутствуют. Поэтому причиной изменения частоты $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ являются электронные эффекты заместителей.

По данным работ (⁹⁻¹⁴), для соединений R_3GeH значение $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ возрастает при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей R. Если электроноакцепторные свойства R охарактеризовать, например, индуктивными константами Тафта σ^* , то корреляция между $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ и $\Sigma\sigma^*$ трех заместителей (^{9, 11}) оказывается, как и в случае производных силана (¹⁵), лишь приближенной. Более того, физический смысл подобных корреляций неясен. Это связано с тем, что при данных корреляциях рассматривается $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ для любых соединений типа R_3GeH (в том числе и для таких, которые имеют заместители R типа OAlk, Hal). Последние заместители кроме индуктивного влияния обладают также мезомерным эффектом ($d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие в связях $\text{Ge}-\text{R}$). Поэтому электронные эффекты таких заместителей нельзя описать только лишь их индуктивными константами σ^* .

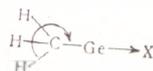
Т а б л и ц а 1

Частоты валентных колебаний связи $\text{Ge}-\text{H}$ в и.-к. спектрах трехзамещенных германов

Соединение	$\nu(\text{Ge}-\text{H}),$ см ⁻¹	$\Sigma\sigma^*$	Источник
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{GeH}$	1998	-0,57	(17)
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{GeH}$	2008	-0,486	(13)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$	2008	-0,375	(13)
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeH}$	2008	-0,345	(11)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$	2008	-0,3	(14)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{GeH}$	2018	-0,1	Наши данные
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{GeH}$	2012	-0,07	(18)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{GeH}$	2014	-0,05	(19)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{GeH}$	2014	-0,035	(11)
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{GeH}$	2014	-0,03	(19)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{GeH}$	2014	+0,015	Наши данные
$(n\text{-C}_7\text{H}_{15})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{GeH}$	2015	+0,268	(11)
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{GeH}$	2015	+0,3	(11)
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Br})\text{GeH}$	2040	+1,00	Наши данные
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{GeH}$	2040	+1,05	» »
$(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{GeH}$	2060	+1,94	» »

В рамках корреляционного анализа представляется возможным провести строгое разделение влияния на $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ в отдельности индуктивного и мезомерного эффектов. Эта задача может быть решена лишь при изучении спектров серии соединений. Серия должна быть подобрана таким образом, чтобы имелась возможность разделения суммарного электронного влияния заместителей на отдельные вклады — индуктивный и мезомерный. При таком подходе к решению задачи необходим подбор соединений R_3GeH , заместители R в которых обладают только индуктивным эффектом и совершенно лишены способности к сопряжению. Поэтому нами специально синтезированы соединения типа $(\text{CH}_3)_2\text{XGeH}$, где $\text{X}=\text{CH}_2\text{Cl, CH}_2\text{Br, CHCl}_2$. Атомы германия и галогена в таких соединениях разделены атомом углерода. Поэтому обычный эффект $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия в данных соединениях отсутствует. Наличие в молекуле метильных групп может приво-

дить к принципиальной возможности σ, σ -сопряжения



Однако, как и для производных кремния (¹⁶), в отсутствие $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия влияние σ, σ -сопряжения на $\nu(\text{Ge}-\text{H})$, по-видимому, довольно мало. Соединения, в которых заместители обладают лишь индуктивным эффектом, приведены в табл. 1. Обработка по методу наименьших квадра-

тов показывает, что значения $\nu(\text{Ge-H})$ и суммы индуктивных констант σ^* трех заместителей $\Sigma\sigma^*$ в этих соединениях связаны линейной зависимостью

$$\nu = 23 \Sigma\sigma^* + 2015 \quad (r=0,978). \quad (1)$$

В общем случае линейная зависимость должна иметь место не между ν и $\Sigma\sigma^*$, а между силовой постоянной связи (K) и $\Sigma\sigma^*$ (20). Но для соединений R_3SiH ранее показано (20), что квадратное уравнение $K = 4\pi^2 C^2 \mu \nu^2 = \text{const.}$ ν^2 при малых изменениях K и ν можно заменить уравнением прямой. Поэтому для частных случаев соединений R_3SiH и R_3GeH линейная зависимость между K и ν приводит также к линейному соотношению между ν и $\Sigma\sigma^*$. Если заместители R в соединениях R_3SiH не образуют $d_\pi - p_\pi$ -связей с атомом кремния, то между $\nu(\text{Si-H})$ и $\Sigma\sigma^*$ трех заместителей наблюдается линейная зависимость

$$\nu = 23,1 \Sigma\sigma^* + 2112. \quad (2)$$

Сравнение (1) и (2) указывает на очень близкую способность к проводимости индуктивного эффекта атомами кремния и германия, когда они не включены в $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие. Существование зависимости (1) дает возможность строгой оценки влияния $-I$ -эффекта на $\nu(\text{Ge-H})$ для соединений с любыми заместителями. Это позволяет определить влияние на $\nu(\text{Ge-H})$ эффектов сопряжения, что мы предполагаем выполнить в специальной работе.

И.-к. спектры получены на спектрофотометре UR-20 с использованием растворов в гептане. Синтез соединений осуществлен по методикам, описанным в работах (21-23).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Университет г. Тулузы
Франция

Поступило
11 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, т. 193, 590 (1970). ² А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, т. 196, 345 (1971). ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1228. ⁴ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, т. 199, 352 (1971). ⁵ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1279. ⁶ E. A. V. Ebsworth, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, The Bond to Carbon, v. 1, N. Y., 1968. ⁷ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Усп. хим., т. 41, 828 (1972). ⁸ И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроскопия, т. 10, 707 (1961). ⁹ Ю. П. Егоров, В. П. Морозов, А. Ф. Коваленко, Укр. хим. журн., т. 31, 123 (1965). ¹⁰ В. А. Пономаренко, Г. Я. Зуева, Н. С. Андреев, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1961, 1758. ¹¹ R. Mathis, J. Satgé, F. Mathis, Spectrochim. acta, v. 18, 1463 (1962). ¹² R. Mathis, M. Barthelat, F. Mathis, Spectrochim. acta, v. 26A, 1993 (1970). ¹³ R. Mathis, M. Barthelat, F. Mathis, Spectrochim. acta, v. 26A, 2001 (1970). ¹⁴ R. Mathis, M. Constant et al., Spectrochim. acta, v. 20, 515 (1964). ¹⁵ H. W. Thomson, Spectrochim. acta, v. 16, 238 (1960). ¹⁶ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ДАН, т. 210, 1094 (1973). ¹⁷ A. Carrick, F. Glockling, J. Chem. Soc. A, 1966, 623. ¹⁸ R. Mathis-Noel, F. Mathis, J. Satgé, Bull. Soc. chim. France, 1961, 676. ¹⁹ Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ЖОХ, т. 34, 3453 (1964). ²⁰ А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 776. ²¹ В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, ЖОХ, т. 39, 397 (1969). ²² В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, 199. ²³ V. G. Schott, H. Werner, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 8, 331, 51 (1964).