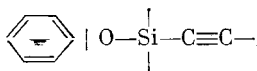


Н. И. ШЕРГИНА, Ю. Л. ФРОЛОВ, Л. В. ШЕРСТЯННИКОВА, О. Г. ЯРОШ,  
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИМЕТИЛАРОКСИ-  
И ДИМЕТИЛ-(ЭТИНИЛ)-АРОКСИСИЛАНОВ  
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
В ИХ МОЛЕКУЛАХ**

Исследование основности и колебательных спектров метилфеноксисиланов  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$  и диметил-(этинил)-ароксисиланов  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SiOC}_6\text{H}_4$  привело к заключению, что атом кислорода в этих соединениях вступает как в  $n-\pi$ -сопряжение с фенильной группой, так и в  $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие с атомом кремния. Использование корреляционного анализа позволило раздельно оценить участие неподеленных электронов атома кислорода в каждом из этих взаимодействий. Анализ у.-ф. и и.-к. спектров, а также значений дипольных моментов азозамещенных феноксисиланов и результатов квантовомеханических расчетов привел к аналогичным заключениям (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Рассчитанные методом ППП (с включением  $3d$ -а.о.) электронные переходы оказались в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми. В приближении ППП (<sup>3</sup>) выполнен также расчет электронных спектров поглощения триметилароксисиланов. В базис а.о. при этом включалась модельная вакантная орбиталь, центрированная на атоме кремния, и  $n_y$ -орбиталь второй неподеленной пары электронов атома кислорода. Авторами сделан вывод, что при интерпретации электронных спектров поглощения триметилароксисиланов и 1-ароксисилантанов необходимо учитывать донорно-акцепторное взаимодействие группы  $\text{SiX}_3$  с обеими неподеленными парами кислорода. По нашему мнению, многие факты действительно свидетельствуют о преобладании акцепторного действия кремния. К такому же выводу на основании квантовомеханических расчетов пришли и другие исследователи (<sup>4</sup>).

Предлагаемая работа посвящена изучению участия атома кремния в системе сопряжения, включающей фенильную группу, атом кислорода и тройную связь



С этой целью получены спектры поглощения диметил-(этинил)-ароксисиланов, имеющих различные заместители в бензольном кольце. Регистрация спектров выполнена на спектрофотометре Pye Unicam — SP 8000 в области 197—500 нм. Растворителем служил циклогексан. Полученные спектры сопоставлены со спектрами аналогичных по строению метилароксисиланов и арилметиловых эфиров. Анализ полученных данных проводился путем расчета энергий электронных переходов и  $\pi$ -электронной заселенности методом Паризера — Парра — Попла. При этом использовалась описанная нами ранее методика (<sup>3</sup>). Привятые значения межатомных расстояний и резонансных интегралов приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены полученные нами и литературные данные по спектрам поглощения изученных соединений. В спектрах исследованных соединений  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$  сравнительно с  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OR}_3$  наблюдается гипсохромное смещение первой (275 нм) и второй (215 нм) полос поглоще-

Таблица 1

Значения межатомных расстояний ( $r$ ) и резонансных интегралов ( $\beta$ )

	C≡C	(C-C) <sub>ar</sub>	Si-C	Si-O	C <sub>ar</sub> -O	C <sub>ar</sub> -N	N-O
$r$ , Å	1,201	1,396	1,78	1,65	1,37	1,43	1,27
$\beta$ , эв	-4,30	-2,39	-1,00	-1,36	-2,10	-2,45	-2,80

Таблица 2

У.-ф. спектры поглощения  $n$ -XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OY

X	Y	Растворитель	Полоса I			Полоса II		Источник
			$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$f$	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	272,5	2,04	0,023	221	7,50	(6)
H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	267	1,139	0,017	210	7,69	
H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	»	269	1,06	0,014	211	12,77	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	277,5	2,100	—	—	—	(1)
CH <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	274	1,39	—	—	—	(1)
CH <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	273	1,35	0,019	220,5	8,03	—
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	То же	291	3,20	—	226	9,70	(3)
CH <sub>3</sub> O	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	»	286,5	0,271	0,040	224	5,2	—
Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	281,3	1,85	—	226	9,70	(1)
Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	277	1,18	—	—	—	(1)
Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	278	1,46	0,019	224,5	13,7	—
Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	281,2	1,50	—	227	11,70	(1)
Br	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	277	1,21	—	—	—	(1)
Br	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	278	1,14	0,015	224,5	11,67	—
F	CH <sub>3</sub>	То же	279	3,20	—	217,0	5,40	(7)
F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	275	1,63	—	—	—	(1)
F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	274,8	1,59	0,022	208	4,48	—
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	305	13,00	—	—	—	(1)
NO <sub>2</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	314	10,7	—	—	—	(1)
NO <sub>2</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	287	9,54	0,26	207	25,7	—

ния, а также уменьшение экстинкции в максимуме и силы осциллятора первой полосы. Подобные же изменения по сравнению с XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OR наблюдались в спектрах триметилароксисиланов и 1-ароксисилатранов (3). Изменение спектральных характеристик в области 270 нм объяснены увеличением дефицита электронной плотности на атоме кислорода в результате его донорно-акцепторного взаимодействия с группой SiX<sub>3</sub>. Наличие этинильной группы у атома кремния приводит к дополнительному понижению силы осциллятора первой полосы (HC≡C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> в табл. 2).

Вторая полоса поглощения в спектрах изученных соединений также имеет гипсохромное смещение сравнительно с метиларилловыми эфирами, которое, согласно (3), можно объяснить участием во взаимодействии с атомом кремния обеих неподеленных пар электронов атома кислорода.

В табл. 3 сопоставлены у.-ф. спектры изученных соединений и соответствующих виниловых эфиров замещенных фенолов (7). В спектрах последних наблюдается пониженное сравнительно с метилфениловыми эфирами значение экстинкции и силы осциллятора длинноволновой полосы поглощения. Параметры этой полосы для изученных кремнийорганических молекул очень близки к найденным для виниларилловых эфиров. Можно допустить, что причина изменения в обоих случаях одинакова и заключается в снижении донорных возможностей атома кислорода в том случае, если наряду с арильной группой он связан с атомом кремния или с двойной связью.

Предлагаемая интерпретация подтверждается результатами квантово-химических расчетов моделей изученных соединений (табл. 4). Электрон-

Таблица 3

У.-ф. спектры поглощения пара-замещенных  
винилариловых эфиров и диметил-(этинил)-  
ароксисилавов  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OY}$

X	Y	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	f
CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	273	1270	0,018
CH <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	277	1350	0,019
CH <sub>3</sub> O	CH=CH <sub>2</sub>	286	2520	0,038
CH <sub>3</sub> O	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	286,5	2710	0,040
H	CH=CH <sub>2</sub>	276	1820	0,027
H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	275	1590	0,022
Cl	CH=CH <sub>2</sub>	280	1235	0,019
Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	278	1460	0,019
Br	CH=CH <sub>2</sub>	280	1110	0,018
Br	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	278	1140	0,015
NO <sub>2</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	292	13375	0,32
NO <sub>2</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	287	9540	0,26

Таблица 4

Данные расчета у.-ф. спектров  $\pi$ -электронных систем  
молекул ряда  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$

$\pi$ -Система	Полоса I			Полоса II	
	$\lambda_{\text{эксп}}$ , нм	$\lambda_{\text{расч}}$ , нм	f	$\lambda_{\text{эксп}}$ , нм	$\lambda_{\text{расч}}$ , нм
—Si—C≡C—	—	—	—	200	190
O—Si—C≡C—	—	—	—	—	210
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—Si—	267	260	0,017	215	210
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—Si—C≡C—	269	260	0,014	211	210
—O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—Si—C≡C—	286,5	270	—	224	221
O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—SiC≡C—	287	258	—	219	218
O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—	291	273	—	—	201

ные переходы в их молекулах аналогичны рассчитанным для модели  $\pi$ -электронной системы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—O. Возмущение, вызываемое а.о. атома кремния и тройной связью, при учете обеих неподеленных пар электронов кислородного атома изменяет результаты расчета, достаточно хорошо отражая экспериментальные данные. Полученные результаты, в сочетании с отмеченной нами ранее пониженной основностью силоксанового кислорода, можно, таким образом, достаточно последовательно объяснить тем, что фенольная и этинильная группы в группировке C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—O—Si—C≡C— включены в общую систему сопряжения.

Сопоставление зарядов на  $p_y$ - и  $p_z$ -а.о. кислорода (рис. 1) для ряда рассчитанных моделей  $\pi$ -электронных систем X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSi—C≡C показывает, что их величина определяется природой заместителя как у атома кремния, так и в бензольном кольце. Наличие тройной связи увеличивает заряд на атоме кремния и уменьшает полный заряд на  $p_y$ - и  $p_z$ -а.о. кислорода. При этом, как отмечалось выше, уменьшается сила осциллятора длинноволновой полосы поглощения и падает основность молекулы. Метоксигруппа в пара-положении бензольного кольца, наоборот, увеличивает рассчитанный заряд на атоме кислорода, что согласуется с увеличением его основности ( $\nu_{\text{OH}}$  увеличивается от 152 см<sup>-1</sup> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡CH до 172 см<sup>-1</sup> в ОСН<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡CH). Заряд на  $\beta$ -углеродном атоме этинильной группы при этом имеет тенденцию к увеличению. Противоположные изменения в рассчитанных молекулярных диаграммах вызывает введение в пара-положение бензольного кольца нитрогруппы. В соединениях с X=NO<sub>2</sub>

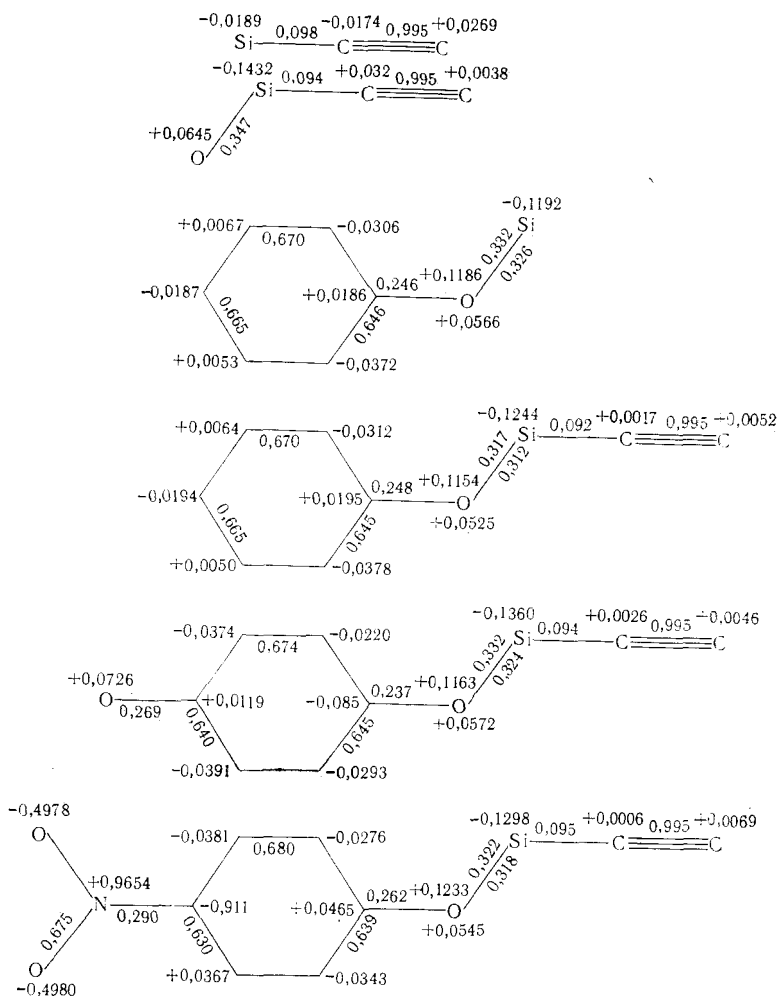


Рис. 1. Молекулярные диаграммы распределения  $\pi$ -зарядов изученных соединений

интенсивная полоса поглощения при 290—300 нм обусловлена переносом заряда между нитрогруппой и бензольным кольцом.

Таким образом, расчеты показывают, что экспериментальное проявление передачи влияния заместителей в ароматическом кольце через систему  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$  вполне вероятно. Однако это влияние должно быть заметно ослабленным. На основании данных п.-к. спектроскопии это отмечалось нами и ранее. Расчеты показывают, что незначительные величины наблюдаемых изменений в спектрах не являются следствием разрыва цепи сопряжения, а присущи самой изучаемой  $\pi$ -системе.

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
2 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Nagy, P. Hensel, J. Organomet. Chem., v. 24, 285 (1970). <sup>2</sup> J. Nagy, P. Hensel, J. Organomet. Chem., v. 32, 39 (1974). <sup>3</sup> М. Г. Воронков, Ю. Л. Фролов и др., ДАН, т. 213, 1315 (1973). <sup>4</sup> Е. Д. Лавриненко-Амецинская, В. В. Пеньковский, В. В. Стрелко, Теоретич. и эксп. хим., т. 10, 161 (1974). <sup>5</sup> J. C. Dearden, W. F. Forbes, Canad. J. Chem., v. 37, 1305 (1959). <sup>6</sup> J. C. Dearden, W. F. Forbes, Canad. J. Chem., v. 37, 1294 (1965). <sup>7</sup> Ю. Л. Фролов, Канд. дисс., Иркутск, 1965.