

Н. В. КОЗЛОВА, И. Ф. КОВАЛЕВ, Ю. И. ХУДОБИН,
Н. П. ХАРИТОНОВ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОКСИСИЛАНОВ

В настоящей работе продолжены исследования методом колебательной спектроскопии кремнийорганических соединений, содержащих заместители, способные к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию с атомом кремния^(1, 2). Изучены и.к. спектры и спектры к.р. тетрафеноксисилана и метилфеноксисиланов ряда $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$, где $n=1-4$, а также диэтилдифеноксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (табл. 1).

Согласно существующим представлениям⁽³⁾, величина $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия между атомом кремния и заместителем, содержащим неподеленную пару электронов или π -электронную систему, симбатно зависит от величины положительного заряда на атоме кремния. В молекулах $\text{RR}'\text{R}''\text{SiH}$ величина проявления $d_{\pi}-p_{\pi}$ -эффекта оценивалась на основе измерения сдвига $\Delta\nu$ частоты $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в и.к. спектрах⁽⁴⁾. Сравнение значений $\Delta\nu$ в спектрах алкокси-, фенокси- и ацетоксисиланов показывает, что наибольшим эффектом $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия с атомом кремния обладает алкоксигруппа. При замене алкоксигруппы феноксигруппой $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывание ослабляется ввиду конкуренции $p-\pi$ -взаимодействия между атомом кислорода и фенильным кольцом. Степень $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия с атомом кремния ацетоксигруппы еще более снижается за счет повышения роли $p-\pi$ -сопряжения⁽⁵⁾.

Таким образом, при переходе от алкокси- к феноксисиланам трудно ожидать повышения порядка связи $\text{Si}-\text{O}$, а, следовательно, и частоты $\nu(\text{Si}-\text{O})$. В связи с этим приведенное на основе измерения лишь и.к. спектров феноксисиланов отнесение частот в области $920-970 \text{ см}^{-1}$ к $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ ⁽⁶⁻⁸⁾ нам кажется неубедительным. Повышенная электроотрицательность атома кислорода в молекулах феноксисиланов⁽⁶⁾ обусловлена взаимодействием его неподеленной пары с π -электронной системой ароматического кольца и ведет лишь к увеличению положительного заряда на атоме кремния. Это способствует усилению $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия его с другими феноксигруппами по мере их накопления в молекуле. Кроме того, в соответствии с правилами отбора симметричное валентное колебание $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ не может давать в и.к. спектре интенсивную полосу.

В спектрах исследованных нами ранее алкоксисиланов⁽¹⁾ колебание $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ наблюдалось в области $640-604 \text{ см}^{-1}$ (колебание остова молекулы $\text{O}_n\text{SiC}_{4-n}$ как целого). В спектрах ацетоксисиланов⁽²⁾ к $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ отнесена сильная и поляризованная линия к.р. 590 см^{-1} (табл. 2). В спектре к.р. тетрафеноксисилана к полностью симметричному валентному колебанию $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ с полным основанием можно отнести среднюю по интенсивности, сильно поляризованную линию к.р. 680 см^{-1} . В ряду $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$ по мере замещения феноксигрупп метильными частота этой поляризованной линии к.р. понижается. В спектрах к.р. метилфеноксисиланов с $n=2$ и 3 не наблюдается в рассматриваемой области другой поляризованной интенсивной линии, которую можно было бы отнести к $\nu_s(\text{Si}-\text{C})$. Поэтому надо полагать, что молекулы метилфеноксисиланов, подобно молекулам

Корреляция частот в колебательных спектрах тетрафенокси- и алкилфеноксисиланов

Si(OC ₆ H ₅) ₄			CH ₃ Si(OC ₆ H ₅) ₃			(CH ₃) ₂ Si(OC ₆ H ₅) ₂			(C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₆ H ₅) ₂			(CII ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅			Отнесение
и.-к.	к.р.	ρ	и.-к.	к.р.	ρ	и.-к.	к.р.	ρ	и.-к.	к.р.	ρ	и.-к.	к.р.	ρ	
610 о.о.сл.	615 сл.	0,8	610 о.сл.	615 ср.	0,8	610 о.сл.	615 ср.	0,7							$\nu_s(\text{Si}-\text{C})$ $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ $[\text{C}_6\text{H}_5] \times (\text{CC}), \rho(\text{CH})$ $\nu_n(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ $[\text{C}_6\text{H}_5] \times (\text{CC}), \rho(\text{CH})$
680 ср.	680 с.	0,06	660 о.сл.	665 с.	0,02	640 сл.	645 с.	0,09	610 сл.	612 с.	0,27	615 о.сл.	615 о.с.	0,13	
			685 ср.	690 о.о.сл.		690 ср.	690 о.сл.	0,6	690 ср.	690 о.сл.		690 ср.	690 сл.	0,8	
			720 о.сл.	725 о.о.сл.	dp	720 сл.	720 сл.	0,5	740 ср.	740 сл.	0,3				
750 ср.	750 о.сл.	dp	750 ср.	760 сл.	0,6	755 с.	760 сл.	0,8	760 с.	760 сл.	0,7	750 ср.	755 о.сл.	dp	
760 ср.	760 о.сл.	0,7	775 ср.	780 сл.	0,2							760 ср.			
			790 сл.			805 с.									
			830 о.сл.	830 о.о.сл.	dp	825 с.	830 сл.	0,6	820 сл.	825 сл.	dp	825 о.о.сл.	825 о.сл.	dp	
						830 с.						849 с.	845 сл.	0,5	
890 о.сл.	890 о.сл.		890 сл.	895 о.о.сл.		890 сл.	890 о.сл.	p	890 сл.			890 сл.	890 о.о.сл.		
915 о.сл.	925 ср.	0,1	925 ср.	930 ср.	0,1	920 о.с.	925 ср.	0,2	915 о.с.	916 ср.	0,2	915 о.с.	920 сл.	0,3	
970 с.	970 о.о.сл.		950 с.	950 о.сл.		930 о.с.			920 о.с.						
									955 ср.						
									965 ср.	970 сл.	0,5				
1005 ср.	1005 о.с.	0,1	1000 ср.	1005 о.с.	0,1	1000 ср.	1005 о.с.	0,1	1000 сл.	1005 о.с.	0,1	1000 сл.	1005 о.с.	0,1	$[\text{C}_6\text{H}_5] \times (\text{CCC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH})$ $\delta_s(\text{CII}_3)[\text{SI}]$ $\nu(\text{C}-\text{O})$ $[\text{C}_6\text{H}_5] \times (\text{CC}), \beta(\text{CCH})$
1020 ср.	1025 ср.	0,1	1020 сл.	1025 с.	0,1	1020 ср.	1025 с.	0,1	1020 сл.	1025 с.	0,1	1020 сл.	1025 с.	0,1	
1065 о.сл.	1075 о. сл.	dp	1065 сл.	1070 о.сл.	0,7	1065 сл.	1070 сл.	0,8	1065 сл.	1070 сл.	0,6	1065 сл.	1065 о.о.сл.	dp	
			1150 сл.	1150 сл.	0,6	1150 о.сл.	1150 сл.	0,8	1150 о.сл.	1155 сл.	dp	1150 о.о.сл.	1155 сл.	dp	
1160 сл.	1160 сл.	0,7	1160 сл.	1165 сл.	0,5	1160 ср.	1165 сл.	0,7	1160 сл.	1165 сл.	dp	1160 сл.	1165 сл.	0,6	
1225 с.	1225 о.о.сл.		1230 с.	1230 сл.		1230 с.	1230 сл.	0,3	1230 с.						
1240 о.с.	1240 о.о.сл.		1240 о.с.	1240 сл.		1240 о.с.			1240 с.	1240 сл.	0,1				
				1265 сл.	0,1	1260 с.	1255 ср.	0,1	1260 с.	1260 ср.	0,1	1250 о.с.	1250 сл.	0,2	
			1275 ср.	1280 сл.	0,1	1265 о.с.	1270 сл.	p				1260 с.	1260 сл.		
1280 о. сл.	1290 сл.	0,1	1280 ср.	1290 сл.	0,1	1280 сл.	1285 сл.	p	1275 сл.	1280 о.сл.					

алкоксисиланов, имеют единое полносимметричное валентное колебание остова $\nu_s(\text{O}_n\text{SiC}_{4-n})$. Изменение интенсивности линии этого колебания по мере накопления в молекуле феноксигрупп говорит о том, что свой вклад в него дают изменения как связей Si—O, так и связей Si—C. Кроме того, на интенсивности колебания сказывается изменение симметрии молекулы.

Частоты колебаний $\nu_s(\text{O}_n\text{SiC}_{4-n})$ в спектрах триметилфеноксисилана (615 см^{-1}) и триметилметоксисилана (604 см^{-1}) близки по величине. По-видимому, конкуренция p - π - и d_{π} - p_{π} -сопряжений в молекулах метилфеноксисиланов незначительна и порядок связи Si—O близок к полагаемому в молекулах метилалкоксисиланов.

По мере роста числа феноксигрупп (n) у атома кремния частота $\nu_s(\text{O}_n\text{SiC}_{4-n})$ в спектрах к.р. $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$ повышается до 680 см^{-1} при $n=4$. $-J$ -эффект феноксигруппы ($\sigma^*=2,38$) выше, чем алкоксигруппы ($\sigma^*=1,5$) (4), что приводит к значительному повышению положительного заряда на атоме кремния с ростом n и, следовательно, повышению способности его к d_{π} - p_{π} -взаимодействию.

В метилацетоксисиланах возможно понижение d_{π} - p_{π} -эффекта между атомами кремния и кислорода из-за конкуренции с p - π -сопряжением. Это проявляется, например, в понижении частоты 590 см^{-1} колебания $\nu_s(\text{Si—O})$ в спектре триметилацетоксисилана по сравнению с 604 см^{-1} в спектре триметилалкоксисиланов. Постоянство положения $\nu_s(\text{Si—O})$ при накоплении ацетоксигрупп у атома кремния говорит о наличии конкуренции между ацетоксигруппами.

Отнесению сильной, поляризованной в спектрах к.р. и интенсивной в л.к. спектрах линии $920\text{—}930 \text{ см}^{-1}$ к $\nu_s(\text{Si—O})$ (6-8) противоречит ход изменения ее интенсивности по мере увеличения числа n феноксигрупп (табл. 3). При изменении порядка симметрии от T_d ($n=4$) к C_{2v} и C_{3v}

Таблица 3

Частоты и стандартные интенсивности S линий $\nu_s(\text{O}_n\text{SiC}_{4-n})$ и $\nu(\text{C—O—Si})$ [$\rho(\text{CH})$, $\%(\text{CC})$] (в см^{-1}) в спектрах к.р. алкилфеноксисиланов

Соединение	$\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$	$S\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$	$\nu_s(\text{C—O—Si})$	$S\nu_s(\text{C—O—Si})$	$S\nu_s(\text{C—O—Si})^n$	$\nu_a(\text{C—O—Si})$
$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$	680	1,4835	922	3,2909	0,8227	970
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	665	1,5765	931	1,7622	0,5874	950
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	645	1,0385	928	0,8593	0,4296	930
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$	616	1,4156	919	0,1576	0,1576	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	612	0,8600	916	0,7290	0,3645	925

n — количество феноксигрупп в молекуле.

($n=2$ и 3 , соответственно) надо ожидать изменения интенсивности симметричного валентного колебания $\nu_s(\text{Si—O})$ в спектре к.р. примерно в 2 раза. В спектрах же метилфеноксисиланов стандартная интенсивность S линии $920\text{—}930 \text{ см}^{-1}$ изменяется в 30 раз, что можно объяснить суммированием интенсивностей колебаний одноатомных связей. Причем, увеличение числа n одноатомных групп приводит к увеличению вклада каждой группы в стандартную интенсивность S линии к.р., видимо, за счет изменения тензора поляризуемости молекулы при изменении ее симметрии.

Мы считаем, что линии в области $920\text{—}970 \text{ см}^{-1}$ в спектрах метилфено-

Таблица 2
Сопоставление частот валентных колебаний $\nu_s(\text{O}_n\text{SiC}_{4-n})$ в спектрах $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$

R	n	$\nu_s(\text{Si—O})$ см^{-1}	R	n	$\nu_s(\text{Si—O})$ см^{-1}
CH_3	1	604	C_6H_5	3	665
CH_3	2	620	C_6H_5	4	680
CH_3	3	627	COCH_3	1	590
CH_3	4	642	COCH_3	2	590
C_6H_5	1	615	COCH_3	3	590
C_6H_5	2	645	COCH_3	4	590

кисиланов относятся к неплоским колебаниям связей С—Н и С—С в фенильном кольце и в значительной степени к скелетным колебаниям $\nu(\text{C—O—Si})$. Полосы в низкочастотной области спектра принадлежат различным деформационным колебаниям функциональных групп относительно остова молекулы и колебаниям самого остова.

В область $800\text{--}845\text{ см}^{-1}$ попадают маятниковые колебания метильных групп, связанных с атомом кремния. В области $700\text{--}760\text{ см}^{-1}$ находятся полосы неплоских колебаний $\rho(\text{CH})$ фенильного кольца и асимметричного валентного колебания $\nu_n(\text{O}_n\text{SiC}_{i-n})$. Полосы в области $1225\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ обусловлены в основном деформационными колебаниями $\delta(\text{CH}_3)$ у атома кремния и валентными колебаниями $\nu(\text{C—O})$.

И.-к. спектры растворов метилфеноксиланов в CCl_4 и CS_2 измерялись на спектрофотометре «Perkin Elmer» 621, спектры к.р. соединений в жидкой фазе (в случае $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ — растворов в бензоле и CCl_4) — с помощью лазерного спектрофотометра фирмы «Coderg». Стандартные интенсивности определялись по методике (⁹, ¹⁰). Степени деполаризации сильных линий $\nu_s(\text{SiO}_i\text{C}_{i-n})$ измерены по интегральным интенсивностям, остальных линий — по интенсивностям в максимуме.

Все исследованные соединения получены реакцией этерификации SiCl_4 , соответствующих метилхлорсиланов и диэтилхлорсилана фенолом. Их константы соответствовали литературным данным (¹¹).

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1974

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Козлова, В. П. Базов и др., Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1971, 604.
² Н. В. Козлова, И. Ф. Ковалев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1502 ³ Н. Н. Jaffe, J. Phys. Chem., v. 58, 185 (1954). ⁴ А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 544. ⁵ К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973. ⁶ I. Földesi, F. Török, Acta chim. Acad. Sci. Hung., v. 53, 1 (1967).
⁷ G. Wilson, A. Smith, F. Ferris, J. Org. Chem., v. 24, 1717 (1959). ⁸ H. Kelling, P. Schneider, G. Schott, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 398, 301 (1973). ⁹ Ю. И. Наберукин, Оптика и спектроскопия, т. 13, 498 (1962). ¹⁰ М. М. Сущинский, Тр. Физ. инст. АН СССР им. Лебедева, т. 12, 54 (1960). ¹¹ V. Bazant, V. Chvalovský, J. Rathouský, Organosilicon Compounds, Prague, 1965.