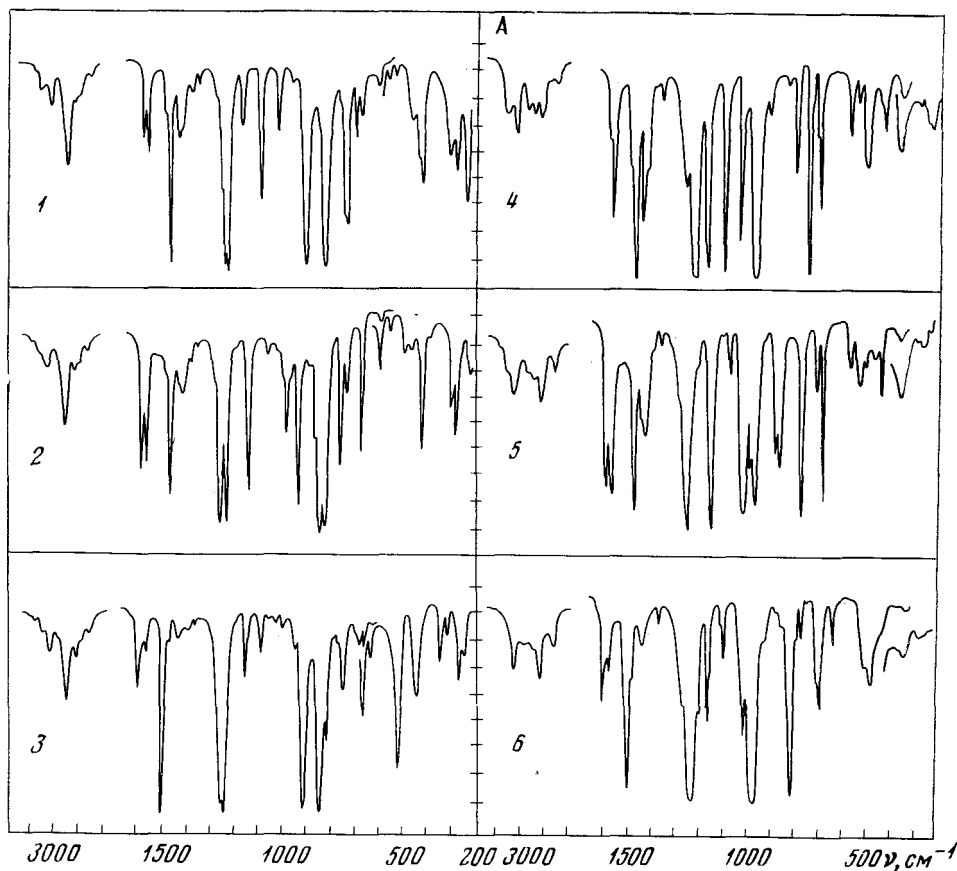


Н. В. КОЗЛОВА, И. Ф. КОВАЛЕВ, Ю. И. ХУДОБИН,  
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МЕТИЛКРЕЗОКСИСИЛАНОВ И ТЕТРАКРЕЗОКСИСИЛАНОВ

Продолжая исследование кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—O, методом колебательной спектроскопии (<sup>1-3</sup>), мы изучили поведение этой связи в молекулах метилкрезоксисиланов и тетракрезоксисиланов типа  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_n$ , где  $n=1-4$ , а группа  $\text{CH}_3$  находится в орто-, мета- и пара-положениях к связи C—OSi. Измерены частоты в колебательных спектрах и-к. поглощения и комбинационного рассеяния (к.р.), а также степени деполяризации всех линий и стандартные интенсивности (*S*) линий полносимметричных колебаний в спектрах к.р. Спектры и-к. поглощения и к.р. соединений с  $n=1$  и 4 приведены на рис. 1.

Как и в спектрах метилацетоксисиланов (<sup>2, 3</sup>), полоса валентного колебания  $\nu(\text{C—O})$  в спектрах всех метилкрезоксисиланов сдвинута в сторону более высоких частот по сравнению с соответствующими метилалкоксисиланами за счет резонансного взаимодействия неподеленной пары элек-



тронов атома кислорода с  $\pi$ -электронной системой ароматического кольца. В результате силовая постоянная  $K_{C-O}$  повышена и полоса  $\nu(C-O)$  лежит при  $1260\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах к.р. всех триметилкрезоксилианов ( $n=1$ ), кроме интенсивных линий, характерных для колебаний ароматических колец, имеется одна сильная поляризованная линия в области  $600-620\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к полностью симметричному валентному колебанию остова молекулы  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$ . Частота этого колебания в спектрах *o*- и *m*-крезокситриметилсиланов ( $617\text{ см}^{-1}$ ) почти не сдвинута относительно ее положения в спектре триметилфеноксилана ( $616\text{ см}^{-1}$ ). Однако в спектре *p*-крезокситриметилсилана эта линия расположена ниже ( $603\text{ см}^{-1}$ ). Экспериментально наблюдаемое понижение  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в данном случае может происходить только за счет уменьшения силового коэффициента связи  $Si-O$  в результате понижения  $d_{\pi-p}$ -эффекта между атомами кремния и кислорода, поскольку в рассматриваемых молекулах часть  $Si(CH_3)_3$  остается без изменения. В связи с тем что в этом колебании принимает участие не только связь  $Si-O$ , — без решения колебательной задачи оценить силовую постоянную  $K_{Si-O}$  невозможно, но спектральные измерения дают представление о его изменении.

Согласно (<sup>4</sup>),  $d_{\pi-p}$ -эффект между атомом кремния и заместителем зависит от величины положительного заряда на атоме кремния. Введение в фенильное кольцо группы  $CH_3$  в *n*-положение к связи  $C-O$  вызывает отрицательный заряд на атоме углерода этой связи. Благодаря этому на атоме кремния снижается положительный заряд (по индуктивному механизму), что приводит к ослаблению его  $d_{\pi-p}$ -взаимодействия с атомом кислорода. Это и проявляется в понижении частоты  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$ . Возник-

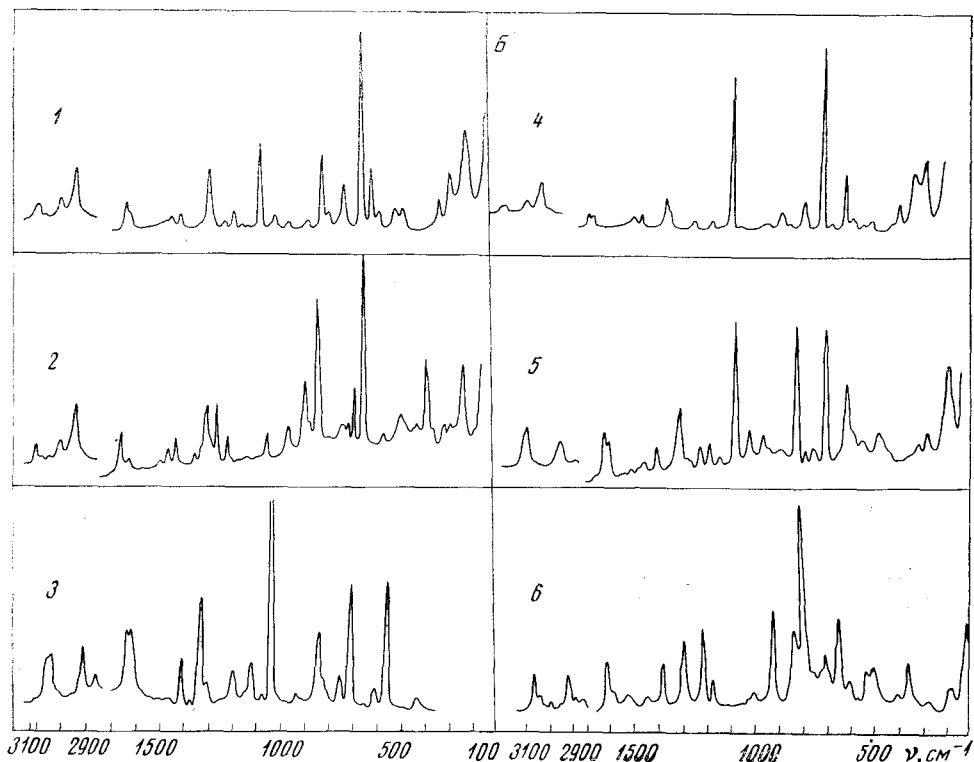


Рис. 1. И.-к. спектры (А) и спектры к.р. (Б) триметилкрезоксилианов и тетракрезоксилианов ( $C=3\%$ ,  $d=0,1$  и  $0,5$  мм). 1 —  $(CH_3)_3SiOC_6H_4CH_3-o$ , 2 —  $(CH_3)_3SiOC_6H_4 \cdot CH_3-m$ , 3 —  $(CH_3)_3SiOC_6H_4CH_3-n$ , 4 —  $Si(OC_6H_4CH_3-o)_4$ , 5 —  $Si(OC_6H_4CH_3-m)_4$ , 6 —  $Si(OC_6H_4CH_3-n)_4$ .

Таблица 1

Частоты ( $\nu$ ), степени деполяризации ( $\rho$ ) и интенсивности ( $S$ ) линии  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в спектрах к.р. метилкрезоксицианов и тетракрезоксицианов и соответствующих феноксипроизводных  $(CH_3)_{4-n}Si(OC_6H_4X)_n$

X	n	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\rho$	S	X	n	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\rho$	S
H	1	620	0,12	1,4156	3-CH <sub>3</sub>	1	617	0,05	1,1998
	2	645	0,08	1,0385		2	644	0,10	0,9894
	3	665	0,04	1,5765		3	662	0,05	1,3780
	4	680	0,04	1,4835		4	675	0,08	1,9247
2-CH <sub>3</sub>	1	617	0,06	1,2960	4-CH <sub>3</sub>	1	603	0,06	0,8271
	2	642	0,10	1,0400		2	611	0,11	0,4724
	3	658	0,06	1,3728		3	612	0,2	0,1890
	4	668	0,07	2,2551		4	617	0,3	0,05

повение отрицательного заряда на атоме углерода связи C—O отражается в понижении значения индуктивной константы Тафта  $\sigma^*$  фенильного кольца ( $\sigma^*=0,600$ ) при замещении группой CH<sub>3</sub> в *n*-положении ( $\sigma^*=0,44$ )<sup>(5)</sup>. Незначительное понижение индуктивной константы заместителя CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> при замещении в *m*-положении ( $\sigma^*=0,53$ )<sup>(5)</sup> на силовой константе  $K_{Si-O}$  в молекуле *m*-крезоксицианотриметилсилана, очевидно, не сказывается. В молекуле *o*-крезоксицианотриметилсилана, судя по положению  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$ , индуктивное влияние группы *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> можно приравнять к незначительному индуктивному влиянию группы *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Хотя действие метильной группы в *o*- и *m*-положении на величину  $\sigma^*$  ароматического кольца, по-видимому, различно, но в случае *o*-замещенного известное значение имеют стерические эффекты, обусловленные близким расположением группы CH<sub>3</sub> к связи C—O. Видимо, они выравнивают действие метильных групп в *o*- и *m*-положении к связи C—O на ароматическое кольцо. К сожалению, эти эффекты трудно оценить ввиду их сложности.

По мере накопления крезоксигрупп в молекуле (табл. 1) частота полносимметричного валентного колебания  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в спектрах *o*- и *m*-крезоксицианов повышается, как и в спектрах феноксицианов. Это происходит из-за того, что суммарное значение  $d_{\pi-p}$ -взаимодействия атома кремния с заместителями увеличивается симбатно с величиной положительного заряда на атоме кремния, зависящей от величины индуктивного эффекта  $\sigma^*$  заместителя (для OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3-*n*</sub>  $\sigma^*=2,31$ )\*. В спектрах *n*-крезоксицианов по мере увеличения числа *n*-крезоксигрупп (*n*) частота  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$ , хотя и повышается, но гораздо медленнее, что связано с заметно меньшей величиной  $\sigma^*$  заместителя OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3-*n*</sub> ( $\sigma^*=2,22$ )\* по сравнению с его *m*-изомером.

Интенсивность полносимметричного колебания  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в спектрах к.р. триметилкрезоксицианов (табл. 1) меняется в результате изменения эллипсоида поляризуемости молекулы в основном за счет вклада связи Si—O при вариациях положения метильной группы в заместителе OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>. Поэтому понижение стандартной интенсивности ( $S$ ) линии  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в спектре триметил-*n*-крезоксицианов по сравнению с *m*- и *o*-изомерами говорит о повышенном разделении зарядов на атомах кремния и кислорода за счет ослабления  $d_{\pi-p}$ -связывания. В молекулах *o*- и *m*-крезоксицианотриметилсиланов  $d_{\pi-p}$ -взаимодействие снижает разделение зарядов и понижает дипольный момент связи Si—O, что ведет к повышению интенсивности ( $S$ ) колебаний  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  в спектрах к.р.

Изменение стандартной интенсивности ( $S$ )  $\nu_s(O_nSiC_{4-n})$  по мере замещения метильных групп ароксигруппами (табл. 1) аналогично для фенокси-, *o*- и *m*-крезоксицианов. Интенсивность этой линии в спектрах всех

\*  $\sigma_{OC_6H_4CH_3}^* \approx \sigma_{CH_3}^* + \sigma_{OC_6H_5}^*$

*n*-крезоксицианов оказывается более низкой, чем в спектрах других рассматриваемых метилкрезоксицианов.

В области 900—1000 см<sup>-1</sup> в спектрах всех метилкрезоксицианов и тетракрезоксицианов, как и в спектрах соответствующих феноксицианов, находится полоса  $\nu$ (C—O—Si), интенсивная и поляризованная в спектрах к.р. и интенсивная в спектрах и.-к.

### Экспериментальная часть

Метилкрезоксицианы и тетракрезоксицианы синтезированы реакцией соответствующих метилхлорсиланов и четыреххлористого кремния с *o*-, *m*- и *p*-крезолом и тщательно очищенной перегонкой в вакууме.

Спектры и.-к. поглощения измерены с помощью спектрофотометра «Perkin — Elmer 621» в виде растворов в CCl<sub>4</sub> и CS<sub>2</sub>. Спектры к.р. жидких соединений, а в случае Si(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3-*n*)<sub>4</sub>— раствора в бензоле и CCl<sub>4</sub> измерены на лазерном спектрофотометре фирмы «Coderg». Расчет стандартных интенсивностей (*S*) произведен по методике (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) (стандартом служила интенсивность  $\nu=802$  см<sup>-1</sup> в спектре к.р. циклогексана).</sub>

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
11 XII 1974

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Козлова, В. П. Базов и др., Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., № 5, 604 (1974).  
<sup>2</sup> Н. В. Козлова, И. Ф. Ковалев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1502. <sup>3</sup> Н. В. Козлова, И. Ф. Ковалев и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 12, в. 5, 102 (1974).  
<sup>4</sup> Н. Н. Jaffe, J. Phys. Chem., v. 58, 185 (1954). <sup>5</sup> Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966. <sup>6</sup> Ю. И. Наберулин, Оптика и спектроскопия, т. 13, 498 (1962). <sup>7</sup> М. М. Суцинский, Тр. ФИАН, т. 12, 54 (1960).