

УДК 543.42+546.287.547.539.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТЕТРАКИС-(ПЕНТАФТОРФЕНОКСИ)-СИЛАНА И МЕТИЛ-(ПЕНТАФТОРФЕНОКСИ)-СИЛАНОВ

Продолжая исследование кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—O, методом колебательной спектроскопии (¹⁻⁴), мы решили изучить влияние на характер силоксановой связи сильного электроотрицательного заместителя, связанного с атомом кислорода. С этой целью нами изучены колебательные спектры ранее неизвестных тетракис-(пентафторфенокси)-силана и метил-(пентафторфенокси)-силанов, отвечающих общей формуле $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_n$, где $n=1-4$. Спектры и.к. поглощения и комбинационного рассеяния исследованных соединений иллюстрируются рис. 1 и 2, соответственно.

В спектрах тетракис-(пентафторфенокси)-силана, кроме сильной и поляризованной линии 520 см^{-1} , относящейся к колебаниям $Q(\text{CC})$ и $\gamma(\text{CCC})$ полностью фторированного фенильного кольца, присутствует вторая сильная и поляризованная линия 585 см^{-1} , которую с полным основанием можно отнести к полносимметричному валентному колебанию $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ остова молекулы. В спектрах к.р. тетрафенокси-, тетра-*о*-крезокси- и тетра-*м*-крезоксисиланов этому колебанию соответствует частота $\sim 680\text{ см}^{-1}$ (⁴). Таким образом, частота колебания $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ при переходе от $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ к $\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4$ снижается почти на 100 см^{-1} . При замещении одной и двух (пентафторфенокси)-групп в $\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4$ метильными положение частоты полносимметричного колебания не изменяется. Однако в спектре триметил-(пентафторфенокси)-силана эта частота сдвинута на 40 см^{-1} в коротковолновую область (627 см^{-1}). В то же время частота этого колебания систематически понижается с увеличением числа метильных групп от 680 см^{-1} в спектрах тетраароксисиланов до 615 см^{-1} в спектрах триметилароксисиланов (табл. 1). Повышение частоты $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ на 11 см^{-1} в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{F}_5$ по сравнению с положением этого колебания в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$, наблюдающееся несмотря на значительное увеличение массы заместителя у атома кислорода, можно связать лишь с высокой электроотрицательностью группы C_6F_5 ($\sigma_{\text{C}_6\text{F}_5}^+ = 4,07$, $\sigma_{\text{C}_6\text{F}_5}^- = 0,60$) (⁵). Последняя индуцирует на атоме кремния в молекуле $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{F}_5$ большой положительный заряд, что повышает степень $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между атомами кремния и кислорода (по сравнению с $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$).

Резкое снижение частоты $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ в спектрах $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_n$ с $n=2-4$ (до 590 см^{-1}), по-видимому, свидетельствует, что в молекулах этих соединений, содержащих у атома кремния две и более группы OC_6F_5 , эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия рассеивается. Это, по-видимому, объясняется увеличением конкурирующего влияния внутримолекулярного взаимодействия высокоэлектроотрицательных (пентафторфенокси)-групп.

Такое же положение (590 см^{-1}) занимает частота полносимметричного колебания в спектрах к.р. тетраацетоксисилана и метилацетоксисиланов $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_n$, где $n=1-4$ (²). В этих молекулах практически отсутствует $d_\pi-p_\pi$ -связывание между атомами кремния и кислорода вслед-

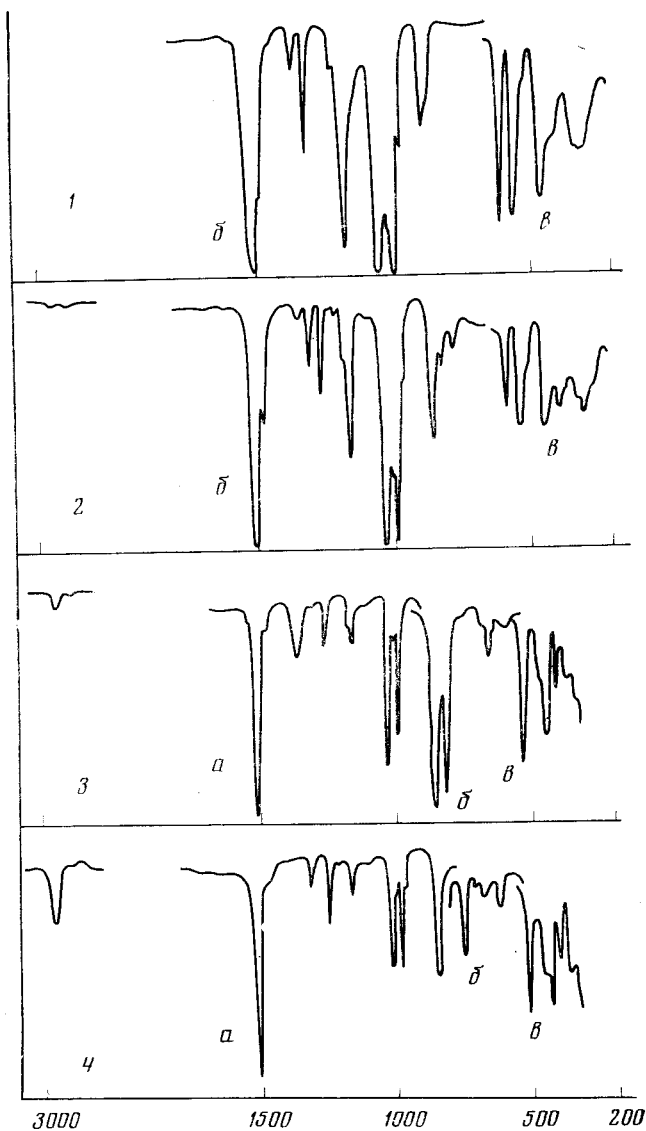


Рис. 1. И.-к. спектры тетракис-(пентафторфенокси)-силана и метил-(пентафторфенокси)-силанов ($C=3\%$ в CCl_4 и CS_2 , $d=0,02$ (а), $0,1$ (б) и $0,5$ (в) мм). Здесь и на рис 2: 1 – $Si(OC_6F_5)_4$; 2 – $CH_3Si(OC_6F_5)_3$; 3 – $(CH_3)_2Si(OC_6F_5)_2$; 4 – $(CH_3)_3SiOC_6F_5$

ствие взаимодействия неподеленной пары электронов силоксанового кислорода с карбонильной группой. Поскольку электроотрицательность группы $SiOC_6F_5$ ($\sigma^*=1,65$) (⁵) значительно ниже, чем группы C_6F_5 ($\sigma^*=4,07$), то в молекуле $(CH_3)_3SiOC_6F_5$ на атоме кремния не индуцируется настолько высокий положительный заряд, чтобы возникло $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие.

Интенсивность линий к.р. $\nu_s(SiO_nC_{4-n})$ в спектрах соединений ряда $(CH_3)_{4-n}Si(OC_6F_5)_n$, как и в спектрах ряда $(CH_3)_{4-n}Si(OC_6H_5)_n$ при переходе от $n=1$ к $n=2$ падает, а при дальнейшем увеличении n возрастает в результате изменения как эллипсоида поляризуемости молекулы при изменении ее симметрии, так и соотношения вкладов связей $Si-O$ и $Si-C$

(табл. 1). Однако величина интенсивности S линий к.р. $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ в спектрах всех изученных соединений ниже, чем в спектрах аналогичных феноксисиланов (табл. 1).

Асимметричные валентные колебания связи $\text{Si}-\text{O}$ $\nu_a(\text{Si}-\text{O})$ в спектрах всех изученных (пентафторфенокси)-силанов лежат в области $810-880 \text{ см}^{-1}$, т. е. выше, чем в спектрах соответствующих феноксисиланов ($700-760 \text{ см}^{-1}$).

Колебательные спектры молекул ряда $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_n$ так же, как и молекул ряда $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$, достаточно сложны из-за присутствия большого количества линий, характерных для колебаний фенильных колец. Так, в областях $370-520$, $970-1020$, 1220 , $1320-1650 \text{ см}^{-1}$ расположены частоты, неизменно присутствующие в спектрах всех исследованных соединений и относящиеся к колебаниям $\rho(\text{CF})$, $Q(\text{CF})$, $\beta(\text{CCF})$, $\gamma(\text{CCC})$, $Q(\text{CC})$ пентафторфенильной группы. Колебание $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах всех исследованных соединений сдвинуто в более низкочастотную область (до 1180 см^{-1}) по сравнению с его положением в спектрах соответствующих феноксисиланов (1250 см^{-1}).

Частоты, характеризующие колебания метильных групп, остаются такими же, как и в спектрах других метилорганоксисиланов $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{XSi}(\text{OR})_n$ ($n=1-3$, R -алкил-, арил-, ацил-, и т. д.).

Исследованные тетракис-(пентафторфенокси)-силан и метил-(пентафторфенокси)-силаны получены реакцией $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ ($n=1-4$) с пентафторфенолом и имели следующие константы:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{F}_5$ — т. кип. $166-168^\circ$ ($752,5 \text{ мм}$); $d_4^{20}=1,2965$; $n_D^{20}=1,4170$;
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ — т. кип. $119,5-121^\circ$ ($4,5 \text{ мм}$); $d_4^{20}=1,5374$; $n_D^{20}=1,4365$;

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ — т. кип. $184-188^\circ$ ($14,5 \text{ мм}$); $d_4^{20}=1,6854$; $n_D^{20}=1,4450$.

Для измерения спектров к.р. использовались жидкие метил-(пентафторфенокси)-силаны или растворы $\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4$ в CCl_4 и бензоле (раман-лазерный спектрофотометр фирмы Coderg PH-0). Расчеты стандартных

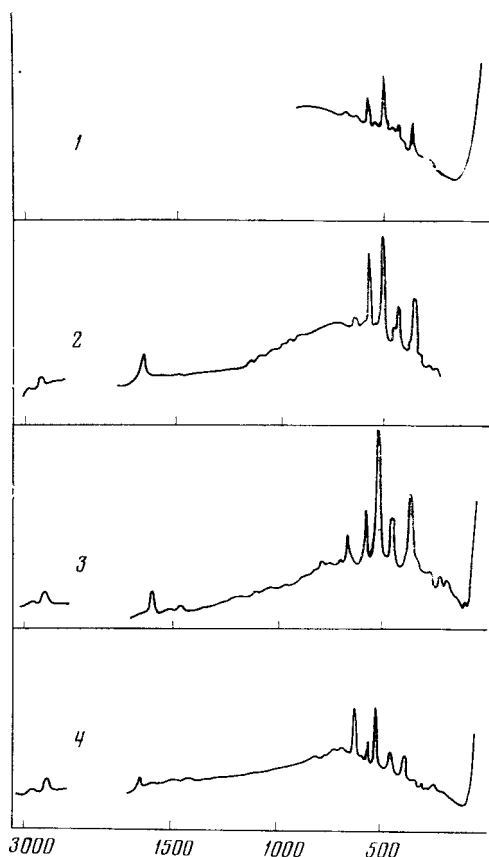


Рис. 2. Спектры к.р. тетракис (пентафторфенокси)-силана и метил-(пентафторфенокси)-силанов

Таблица 1

Частоты и интенсивности S линий $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ в спектрах к.р. $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$

R	n	$\nu, \text{см}^{-1}$	S	ρ	R	n	$\nu, \text{см}^{-1}$	S	ρ
C_6F_5	1	627	0,56	0,17	C_6H_5	1	616	1,42	0,12
	2	582	0,27	0,17		2	645	1,04	0,08
	3	585	1,25	0,3		3	665	1,58	0,04
	4	585	—	—		4	680	1,48	0,04

интенсивностей S линий к.р. $\nu_s(\text{SiO}_n\text{C}_{4-n})$ проводились согласно методике (6). Стандартом для изменения S служила линия циклогексана 802 см^{-1} . Для измерения спектров и.к. поглощения использовались растворы всех (пентафторфенокси)-силанов в CCl_4 и Cs_2 (спектрофотометр Perkin Elmer-621). Толщины кювет из KBr и CsJ составляют 0,1, 0,02 и 0,5 мм, соответственно.

В спектрах и.к. поглощения присутствуют полосы:

$\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4$ — 270 (о.сл.), 300 (о.сл.), 320 (о.сл.), 410 (сл.), 440 (сл.), 460 (сл.), 520 (о.сл.), 550 (сл.), 585 (сл.), 860 (о.сл.), 880 (о.сл.), 970 (сл.), 990 (с.), 1040 (с.), 1180 (ср.), 1220 (сл.), 1310 (сл.), 1360 (о.сл.), 1510 (о.с.).

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ — 320 (о.сл.), 340 (о.сл.), 370 (о.сл.), 410 (о.сл.), 450 (о.сл.), 525 (о.сл.), 540 (сл.), 590 (о.сл.), 780 (о.сл.), 840 (ср.), 850 (ср.), 970 (ср.), 990 (с.), 1030 (с.), 1160 (сл.), 1220 (сл.), 1260 (сл.), 1310 (сл.), 1360 (о.сл.), 1510 (о.с.).

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ — 370 (о.сл.), 410 (о.сл.), 440 (о.сл.), 470 (о.сл.), 520 (о.сл.), 530 (сл.), 580 (о.о.сл.), 660 (о.сл.), 810 (ср.), 850 (ср.), 990 (с.), 1020 (с.), 1160 (сл.), 1260 (ср.), 1310 (о.сл.), 1360 (о.сл.), 1510 (о.с.).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{F}_5$ — 370 (о.сл.), 410 (о.сл.), 440 (о.сл.), 470 (о.сл.), 520 (о.сл.), 690 (о.сл.), 750 (сл.), 850 (с.), 970 (сл.), 990 (с.), 1020 (с.), 1170 (сл.), 1220 (о.сл.), 1250 (ср.), 1320 (о.сл.), 1360 (о.о.сл.), 1515 (о.с.) см^{-1} .

В спектрах к.р. присутствуют следующие линии:

$\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4$ — 375 (с., dp), 445 (ср., dp), 470 (ср., dp), 520 (с., 0, 0), 585 (с., 0, 0).

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ — 110 (о.сл., dp), 270 (о.сл., p), 375 (с., 0,7), 400 (о.сл., dp), 445 (ср., 0,7), 470 (сл.), 525 (о.с., 0,1), 585 (с., 0,1), 650 (сл., p), 1650 (сл., dp).

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ — 110 (о.сл., dp), 145 (о.сл.), 185 (сл., 0,5), 220 (сл., dp), 270 (о.сл., dp), 370 (с., 0,7), 445 (ср., 0,7), 525 (о.с., 0,1), 580 (ср., 0,2), 665 (ср., 0,1), 1650 (сл., dp).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{F}_5$ — 150 (сл.), 185 (ср., dp), 235 (ср., dp), 290 (ср., p), 320 (сл., p), 375 (с., dp), 400 (о.сл., —), 420 (сл., —), 445 (сл., dp), 525 (о.с., 0,1), 560 (ср., 0,2), 625 (с., 0,1), 690 (сл., dp), 1650 (сл., dp) см^{-1} .

Институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
25 IV 1975

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. В. Козлова, И. Ф. Ковалев и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1974, 102. ⁴ Н. В. Козлова, И. Ф. Ковалев и др., ДАН, т. 220, 869 (1975). ⁵ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966. ⁶ Ю. И. Наберухин, Оптика и спектроскопия, т. 13, 498 (1962).