

Ю. П. ЕГОРОВ и П. А. БАЖУЛИН

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 3 XII 1952)

Кремнийорганические соединения в настоящее время нашли широкое применение в народном хозяйстве. Однако, если исследования структурных особенностей органических соединений различными физическими методами, и в частности методом комбинационного рассеяния, получили широкое распространение, исследования кремнийорганических соединений находятся в зачаточном состоянии. В литературе имеются лишь отдельные данные по комбинационным и инфракрасным спектрам хлорозамещенных силанов и циклосилоксанов⁽¹⁻⁴⁾.

В настоящей работе исследуются неопределенные кремнийорганические соединения типа алкенилсиланов, содержащие группы с двойной связью $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, а также радикалы CH_3 , C_2H_5 у кремния.

В нашей работе мы обращаем особое внимание на интенсивности характеристических частот, поскольку этот параметр является ценным источником информации о структуре молекул, взаимодействии связей и т. п.

Спектры получены на установке со спектрографом ИСП-51. Камера $f = 270$ мм. Дисперсия в синей области $28 \text{ \AA} / \text{мм}$. Снимки выполнялись с синим светофильтром. Значения $\Delta\nu$ даны средние из 2—3 снимков. Точность частот от 1 до 3 см^{-1} в зависимости от характера линии. Интенсивность комбинационных линий определялась при помощи фотометрического метода^(5,6). Интенсивность линии метилциклогексана 770 см^{-1} принята за 100, в этой шкале линия 802 см^{-1} циклогексана равна 250. Для очень слабых линий (менее 10) интенсивность оценена визуально, визуально также оценены линии в области $2700\text{—}2980 \text{ см}^{-1}$. Точность определения интенсивности составляла приблизительно 15%. В измеренных данных интенсивности отнесены к одному и тому же объему. В табл. 1 для сравнения характеристических частот интенсивности рассчитаны на одинаковое число молекул.

Ниже приводятся данные относительно частот и интенсивностей для 9 исследованных кремнеуглеводородов. Для каждого соединения дана его плотность d_4^{20} , показатель преломления n_D^{20} и переводной множитель k пересчета на равное число молекул.

Для характеристики комбинационных линий введены следующие условные обозначения: ш — широкая, р — резкая, фон — линия расположения на фоне значительной интенсивности.

1. Триэтилвинилсилан. $d_4^{20} = 0,7767$, $n_D^{20} = 1,4330$, $k = 1,32$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 267 (3), 301 (15 фон), 512 (8), 556 (64 ш), 638 (8), 670 (5), 727 (11), 972 (17), 1013 (15 ш), 1106 (2), 1185 (3), 1236 (17), 1272 (17), 1406 (38), 1417 (15), 1465 (39 ш), 1591 (33 р), 2736 (10), 2816 (1), 2882 (170 ш), 2908 (160), 2940 (27), 2963 (170), 3050 (25).
2. Триметилаллилсилан. $d_4^{20} = 0,7193$, $n_D^{20} = 1,4075$, $k = 1,25$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 197 (24 фон), 212 (24 фон), 240 (26 фон), 302 (10), 410 (22 ш), 455 (2), 556 (110), 630 (52), 699 (28 ш), 765 (6), 840 (2), 859 (9), 895 (8), 929 (2), 994 (4), 1153 (64), 1193 (10), 1250 (8), 1300 (55 р), 1395 (19), 1416 (19), 1630 (142), 2840 (8), 2885 (230 ш), 2909 (60), 2960 (16), 3000 (56), 3077 (19).
3. Триэтилаллилсилан. $d_4^{20} = 0,7873$, $n_D^{20} = 1,4445$, $k = 1,56$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 252 (6 фон), 300 (6 фон), 410 (17 ш), 543 (74), 605 (9), 756 (15), 896 (10), 972 (11), 1013 (13 ш), 1153 (45 ш), 1193 (11), 1233 (16), 1300 (45), 1395 (14), 1416 (17), 1460 (17 ш), 1630 (104), 2737 (6), 2816 (6), 2837 (10), 2880 (210 ш), 2909 (60), 2934 (45), 2954 (90), 2998 (46), 3080 (19).
4. Трипропилаллилсилан. $d_4^{20} = 0,7920$, $n_D^{20} = 1,4490$, $k = 1,96$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 261 (8 фон), 412 (12 ш), 556 (15 ш), 895 (18), 1030 (12), 1067 (5), 1153 (36 ш), 1193 (13 ш), 1300 (39), 1395 (14), 1416 (14), 1456 (19 ш), 1630 (106), 2730 (4), 2874 (200 ш), 2906 (50 ш), 2934 (28), 2961 (35), 2997 (32), 3080 (13).
5. Трибутилаллилсилан. $d_4^{20} = 0,1830$, $n_D^{20} = 1,4515$, $k = 2,26$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 250 (7 фон), 409 (13 ш), 564 (15 ш), 630 (2), 845 (7), 885 (29), 961 (5), 988 (5), 1050 (10), 1081 (7), 1153 (31 ш), 1193 (30), 1300 (39), 1340 (5), 1395 (10), 1416 (10), 1446 (38 ш), 1630 (84 р), 2730 (4), 2856 (30), 2876 (190 ш), 2907 (50 ш), 2935 (30), 2963 (40), 2997 (29), 3080 (11).
6. Фенилдиметилаллилсилан. $d_4^{20} = 0,8911$, $n_D^{20} = 0,5090$, $k = 1,56$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 212 (25 ш. фон), 306 (2 фон), 370 (22 фон), 409 (21 ш), 466 (2), 570 (42), 620 (23 р), 648 (34), 696 (14), 852 (4), 894 (13), 940 (12), 998 (400), 1030 (40), 1055 (3), 1117 (26), 1153 (61 ш), 1193 (21), 1253 (7), 1300 (48), 1395 (18), 1416 (18), 1591 (100), 1630 (119), 2887 (290 ш), 2909 (50), 2962 (290), 2999 (42), 3050 (380), 3073 (19).
7. Метилдиаллилсилан. $d_4^{20} = 0,7630$, $n_D^{20} = 1,4430$, $k = 1,3$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 207 (11 фон), 273 (23 фон), 411 (45 ш), 556 (50), 630 (6), 658 (12), 680 (12), 708 (8), 765 (4), 787 (1), 896 (15), 930 (11), 989 (12), 1039 (2), 1153 (112 ш), 1193 (16), 1245 (8), 1300 (108), 1395 (35), 1417 (18), 1630 (280), 2140 (96 ш), 2828 (11), 2886 (100), 2910 (75), 2965 (27), 2999 (115), 3078 (42).
8. β -аллилпропилтриметилсилан. $d_4^{20} = 0,7492$, $n_D^{20} = 1,4264$, $k = 1,64$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 212 (15 ш. фон), 251 (6 ш. фон), 289 (28 фон), 385 (2), 425 (9), 602 (145), 688 (32 ш), 735 (1), 845 (15 ш), 913 (9), 960 (2), 993 (2), 1036 (4), 1129 (2), 1185 (4), 1212 (7), 1240 (18), 1276 (6), 1300 (23 р), 1332 (12), 1414 (37 ш), 1456 (17 ш), 1642 (59 р), 2729 (2), 2870 (50 ш), 2898 (200 ш), 2957 (200 ш), 3000 (49), 3078 (27).
9. β -аллилпропилтриэтилсилан. $d_4^{20} = 0,8029$, $n_D^{20} = 1,4510$, $k = 1,94$.
 $\Delta\nu$ см⁻¹: 246 (6), 300 (13 ш), 567 (36), 571 (5), 638 (10), 749 (7), 853 (7), 914 (8), 974 (15), 1014 (13), 1126 (2), 1181 (4), 1237 (16), 1277 (8), 1300 (16 р), 1331 (10), 1378 (8), 1415 (32 ш), 1462 (33 ш), 1642 (48 р), 2733 (5), 2832 (10), 2879 (210), 2909 (180), 2963 (230), 2999 (44), 3076 (22).

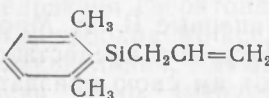
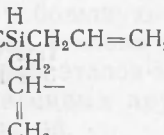
Обсуждение результатов

Сопоставляя измеренные параметры между собой, можно легко заметить ряд весьма интенсивных линий, частоты которых повторяются во всех исследованных углеводородах. В табл. 1 приведены характеристические частоты данных кремнеуглеводородов. В строке I табл. 1 представлены некоторые частоты винилсилана, в строках II—VII — частоты аллилсиланов, а в VIII—IX — силаны, где связь С = С находится в δ -положении. Обращает на себя внимание устойчивость всех приведенных частот и интенсивностей в пределах своих подгрупп (аллилсиланы, β -аллилсиланы).

Из табл. 1 видно, что частота, характеризующая двойную связь $C=C$, монотонно увеличивается при удалении двойной связи от кремния. Так например, для винилсилана она равна 1591 см^{-1} , для

Таблица 1

Характеристические частоты аллильной группы $CH_2CH=CH_2$

I. $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	—	—	—	—	1591 (44)	—	3050 (33)
II. $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$	410 (27)	1153 (80)	1300 (69)	1395 (24)	1630 (177)	3000 (70)	3077 (24)
III. $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$	410 (26)	1153 (70)	1300 (70)	1395 (21)	1630 (163)	2998 (72)	3080 (30)
IV. $(C_3H_7)_3SiCH_2CH=CH_2$	412 (24)	1153 (70)	1300 (77)	1395 (28)	1630 (200)	2997 (62)	3080 (25)
V. $(C_4H_9)_3SiCH_2CH=CH_2$	409 (29)	1153 (69)	1300 (89)	1395 (23)	1630 (190)	2997 (65)	3080 (25)
VI. 	409 (33)	1153 (95)	1300 (74)	1395 (28)	1630 (186)	2999 (65)	3073 (30)
VII. 	411 (58)	1153 (145)	1300 (140)	1395 (46)	1630 (363)	2999 (151)	3078 (55)
VIII. $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$	—	—	1300 (37)	1415 (61)	1642 (97)	3000 (81)	3078 (45)
IX. $(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$	—	—	1300 (31)	1415 (62)	1642 (93)	2999 (85)	3076 (42)
X. Алкены	—	—	1292 (36)	1416 (20)	1642 (75)	3001 (55)	3083 (28)

аллилсилана 1630 см^{-1} и для связи в δ -положении 1642 см^{-1} , т. е. мы имеем такую же частоту, как и у алкенов (7). Устойчивость частоты, а также и интенсивности, в пределах соответствующей группы, позволяет судить о полной характеристичности данной линии. Полученные данные находятся в согласии с результатами других работ (7, 8). Интересно отметить повышение интенсивности частоты $C=C$ в аллилсиланах ($I=180$) по сравнению с силанами, где положение двойной связи несколько иное (для винильного положения $I=44$, для δ -положения $I=93$). Интересно отметить, что увеличение интенсивности совпадает с фактом высокой реактивной способности связи $C=C$ в аллилсиланах. Помимо частоты 1630 см^{-1} , в строках II—VII присутствуют еще 6 частот, которые также являются характеристическими ($410, 1153, 1300, 1395, 2998$ и 3080 см^{-1}). Их устойчивость, а также увеличение интенсивности у диаллила (строка VII) в два раза, позволяют отнести их к характеристическим частотам группы $CH_2-CH=CH_2$. Указанная интерпретация находится в хорошем согласии с данными П. А. Бажулина и Х. Е. Стерина по алкенам (7), результаты которых приведены в последнем столбце.

Частоты 2998 и 3080 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $C-H$ в группе $=CH_2$. Первая из них относится к симметричному колебанию, вторая — антисимметричному. Частота 1395 см^{-1} , вероятно, деформационная в группе $=CH_2$ типа α ($H-C-H$), а 1300 см^{-1} типа β (HCC).

Сопоставляя имеющиеся данные между собой, можно было бы частоту 410 см^{-1} отнести к типу колебаний $\gamma\text{Si} - (\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)$, а частоту 1153 см^{-1} к валентному колебанию типа $\text{Si} - (\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)$. В пользу такого отнесения говорит отсутствие этих частот в двух соседних строках (VIII, IX), где группа $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ присоединена не к кремнию, а к углероду.

Такая характеристичность целого ряда частот аллильной группы, а также двойное увеличение интенсивности в кремнеуглеводородах, где имеются две аллильные группы, говорят о применимости валентно-оптической схемы и к таким сложным соединениям.

В заключение укажем на ряд характеристических частот, позволяющих судить о виде замещающих групп у кремния. В согласии с работами (¹⁻³), группа CH_3 у кремния характеризуется наличием частот $630, 700$ и 1250 см^{-1} . Группа C_2H_5 у кремния дает следующие частоты: $750, 970, 1010$ и 1240 см^{-1} .

Следует отметить, что у фенилдиметилаллилсилана присутствует лишь одна частота ароматического кольца 1591 см^{-1} вместо двух менее интенсивных частот 1585 и 1606 см^{-1} , обычно наблюдаемых в монозамещенных ароматических соединениях.

Исследованные соединения синтезированы впервые В. Ф. Мироновым (^{9,10}) под руководством чл.-корр. А. Д. Петрова и предоставлены нам для исследования, за что авторы выражают им свою признательность.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. Scott et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2599 (1951). ² C. W. Joung, P. C. Servais, *ibid.*, **70**, 3758 (1948). ³ T. Shimanouchi et al., J. Chem. Phys., **18**, 465 (1950). ⁴ T. Rank, *ibid.*, **4**, 161 (1936). ⁵ П. А. Бажулин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 198 (1943). ⁶ П. А. Бажулин и др., там же, № 5, 501 (1950). ⁷ П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 456 (1947). ⁸ Е. Г. Трешева, П. В. Акишин, В. М. Татевский, Журн. анал. хим., **3**, 75 (1948). ⁹ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, **65**, 707 (1950). ¹⁰ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, **70**, 761 (1951).