

П. А. БАЖУЛИН, Ю. П. ЕГОРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

АДДИТИВНОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА АЛЛИЛСИЛАНОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 22 VII 1953)

В нашем предыдущем сообщении ⁽¹⁾ было отмечено, что частоты группы $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ у кремния обладают ярко выраженной характеристичностью, оставаясь неизменными по положению (при различных радикалах у кремния) и по величине интенсивности в максимуме, причем интенсивность указанных частот возрастает вдвое в метилдиаллилсилане, т. е. при двух аллильных группах $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

В настоящей работе исследуются кремнийуглеводороды, содержащие одну, две, три и четыре аллильных группы, а именно триметилаллилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, диметилдиаллилсилан $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, метилтриаллилсилан $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ и тетрааллилсилан $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$.

Синтез исследуемых соединений проводился путем медленного приливания смеси соответствующего кремнийхлорида с галоидным аллилом к избытку магния в эфире ⁽²⁾. Как отмечалось ⁽³⁾, использование бромистого аллила вместо хлористого приводит к уменьшению необходимого количества эфира в 5—6 раз. При синтезе настоящих соединений был использован иодистый аллил, применение которого еще более увеличило выходы аллилсилана. От выделяющегося иода конечные продукты освобождались кипячением и разгонкой над натрием.

В табл. 1 приводятся константы синтезированных силанов.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °	ρ , мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	MR_D^* выч.	Выход в %
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	85,4	752	1,4075	0,7195	39,20	39,25	65,3
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	135,5	760	1,4420	0,7679	48,20	48,22	77,5
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	180,3	745	1,4662	0,8055	57,20	57,19	60
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$	103,4	15	1,4864	0,8352	66,16	66,16	51

* Молекулярная рефракция рассчитывалась по величине рефракции связи ⁽⁴⁾, однако величина R_D связи Si—C, когда C принадлежит аллилу, на основе опытных данных принята нами равной 2,68.

Экспериментальная методика получения спектров комбинационного рассеяния указана в нашей работе ⁽¹⁾. Интегральные интенсивности и ширина линий измерялась фотометрически по способу, указанному в

работах М. М. Сущинского и Х. Е. Стерина (5,6). Точность измерений интенсивности составляет 15%. Ниже приводятся данные относительно частот и интенсивности изученных соединений.

I. Триметилаллилсилан:

$\Delta\nu$ см⁻¹: 197 (24 фон), 212 (24 фон), 240 (25 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), 990 (4), 1153 (67), 1193 (10), 1250 (8), 1300 (60 р), 1395 (20), 1416 (20), 1630 (140), 2840 (8), 2885 (80), 2909 (210), 2960 (110), 3000 (60), 3077 (20).

II. Диметилдиаллилсилан:

$\Delta\nu$ см⁻¹: 166 (10 фон), 225 (25 ш), 411 (30 ш), 488 (5), 543 (100), 593 (3), 648 (18), 700 (12 ш), 752 (1), 840 (1), 895 (15), 931 (5), 1418 (18), 1154 (80 дв.), 1193 (16), 1253 (5 ш), 1300 (100), 1396 (35), 990 (7), 1630 (280), 2887 (100), 2900 (120), 2960 (50), 2998 (90), 3080 (30).

III. Метилтриаллилсилан

$\Delta\nu$ см⁻¹: 160 (3 фон) 204 (5 фон), 216 (5 фон), 408 (35 ш), 532 (45 ш), 595 (2), 668 (10), 701 (6 ш), 796 (0), 834 (0), 897 (20), 928 (8), 990 (10), 1047 (0), 1151 (100), 1158 (100), 1194 (20), 1248 (5 ш), 1300 (120), 1395 (40), 1417 (21), 1630 (350), 2882 (120), 2902 (75), 2915 (35), 2960 (15), 2970 (15), 2998 (150), 3082 (45).

IV. Тетрааллилсилан

$\Delta\nu$ см⁻¹: 189 (12 ш фон), 255 (8 фон), 406 (42 ш), 525 (35 ш), 594 (1), 679 (2), 706 (2), 801 (2), 896 (25), 932 (8), 990 (12), 1148 (110), 1163 (110), 1193 (25), 1246 (5), 1300 (160), 1396 (45), 1418 (25), 1630 (390), 2835 (10), 2881 (150), 2914 (80), 2937 (80), 2972 (15), 2998 (200), 3078 (60).

Из рассмотрения приведенных результатов легко обнаруживается ряд частот, неизменных по положению, независимо от вида радикалов у кремния; часть этих частот отмечалась в нашей работе (1). Упоминаемые характеристические частоты приведены в табл. 2. Для каждого соединения и частоты даны: ширина линии δ , интегральная интенсивность, рассчитанная на равное число молекул в рассеивающем объеме I_M , и отношение этой величины к числу аллильных групп k .

Таблица 2

Характеристич. частоты см ⁻¹	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$			$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$			$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$			$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$		
	δ	I_M	k	δ	I_M	k	δ	I_M	k	δ	I_M	k
410	6,2	200	200	7,8	400	200	8,2	550	180	9,1	750	190
896	3,1	35	35	3,0	70	35	3,2	120	40	3,2	206	50
990	3,0	20	20	3,2	35	17	2,9	50	17	3,3	96	22
1155	2,5	480	480	3,5	1000	500	3,4	1300	430	4,1	200	500
1193	3,2	50	50	3,1	90	45	3,2	125	40	3,3	190	47
1300	2,8	250	250	3,4	550	270	3,2	750	250	3,4	1200	300
1395	5,5	160	160	6,0	350	170	6,0	450	150	5,8	550	140
1630	3,0	600	600	3,1	1400	700	3,2	2100	700	3,2	2600	650
2999	3,0	250	250	3,3	550	270	3,2	900	300	3,0	1200	300
3078	6,3	180	180	6,3	300	150	6,5	550	180	5,9	800	200

Сравнение величины I_M для каждой частоты показывает, что интенсивность характеристических частот растет пропорционально числу аллильных групп у кремния, на что указывает постоянство отношения интегральной интенсивности на моль к числу аллильных групп k . Одновременно ширина соответствующих линий изменяется очень мало в сторону возрастания. Такая характеристичность в частотах и интенсивностях позволяет говорить об отсутствии взаимодействия аллильных групп друг с другом, о наличии строгой характеристичности

для целой группы связей в молекуле, а следовательно, можно ожидать успешного применения для теоретических расчетов в первом приближении валентно-оптической схемы.

Исключением в постоянстве ширины линий являются частоты 410 и 1155 см^{-1} . Ширина первой монотонно увеличивается по мере увеличения числа группы $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; вторая является двойной, при этом обе линии по мере увеличения числа групп $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ раздвигаются от нуля в моноаллилсилане до 15 см^{-1} в тетрааллилсилане. Вполне вероятно, что обе линии равны по ширине и интенсивности,

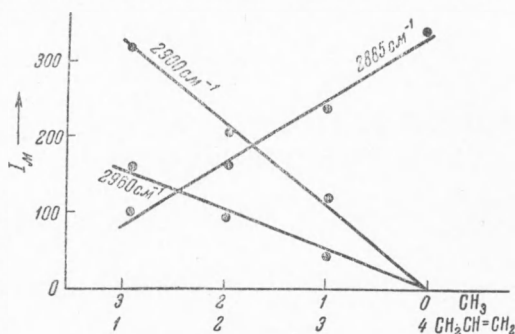


Рис. 1

поскольку их суммарная интегральная интенсивность на 1 моль I_M подчиняется указанной выше закономерности роста интенсивности. В табл. 2 для этой частоты величины δ даны для одной линии, а I_M для суммы обеих. Указанные факты позволяют считать приведенные в табл. 2 частоты за частоты аллильной группы $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Более детальное их отнесение без расчетов затруднительно.

Рассматривая область $\text{C}-\text{H}$ колебаний, нетрудно заметить закономерное изменение интенсивностей ряда частот при малом их количестве. Сопоставление интенсивностей и числа групп CH_3 и $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ приведено на графике рис. 1, из которого следует, что колебаниям CH в группах CH_3 соответствуют частоты 2900 и 2960 см^{-1} в соответствии с работой Рэнка (7), а 2885 см^{-1} — колебаниям CH в группах $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Настоящие выводы находят свое подтверждение в факте, что в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, имеющемся в распоряжении авторов, в области высоких частот присутствуют лишь три частоты: 2900, 2960 и 3065 см^{-1} ; последняя принадлежит, очевидно, колебаниям CH в бензольном кольце, а первые две — группе CH_3 , в полном соответствии с вышесказанным.

Зависимость величины интенсивности для характеристических частот группы CH_2 и CH_3 от их числа была также обнаружена ранее М. М. Сущинским для парафинов (8).

В заключение отметим, что частота полносимметрического колебания $\text{Si}-\text{C}$, снижаясь по мере повышения симметрии с 556 до 525 см^{-1} , постепенно расширяется, величина же ее интегральной интенсивности остается постоянной и равна ~ 350 .

Поступило
5 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, 88, № 4, 647 (1950). ² А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 635 (1952). ³ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, 80, 761 (1951). ⁴ E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc., 68, 2456 (1946). ⁵ М. М. Сущинский, Тр. ФИАН, № 5, 185 (1950). ⁶ X. E. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 411 (1950). ⁷ D. H. Rank et al., Disc. Far. Soc., № 9, 187 (1950). ⁸ М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, № 4, 341 (1947).