

ХИМИЯ

М. И. БАТУЕВ, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. И. БЕЛЯЕВ, А. Д. МАТВЕЕВА
и Е. В. ДУБРОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ТРИМЕТИЛСИЛАНОЛА**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 16 I 1954)

В настоящей работе дается краткая характеристика основных химических свойств триметилсиланола $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ (кремниевого аналога впервые предсказанного и синтезированного А. М. Бутлеровым триметилкарбинола $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) и сопоставление их с результатами криоскопического и оптического исследования этого вещества.

Триметилсиланол был получен аммонолизом триметилхлорсилана в гексаметилдисиланамин с последующим омылением последнего разбавленной соляной кислотой (1)*. Триметилкарбинол, исследованный для сравнения, был высушен над хлористым кальцием и после отгонки от последнего вторично перегонялся над металлическим натрием. Константы этих веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые константы триметилсиланола и триметилкарбинола

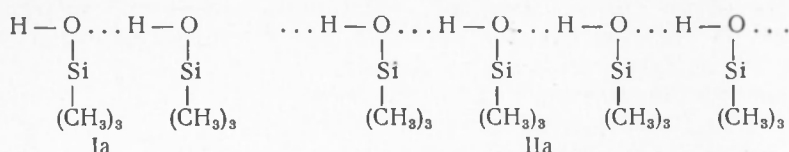
Вещество	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n_D^{20}	n_D^{26}	d_4^{20}	d_4^{26}	$M_R D$	
							найд.	выч.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	—4,5	98,0—98,2 при 742 мм	1,3892	1,3871	0,8146	0,8085	26,214	26,190
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	22,4*	82—83	—	1,3839	—	0,7828	22,133	22,197

* По А. М. Бутлерову, 24,5°.

Триметилкарбинол, как и вообще спирты жирного ряда, образует в жидкой фазе водородную связь, оптически ранее исследованную одним из нас (2). Триметилсиланол в жидкой фазе не утрачивает способности к образованию водородной связи; наличие у него этой связи подтверждается произведенными нами криоскопическими исследованиями. Как показывает рис. 1, триметилсиланол в бензольном растворе образует ассоциированные комплексы, которые менее многочисленны, чем у триметилкарбинола, однако и в бензольном растворе с ростом концентрации коэффициент ассоциации у триметилсиланола, превышает два. Поэтому в жидкой фазе у триметилсиланола, следует

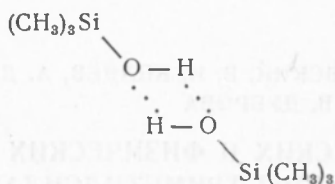
* Методика изменена, в качестве растворителя взят не дибутиловый, а серный эфир.

полагать, имеются не только двухчленные (цепочечные Ia или кольцевые Ib), но и многочленные ассоциированные комплексы (цепочечные IIa или кольцевые; у метилового спирта, как известно, предполагаются ассоциированные кольца из 6 молекул, у триметилкарбинола — из 4, IIб):

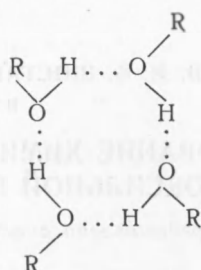


Ia

IIa



Iб



IIб

Однако своеобразие ассоциации у триметилсиланола и то обстоятельство, что она обусловлена именно водородной связью, обнаруживаются оптическими исследованиями, изучением спектров комбинационного рассеяния света, приведенных ниже.

Триметилсиланол. $\Delta\nu$ см⁻¹: 211(6ш), 247(3), 292(4), 317(2*), 335(2*), 350(2*), 615(10), 690(4), 753(3), 788(3), 841(4), 884(1), 924(1), 1025(0), 1099(0), 1257(2дв), 1410(8), 1445(1), 2788(4**), 2806(0**), 2840(0**), 2902(10**), 2962(10**), 3300(0**), 3365(1ш**), 3418(1ш**), 3529(0**), 2770—3530 (полоса OH), 3579(1), 3632(3ш), 3653(0), 3678(0), 3702(3ш), 3729(0), 3770(1), 3804(1), 3823(0), 4152(2), 4201(2).

Триметилкарбинол***. $\Delta\nu$ см⁻¹: 354(5ш), 479(3ш, полоска), 597(0), 754(10), 917(7ш), 1028(3), 1112(0дв), 1213(6), 1243(5), 1268(1), 1455(10ш), 1475(1), 2570(1), 2730(3), 2855(3р*), 2880(3р*), 2925(10*), 2948(0*), 2977(10ш*), 3185(1*), 3246(2*), ~3280—3500(3, полоса OH, середина полосы ~3387), 3618(3р), 3884(1).

В данной работе нас интересует область частот колебаний гидроксильной группы, которая, как известно, лежит, главным образом, выше 3000 см⁻¹. В отношении этой области спектры жидких триметилсиланола и триметилкарбинола одинаково характеризуются наличием не только широкой полосы, но и сравнительно большим числом отдельных линий. Этим они отличаются, например, от метилового и этилового спиртов, у которых в жидкой фазе имеется только одна размытая широкая полоска.

Наличие широкой полосы в области частоты, характерной для гидроксильной группы, непосредственно указывает на то, что ассоциация в триметилсиланоле осуществляется именно через водородную связь, как в спиртах, кислотах жирного ряда, фенолах, для которых этот вопрос в

* На фоне.

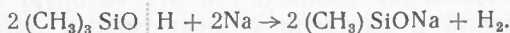
** На фоне полосы O_H; ш — широкая линия, р — резкая узкая линия. Линии триметилкарбинола 3185 и 3246 — на фоне узкой полоски, почти сливающейся с широкой полосой O—H.

*** Кольрауш⁽³⁾ воспроизводит данные Вагнера⁽⁴⁾ о спектре триметилкарбинола, однако они настолько неполны, что в них не указывается даже ни одной частоты выше 3000 см⁻¹ из области частот гидроксильной группы. Эта последняя область для триметилкарбинола была ранее исследована одним из нас⁽²⁾. Упомянутые данные Вагнера о частотах триметилкарбинола сильно расходятся с данными Дадье, Понграца, Кольрауша⁽⁵⁾. Ввиду этого мы приводим свой полный спектр триметилкарбинола.

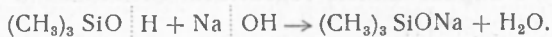
данном аспекте хорошо изучен (6-8) *. Однако более детальный анализ этой полосы показывает, что природа гидроксильной группы триметилсиланола довольно существенно отличается от природы гидроксильной группы триметилкарбинола и вообще спиртов жирного ряда.

Действительно, спектр гидроксильной группы триметилсиланола резко отличается от соответствующего спектра как триметилкарбинола, так и вообще спиртов жирного ряда по ширине и расположению характерной для спиртов в жидкой фазе полосы гидроксила, включенного в водородную связь: низкочастотная часть полосы у триметилсиланола не только заходит в область частот валентных колебаний связи C—H, но и перекрывает ее; низкочастотная граница полосы, вероятно, доходит до $\sim 2770 \text{ см}^{-1}$, высокочастотная же до $\sim 3530 \text{ см}^{-1}$, ширина полосы $\sim 760 \text{ см}^{-1}$. Ни у одного из спиртов жирного ряда не наблюдается полосы гидроксильной группы, так широко размытой и так резко смещенной в область низких частот. Таким образом, гидроксильная группа триметилсиланола по своей физической природе сравнительно с другими спиртами более кислотна (6). Естественно, что эта особенность физической природы гидроксила проявляется и в его химическом поведении.

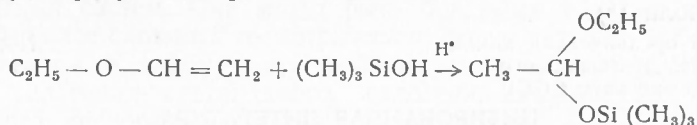
Действительно, оказывается, что триметилсиланол более энергично реагирует с металлическим Na и K на холоду ($0-3^\circ$) с образованием силанолята натрия, чем триметилкарбинол и другие третичные спирты жирного ряда (9):



Более того, триметилсиланол с концентрированным раствором NaOH легко образует силанолят натрия в виде белого осадка (9), тогда как триметилкарбинол и вообще спирты жирного ряда в данных условиях с концентрированным раствором NaOH не реагируют:



Далее, в присутствии следов минеральных кислот триметилсиланол, аналогично триэтилсиланолу (10, 11), легко присоединяется к винилэтиловому эфиру, образуя этилтриметилсиланацеталь:



Однако, наряду с кислотными свойствами, у гидроксильной группы триметилсиланола оптически выявляются и основные свойства. У триметилсиланола, кроме широкой полосы гидроксила, имеется набор дискретных частот, расположенных как на фоне указанной полосы O—H так и в области более высоких частот — иона OH^- . Одним из нас (2) наличие дискретных частот наряду с полосой гидроксила как в области более низкой, так и в более высокой, чем указанная полоса, было обнаружено у триметилкарбинола и объяснено явлением частотной модуляции низкочастотными межмолекулярными колебаниями по водородной связи

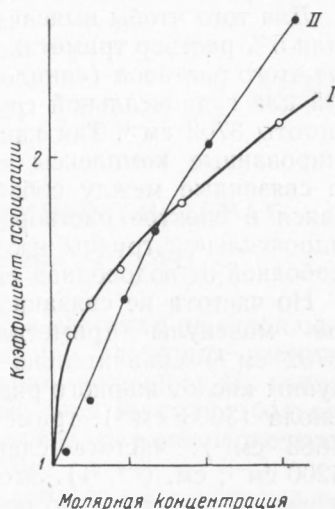


Рис. 1. Степень ассоциации. I — триметилсиланол, II — триметилкарбинол. (Для последних двух точек концентрация составляет: I 11,96, II 112,54 мол.-%)

* В статье (6) на стр. 405 в табл. 4 данные 2-й строки относятся к изоамиловому вторичному спирту — метилпропилкарбинолу, как в (2), стр. 1402, табл. 1.

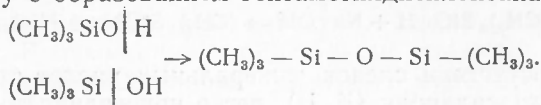
ROH...OR высокочастотных валентных колебаний гидроксильной группы O—H (²).

Не останавливаясь на анализе всего этого набора частот, мы детальнее рассмотрим две наиболее интенсивные частоты, лежащие в характерной для гидроксильной группы области частот, 3632 и 3702 см⁻¹. В спектре эти две частоты довольно резко выделяются в виде достаточно широко раздвинутых линий дуплета.

Для того чтобы выяснить природу этих частот, мы оптически исследовали 5% раствор триметилсиланола в четыреххлористом углероде. В спектре этого раствора («аналога» газовой фазы) в области частот, характерной для гидроксильной группы, исчезли полосы и другие частоты, кроме частоты 3702 см⁻¹. Так как в растворе четыреххлористого углерода ассоциированные комплексы триметилсиланола распадаются на отдельные не связанные между собой водородной связью молекулы, то сохранившаяся в спектре раствора частота 3702 см⁻¹ характеризует колебания гидроксильной группы изолированной молекулы триметилсиланола, т. е. свободной от водородной связи*.

Но частота не связанной водородной связью гидроксила изолированной молекулы триметилсиланола оказывается слишком высокой (3702 см⁻¹) сравнительно с комбинационной частотой гидроксильной группы кислот жирного ряда (муравьиной 3563 см⁻¹, уксусной 3578 см⁻¹), фенола (3603 см⁻¹), триметилкарбинола (3616 см⁻¹), метилового спирта (3683 см⁻¹): частота сдвинута в сторону области частот иона OH⁻ (4200 см⁻¹; см. (⁶⁻⁸, ²)). Этот сдвиг частоты гидроксильной группы является уже непосредственно результатом специфического влияния в молекуле как таковой атома кремния на гидроксил, на его физическую, а вместе с тем и химическую природу; по сравнению со спиртами жирного ряда в результате этого влияния природа гидроксильной группы изолированной молекулы (т. е. не включенной в водородную связь) оказывается «сдвинутой» в основную, а не кислотную сторону, что вполне понятно: атом кремния значительно менее электроотрицателен, чем атом углерода.

Оптические исследования выявляют и эту «вторую природу» гидроксилатриметилсиланола в согласии с химическими данными. Действительно, наряду с охарактеризованной выше сравнительно большой подвижностью атома водорода гидроксильной группы жидкого триметилсиланола, последний вместе с тем химически проявляет и основные свойства — легко отщепляет воду при нагревании и просто при длительном стоянии на свету с образованием гексаметилдисилоксана (¹):



Все изложенное, без сомнения, выявляет амфотерную природу триметилсиланола (⁶).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944). ² М. И. Батуев, ЖФХ, **23**, 1399 (1949). ³ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952, стр. 217. ⁴ J. Wagner, Zs. Phys. Chem., B, **45**, 341 (1940). ⁵ A. Dadiou, A. Pongratz, K. Kohrausch, Monatsh. Chem., **61**, 366 (1932). ⁶ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 402 (1950). ⁷ М. И. Батуев, ДАН, **40**, 315 (1943). ⁸ М. И. Батуев, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 448 (1951). ⁹ L. N. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2282 (1946). ¹⁰ М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 941 (1953). ¹¹ М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов и др., ДАН, **93**, № 4, 681 (1953).

* Не исключена возможность сохранения в этом растворе кольцевых димеров типа Iб; однако у этих димеров частота гидроксила едва ли в сколько-нибудь значительной мере снижена сравнительно с мономерной молекулой.