

ИСПЫТАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ КРЕМНИЕМ И КИСЛОРОДОМ В МЕТИЛ-ФЕНОКСИ СИЛАНАХ

П. ХЕНЧЕИ и Й. НАДЬ

Институт неорганической химии. Технический Университет, Будапешт

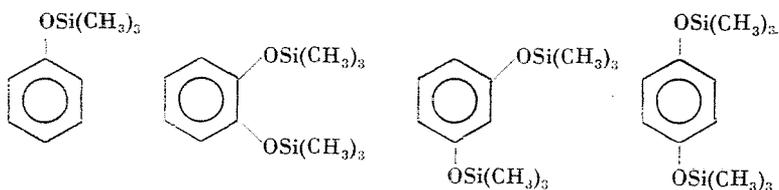
Поступило 14. III. 1969 г.

Введение

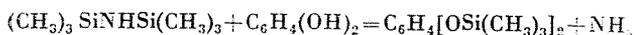
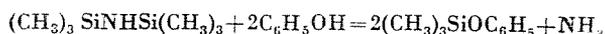
В нашей работе мы изучали связь между кремнием и кислородом в разных кремний содержащих соединениях. В этих группах находится всегда группа фенокси-кремниевая. Мы определили ультрафиолетовый спектр поглощения соединений и на основе метода ХМО мы проводили расчеты относительно структуры молекул.

Экспериментальная часть

Наши испытания были проведены следующими соединениями:



Для произведения соединений мы пользовались гексаметил — дисилазаном по известному из литературы методу [1, 2] на основе нижепоказанных уравнений:



Чистота произведенных веществ проверилась газохроматографическим методом, или сравнением вычисленных и измеренных величин молярной рефракции. Физические данные показаны в таблице № 1.

Для основы сравнения мы пользовались следующими фенольными эфирами:

анизол

вератрол

диметиловой эфир резорцина

диметиловой эфир гидрохинона

Ультрафиолетовый абсорбционный спектр произведенных кремний-орга-

Таблица № 1
Физические данные метил-фенокси-силанов

	Т. г. л. (°C)	Т. кип. (°C)	n_D^{25}	d_4^{25} г/мл	MR _D (мл) расч.	MR _D (мл) оп.
(CH ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅		178 — 179	1,4884	0,9448	50,83	50,71
о-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂		233,5 — 234,5	1,4679	0,9380	75,14	75,40
м-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂		243 — 244,5	1,4724	0,9456	75,14	75,41
п-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂	48 — 48,5	247 — 249				

нических и соответствующих им углеродных аналогов определялся ультрафиолетовым спектрофотометром типа Спектромом 201. Снимки сделаны в 96%-ом спирте в кварцевых кюветах длиной 1 см, при комнатной температуре, и изменения концентрации от 10⁻² до 10⁻⁵ мол/л. Ультрафиолетовый спектр соединений показан на рис. №№ 1, 2, 3, а данные абсорбционного максимума содержит таблица № 2.

Таблица № 2

Ультрафиолетовые абсорбционные данные метил-фенокси-силанов и фенол-эфиров

	λ (нм)	ν^* (см ⁻¹)	ϵ	λ (нм)	ν^* (см ⁻¹)	ϵ	λ (нм)	ν^* (см ⁻¹)	ϵ
(CH ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅	218	45871	6200	273	36630	1960			
о-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂	216	46296	7800	272	36765	1940			
м-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂	216	46296	7130	272	36765	1570			
п-С ₆ H ₄ [OSi(CH ₃) ₃] ₂	224	44643	5860	293	34130	2590			
С ₆ H ₅ OCH ₃	219	45662	6760	271	36900	1710	278	35971	1470
о-С ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	224	44643	7140	275	36364	2520			
м-С ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	219	45662	8000	274	36496	2300	280	35714	2100
п-С ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	225	44444	9510	289	34602	3310			

Самым пригодным для оценки спектров является сравнение максимумов α полосы. По данным рисунков и таблицы № 2 можно установить, что триметил-фенокси-силан по сравнению с анизолом показывает батохромное смещение. В спектре орто- и мета-бис-(триметил-силокси)-бензола по сравнению с соответствующими феноловыми эфирами можно наблюдать гипсохромное, в спектре пара-соединений батохромное смещение. Согласно практике, сравнивая спектр пара-замещенных соединений с орто и мета-дериватами, наблюдаем значительное батохромное смещение, так как и в случае соединений углерода и кремния. Появляющиеся в ультрафиолетовом спектре смещения объясняются следующим.

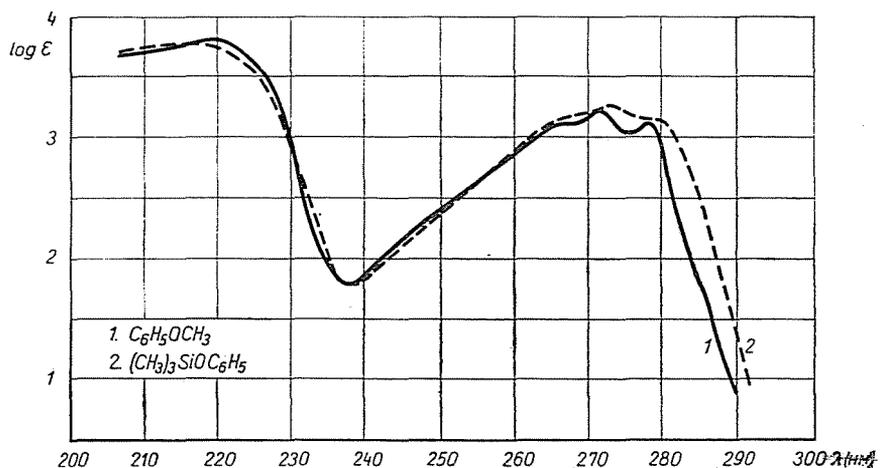


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр анизолы и триметил-фенокси-силана в 96%-ом этиловом спирте

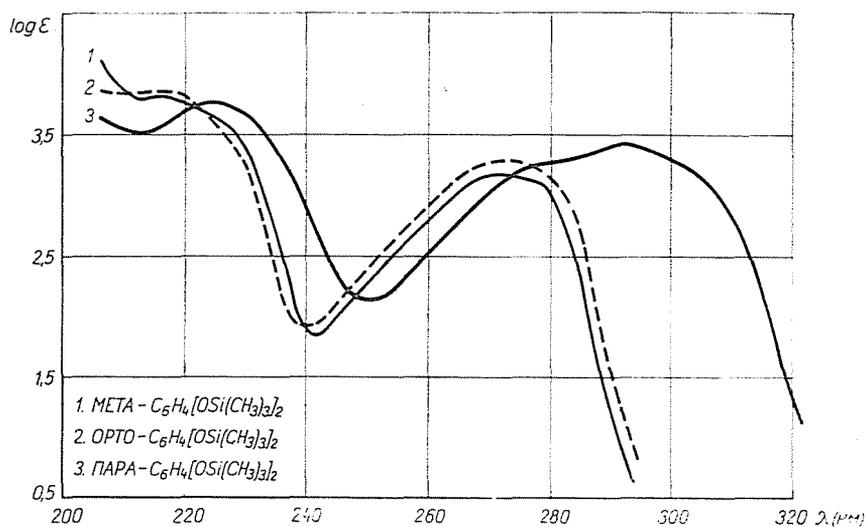


Рис. 2. Ультрафиолетовый спектр о-, м-, и п-бис-(триметил-силокси)-бензола в 96%-ом этиловом спирте

Атом кислорода, соединяющийся с бензоловым ядром, располагает эффектами —I и +M. Этому содействует еще эффект +I и —M кремния. Относительная друг к другу величина этих же четырех эффектов является причиной батохромных или гипсохромных смещений в результатах измерения. Вследствие эффекта соединяющегося с кислородом атома кремния-атом кислорода будет обогащаться электронами; связь между кислородом и кремнием будет парциально двойной связью и наступит отношение $d\lambda$ —рл.

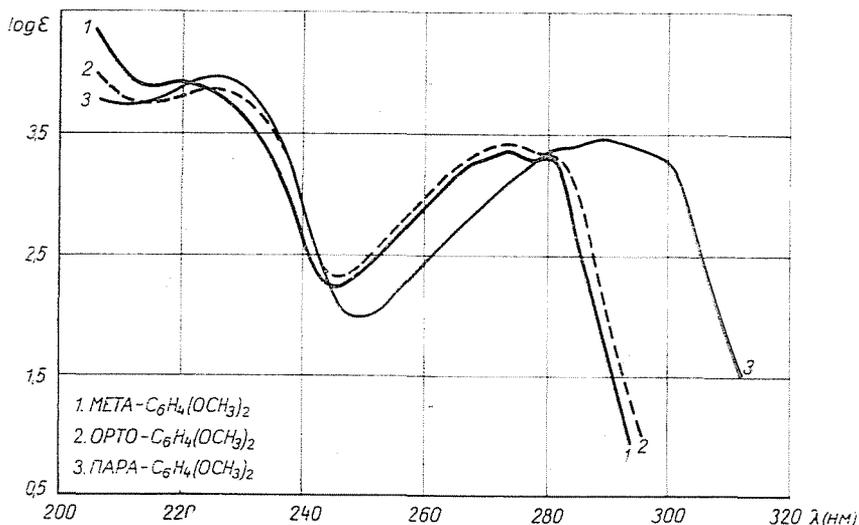


Рис. 3. Ультрафиолетовый спектр о-, м- и п-дигидрокси-бензол-диметилаэфира в 96%-ом этиловом спирте

Квантово—химические расчеты

Для изучения связи между кремнием и кислородом и для подтверждения наших спектров выведенных из заключений ультрафиолетовых, мы сделали квантово-химические расчеты. В наших расчетах мы пользовались одно-электронным, то есть LCAO—МО расчетным методом Хюккела [3].

Мы сделали расчеты в параметрическом облике и выбрали основной кулоновский интеграл (α) атома углерода в бензоле и резонансный интеграл (β) связи между атомами углерода бензола.

Для значений кулоновского и резонансного интегралов атомов и связей, находящихся в наших соединениях, мы пользовались расчетом Жюлга и Бонеа [4], сделанным на счет фенола и иона фенолата. Кулоновский интеграл атома кремния и резонансный интеграл связи между кислородом и кремнием был определен нами помощью метода ППП. Для значения α_{Si} $\alpha_{Si} = W_{Si} = -0,674$ ЭВ.

мы выбрали сумму ионизационной и электроаффинной энергии [5]:

Таким же способом мы определили в электронвольтах кулоновский интеграл углерода, находящийся в бензоле при значении $q_c = 1$

$$\alpha_c = W_c + \frac{1}{2} q_c \gamma_{cc} = -5,595 \text{ эВ}$$

На основе экспоненциальной корреляции Парра [6] мы вычислили резонансный интеграл связи между атомами углерода в бензоле:

$$\beta_{cc} = -Ve^{-b \cdot r} = -2,3548 \text{ эВ}$$

Значение β_{SiO} мы определили по ионизационным энергиям (W_0, W_{Si}) с помощью интеграла перекрывания (S_{SiO}) на основе известной из литературы корреляции [7]:

$$\beta_{SiO} = K \cdot \frac{1}{2} (W_{Si} + W_0) \cdot S_{SiO} = -1,6122 \text{ эВ}$$

где K = коэффициент пропорциональности с значением 0,85. Определенные в электронвольтах значения мы перечислили в параметрическую форму.

Кванто-химические расчеты сделаны нами для системы C_6H_5O-Si- , для орто-, мета- и пара-бис-соединений кремния и соответствующих аналогов.

Использованные значения кулоновского и резонансного интеграла показаны на таблице № 3.

Таблица № 3

Значения кулоновских и резонансных интегралов в феноловых эфирах и метил-фенокси-силанах

$\alpha_{Si} = \alpha - 2,09 \beta$	$\beta_{SiO} = 0,68 \beta$
$\alpha_O = \alpha + 2,92 \beta$ [4]	$\beta_{CO} = 0,69 \beta$ [4]
$\alpha'_C = \alpha + 0,05 \beta$ [4]	$\beta'_{CC} = 0,93 \beta$ [4]
$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$

Обозначенные запятой значения таблицы № 3 относятся к атому углерода, примыкающему к кислороду. Рядом расчётов определялось нами π -парциальное распределение зарядов, порядок π -связей, линейные коэффициенты, собственные значения в β единицах и значения Δm соответствующие переходу $\pi-\pi^*$.

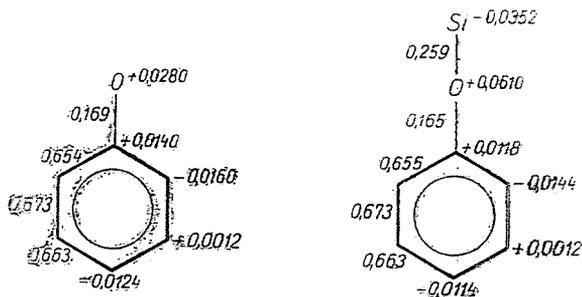


Рис. 4. π -парциальное распределение зарядов и порядок π -связи анизол и триметил-фенокси-силана

Парциальные заряды и порядки связей видны на рисунках № 4—5 и 6 а собственные значения и значения переходов показаны на таблицах № 4 и 5.

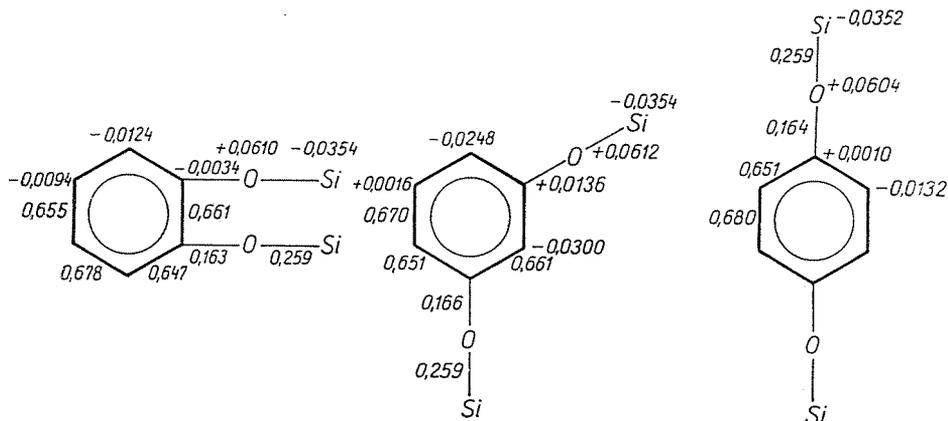


Рис. 5. π -парциальное распределение зарядов и порядок π -связи о-, м-, и п-бис-(триметил-силокси)-бензола

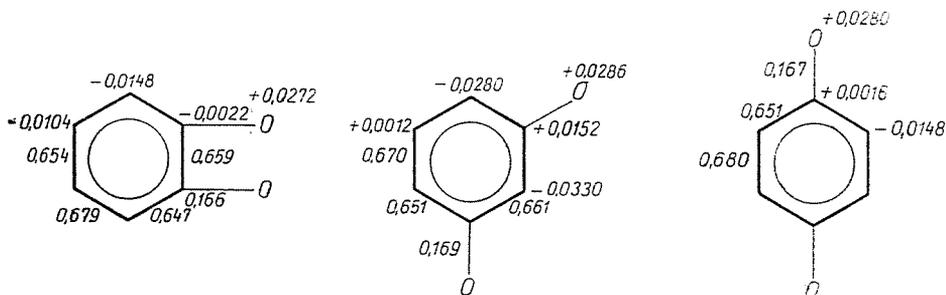


Рис. 6. π -парциальное распределение зарядов и порядок π -связи о-, м-, и п-дигидрокси-бензол-диметилевого эфира

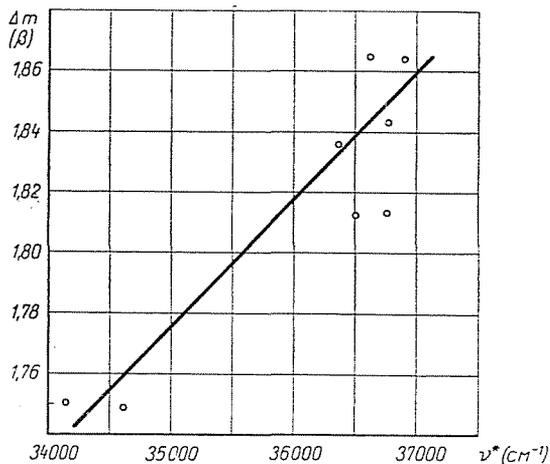


Рис. 7. Расчитанные переходы $\pi-\pi^*$, относящиеся к абсорбционным максимумам в зависимости длины волн метил-фенокси-силанов и фениловых эфиров

Таблица № 4

Собственные значения метил-фенокси-силанов и значения перехода $\pi-\pi^*$

	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_6\text{H}_5$	$o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$	$m\text{-C}_6\text{H}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$	$p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$
E_1	$\alpha + 3,1957\beta$	$\alpha + 3,2494\beta$	$\alpha + 3,2147\beta$	$\alpha + 3,2078\beta$
E_2	$\alpha + 1,9119\beta$	$\alpha + 3,1366\beta$	$\alpha + 3,1748\beta$	$\alpha + 3,1828\beta$
E_3	$\alpha + 1,0000\beta$	$\alpha + 1,8522\beta$	$\alpha + 1,8177\beta$	$\alpha + 1,8070\beta$
E_4	$\alpha + 0,8918\beta$	$\alpha + 0,9391\beta$	$\alpha + 0,9397\beta$	$\alpha + 1,0000\beta$
E_5	$\alpha - 0,9728\beta$	$\alpha + 0,8674\beta$	$\alpha + 0,8516\beta$	$\alpha + 0,8013\beta$
E_6	$\alpha - 1,0000\beta$	$\alpha - 0,9752\beta$	$\alpha - 0,9610\beta$	$\alpha - 0,9490\beta$
E_7	$\alpha - 1,9569\beta$	$\alpha - 0,9946\beta$	$\alpha - 0,9858\beta$	$\alpha - 1,0000\beta$
E_8	$\alpha - 2,1897\beta$	$\alpha - 1,9364\beta$	$\alpha - 1,9136\beta$	$\alpha - 1,9117\beta$
E_9	—	$\alpha - 2,1838\beta$	$\alpha - 2,1854\beta$	$\alpha - 2,1858\beta$
E_{10}	—	$\alpha - 2,1947\beta$	$\alpha - 2,1927\beta$	$\alpha - 2,1924\beta$
Δm	1,8646 β	1,8426 β	1,8126 β	1,7503 β

Таблица № 5

Собственные значения феноловых эфиров и значения перехода $\pi-\pi^*$

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$
E_1	$\alpha + 3,1160\beta$	$\alpha + 3,1737\beta$	$\alpha + 3,1375\beta$	$\alpha + 3,1299\beta$
E_2	$\alpha + 1,9076\beta$	$\alpha + 3,0514\beta$	$\alpha + 3,0923\beta$	$\alpha + 3,1010\beta$
E_3	$\alpha + 1,0000\beta$	$\alpha + 1,8452\beta$	$\alpha + 1,8085\beta$	$\alpha + 1,7969\beta$
E_4	$\alpha + 0,8862\beta$	$\alpha + 0,9368\beta$	$\alpha + 0,9363\beta$	$\alpha + 1,0000\beta$
E_5	$\alpha - 0,9771\beta$	$\alpha + 0,8583\beta$	$\alpha + 0,8447\beta$	$\alpha + 0,7918\beta$
E_6	$\alpha - 1,0000\beta$	$\alpha - 0,9772\beta$	$\alpha - 0,9670\beta$	$\alpha - 0,9568\beta$
E_7	$\alpha - 1,9627\beta$	$\alpha - 1,0007\beta$	$\alpha - 0,9880\beta$	$\alpha - 1,0000\beta$
E_8	—	$\alpha - 1,9475\beta$	$\alpha - 1,9243\beta$	$\alpha - 1,9228\beta$
Δm	1,8633 β	1,8355 β	1,8117 β	1,7486 β

Из результатов квантово-химических расчетов можно вывести следующее. В случае правомерного предположения связи $d\pi-r\pi$ для связи между кремнием и кислородом в разных соединениях мы получили значе- ние величиной 0,259. Это свидетельствует о том, что образовавшаяся двойная связь между двумя атомами достигает 25,9%. Значение порядка связи для связи между кислородом и кремнием (0,163—0,169) и это указывает на возникновение связи типа $r\pi-r\pi$. π -электроны бензольного ядра образуют с парами электронов атома кислорода или атомов в фенольных эфирах семи

или восьмицентричные делокализованные химические связи. Атом или атомы кремния, находящиеся в фенокси-силанах посредством своих свободных d орбитов, тоже принимает участие в делокализации, которая теперь распространяется уже на 8 или 10 атомов. Рядом наших расчетов для значений переходов $\pi-\pi^*$ получаем приблизительно прямую, если мы ее изображаем в функции волновых чисел, которые принадлежат найденным максимумам ультрафиолетовых спектров. Это удостоверяет правильное предположение о взаимодействии между $d\pi-p\pi$.

Отметим, что мы в наших расчетах не пользовались ω -техникой только выводили наши заключения из результатов нулевого приближения. Используемые значения кулоновского и резонансного интеграла взяты из литературы и мы их не определили экзактным путем на данные соединения. Всё таки полученные по методу ХМО результаты хорошо соглашаются с данными ультрафиолетовых спектров, за исключением мета-соединений, для которых этот наивный метод не может дать правильных, количественных результатов. Для структуры вышеприведенных соединений правильные результаты получаются только по расчетному методу Паризер—Парр—Попл-а. Этим методом мы будем заниматься позже.

Резюме

Мы определили ультрафиолетовый абсорбционный спектр метил-фенокси-силанов. В дальнейшем мы сравнивали спектры с спектрами фенольных эфиров соответствующего состава и определили меру смещения. Мы установили дальше на основе данных ультрафиолетового спектра, что в метил-фенокси-силанах кислород обладает $-I$ и $+M$ эффектами помимо кремния с своими эффектами $+I$ и $-M$. Все 4 действия создают место максимумов в ультрафиолетовых спектрах. Для метил-фенокси-силанов мы сделали одно-электронные — расчёты LCAO—MO по Хюккелю. Наши результаты подтверждают характер $d\pi-p\pi$ связи между кремнием и кислородом, а вычисленные электронные переходы показывают линейную зависимость с абсорбционными максимумами ультрафиолетовых спектров.

Авторы признательны академику К. А. Андриянову за возможности проведения синтезов метил-фенокси-силанов в своем институте и за интерес к работе.

References

1. Андриянов, К. А., Аштакин, В. В., Лошев, В. Б.: Изв. Акад. Наук СССР, Отд. Хим. Наук 950 (1963).
2. Андриянов, К. А., Аштакин, В. В., Никифоров, Б. П.: Ж. Общ. Хим. 34, 914 (1964).
3. COULSON, C. A., STREITWIESER, A. jr.: Dictionary of π -Electron Calculations, Oxford, 1965.
4. JULG, A., BONNET, M.: Theoret. Chim. Acta 1, 6 (1962)
5. PARISER, R., PARR, R. G.: J. Chem. Phys. 21, 466 (1953)
6. PARR, R. G.: The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. Benjamin, W. A., New York, 1964.
7. MORITA, H., NAKAKURA, S.: Theoret. Chim. Acta 11, 279 (1968)

Pál HENCSEI }
Dr. József NAGY } Budapest, XI. Gellért tér 4. Венгрия