

А. А. Морозов, Л. В. Христенко, Ю. А. Пентин, С. В. Краснощеков,
Е. А. Чернышев, Т. Л. Краснова

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ 1,3-ДИМЕТИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАХЛОРДИСИЛОКСАНА

Колебательные спектры 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрахлордисилоксана (ДМТХДС) были получены в работе [1], где проведена идентификация полос $\nu(\text{SiO})_s$ и $\nu(\text{SiO})_{as}$. Расчет частот и форм нормальных колебаний не проводился.

Нами получены ИК спектры ДМТХДС в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях и спектры КР в жидком и кристаллическом состояниях (рис. 1). Для более надежной интерпретации колебательных спектров проведен расчет частот и форм нормальных колебаний этой молекулы. Из-за отсутствия данных по геометрии исследуемой молекулы использовались данные по гексахлордисилоксану (ГХДС) и гексаметилдисилоксану (ГМДС) из работ [2, 3]. Взяты следующие параметры: $R_{\text{SiO}} = 1,60 \text{ \AA}$; $R_{\text{SiC}} = 1,88 \text{ \AA}$; $R_{\text{SiCl}} = 2,01 \text{ \AA}$; $R_{\text{CH}} = 1,09 \text{ \AA}$, угол $\text{SiOSi} = 146^\circ$. Углы при атомах Si принимались тетраэдрическими. В ДМТХДС возможно заторможенное внутреннее вращение вокруг связей $\text{Si}-\text{O}$, в результате чего эта молекула может существовать в виде нескольких конформеров симметрии C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} . При этом принимается, что одна из связей SiCl или SiC групп $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}$ — лежит в плоскости SiOSi в трансположении по отношению к связи SiO (рис. 2), хотя в работе [2] был сделан вывод о некотором отклонении от плоского строения трансцепочки в ГХДС. Мы провели расчет для всех 4 конформеров с использованием одной и той же матрицы силовых постоянных, которая составлялась с использованием данных по силовым полям, полученным в работе [4], для ГХДС и ГМДС. Дополнительного уточнения силового поля не проводилось. Результаты расчета приведены в таблице.

Расчет позволил провести отнесение экспериментальных частот по рассчитанным формам колебаний. Не вызывает сомнений отнесение частот 2990 и 2918 см^{-1} к валентным колебаниям $\nu(\text{CH})_{as}$ и $\nu(\text{CH})_s$ соответственно, а частот 1405 и 1270 см^{-1} — к деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_3)_{as}$ и $\delta(\text{CH}_3)_s$. Полосы поглощения в области $760 - 850 \text{ см}^{-1}$ отнесены к $\rho(\text{CH}_3)$, причем колебание с частотой около 800 см^{-1} очень сильно смешано с $\nu(\text{SiO})_s$. Антисимметричное колебание $\nu(\text{SiO})_{as}$ проявляется в спектре в виде сильной, широкой полосы, положение которой несколько меняется при переходе от жидкости к кристаллу (1095 см^{-1} в жидкости, 1145 см^{-1} в кристалле), что может быть связано с увеличением угла SiOSi в кристалле по сравнению с жидкостью [5—7]. К колебанию $\nu(\text{SiO})_s$ можно отнести две частоты: 680 и 645 см^{-1} . Первая проявляется только в ИК спектре в виде очень слабой полосы, которая, скорее всего, является либо составной частотой, либо обертоном, поэтому представляется более разумным отнести к $\nu(\text{SiO})_s$ слабую в ИК и КР спектрах полосу 645 см^{-1} . В спектре КР она частично поляризована. К валентному колебанию $\nu(\text{SiC})$ отнесена слабая, деполаризованная в спектре КР полоса 755 см^{-1} . Не вызвало значительных осложнений и отнесение валентных колебаний групп SiCl_2 , частоты колебаний которых приведены в таблице. Значительно сложнее обстоит дело с отнесением деформационных колебаний фрагмента $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}$ —. Эти колебания очень сильно смешаны между собой и какие-то определенные отнесения можно сделать только условно (таблица).

Сравнение ИК спектров и спектров КР различных агрегатных состояний ДМТХДС показывает, что в области скелетных и деформационных колебаний волчка $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}$ — наблюдаются значительные изменения.

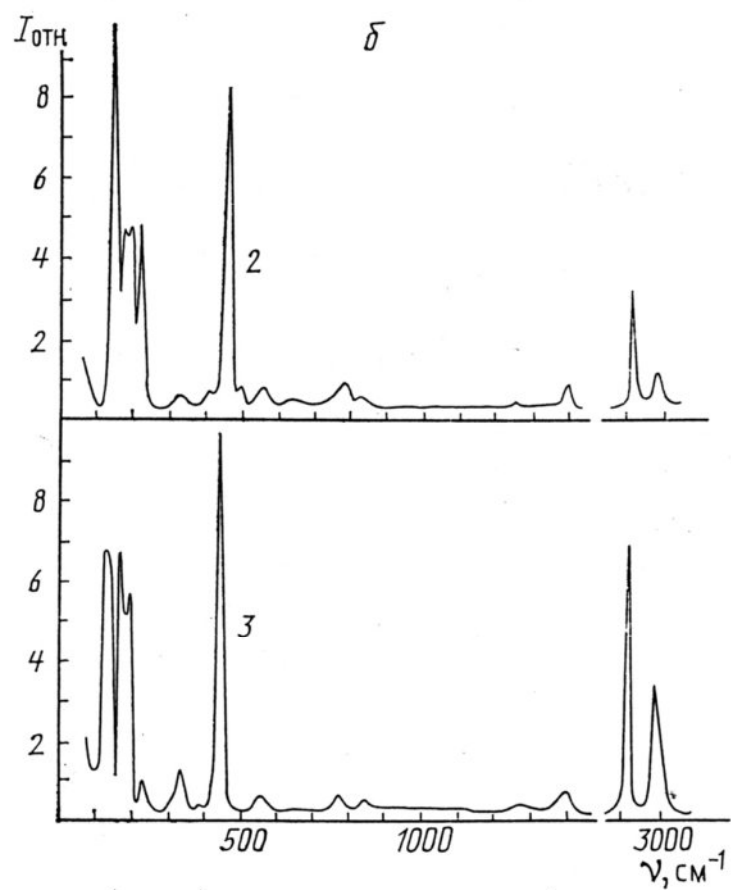
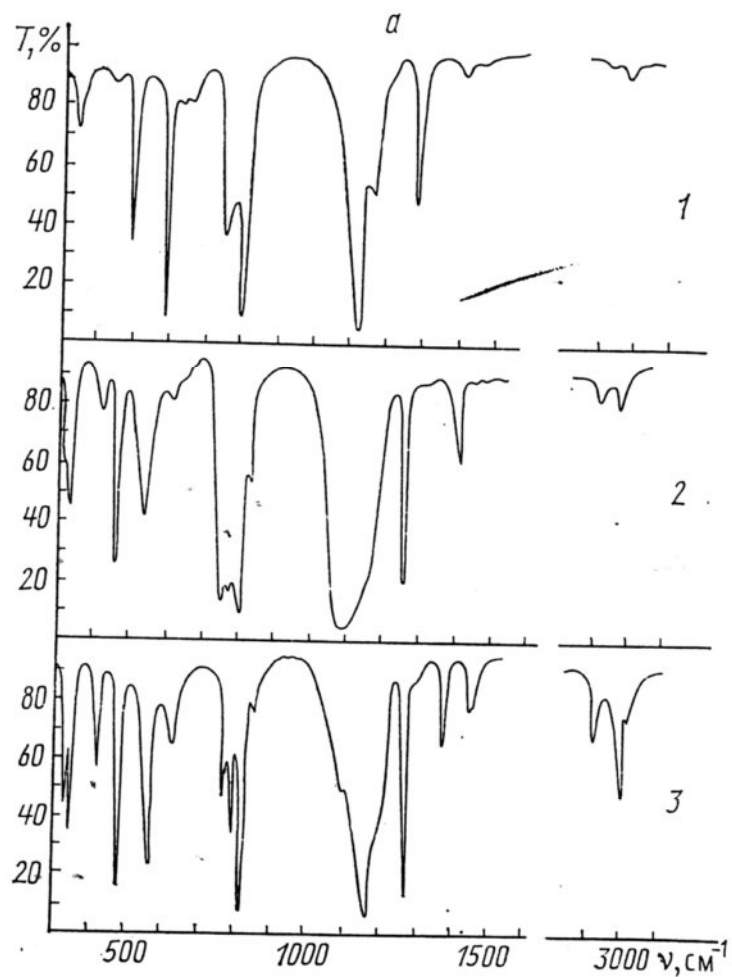


Рис. 1. ИК спектры (а) и спектры КР (б) ДМТХС: 1 — газ, 2 — жидкость, 3 — кристалл

Эксперимент					Расчет		Условное отношение
КР		ИК			№	Конформер, частота (см ⁻¹) ¹ , РПЭ ²	
жидк.	крст.	газ	жидк	крст.			
2985 ср. <i>dp</i>	2982 ср.	2990 сл.	2990 сл.	2980 ср.	1—4	2969 CH	$\nu(\text{CH})_{as}$
2918 с. <i>p</i>	2912 с.	2915 сл.	2918 сл.	2915 сл.	5,6	2923 CH	$\nu(\text{CH})_s$
1406 сл. <i>dp</i>	1401 сл.	1440 о. сл.	1450 о. сл.	1445 сл.	7—10	1430 HCH	$\delta(\text{CH}_3)_{as}$
1270 о. сл. <i>p</i>		1410 о. сл.	1405 сл.	1390 сл.	11,12	1272 HCH	$\delta(\text{CH}_3)_s$
		1275 с.	1270 с.	1265 о. с.			Составная
		1195 о. сл.					Составная
		1155 пл.					$\nu(\text{SiO})_{as}$
835 сл.	832 сл.	1110 о. с.	1095 о. с.	1145 о. с.	13	1118 SiO	$\rho(\text{CH}_3)$
		820 пл.	835 пл.	828 сл.	14	787 SiCH	$\rho(\text{CH}_3)$
773 сл. <i>pp</i>		800 с.	800 о. с.	790 о. с.	15	760 SiCH	$\rho(\text{CH}_3)$
	771 сл.		775 сл.	768 ср.	16	760 SiCH	$\rho(\text{CH}_3)$
756 о. сл. <i>dp</i>		760 пл.	754 о. сл.	760 пл.	17	754 SiCH	$\nu(\text{SiC})$
		750 ср.		752 ср.	18	725 SiC	$\nu(\text{SiC})$
					19	705 SiC	
		682 о. сл.	680 о. сл.	682 о. сл.	20	683 SiO	$\nu(\text{SiO})_s$
644 о. сл. <i>dp</i>		645 о. сл.	645 о. сл.	645 о. сл.	21	618 SiCl	$\nu(\text{SiCl}_2)_{as}$
	625 о. сл.	615 о. сл.		625 сл.	22	607 SiCl	$\nu(\text{SiCl}_2)_{as}$
562 сл. <i>dp</i>	554 сл.	580 с.	570 с.	555 с.	23	493 SiCl	$\nu(\text{SiCl}_2)_s$
489 о. сл.		490 ср.	489 ср.	479 с.	24	C_1 458 SiCl	$\nu(\text{SiCl}_2)_s$
448 о. с. <i>p</i>	430 о. с.	450 сл.	445 ср. сл.	425 сл.		C_s 473 SiCl	

400 о. сл.	405 пл.	340 сл.	340 ср.	326 } 319 } ср. с.	25	C ₂ 472 SiCl C ₁ 402 ClSiO C ₂ 372 ClSiO C ₁ 363 ClSiO C ₂ 343 ClSiO C ₂ 256 τCH ₃ C ₁ 247 τCH ₃ C ₂ 242 ClSiO C ₁ 240 τCH ₃ C ₂ 241 ClSiO C ₁ 219 τCH ₃ C ₂ 222 τCH ₃ C ₂ 220 ClSiC C ₁ 212 ClSiCl C ₂ 214 ClSiCl C ₂ 200 ClSiCl C ₁ 174 ClSiO C ₂ 176 ClSiO C ₁ 151 ClSiO C ₂ 139 ClSiO C ₂ 133 ClSiC C ₂ 65 SiOSi C ₂ 24 τSiO C ₂ 6 τSiO	C _{2v} 458 ClSiO C _s 394 ClSiO C _{2v} 431 SiCl C _s 322 ClSiO C _{2v} 380 ClSiO C _s 242 ClSiO C _{2v} 253 ClSiO C _s 234 ClSiO C _{2v} 225 τCH ₃ C _s 230 τCH ₃ C _{2v} 222 ClSiO C _s 219 ClSiC C _{2v} 218 ClSiC C _s 166 ClSiO C _{2v} 170 ClSiO C _s 143 ClSiO C _{2v} 146 ClSiO	δ (ClSiO) δ (ClSiO) τCH ₃ δ (ClSiO) ρ (SiCl ₂) τCH ₃ δ (ClSiC) δ (SiCl ₂) δ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) δ (SiOSi) τ (SiO) _{as} τ (SiO) _s
232 ср. dp	238				29	C ₂ 242 ClSiO C ₁ 240 τCH ₃ C ₂ 241 ClSiO C ₁ 219 τCH ₃ C ₂ 222 τCH ₃ C ₂ 220 ClSiC C ₁ 212 ClSiCl C ₂ 214 ClSiCl C ₂ 200 ClSiCl C ₁ 174 ClSiO C ₂ 176 ClSiO C ₁ 151 ClSiO C ₂ 139 ClSiO C ₂ 133 ClSiC C ₂ 65 SiOSi C ₂ 24 τSiO C ₂ 6 τSiO	C _{2v} 458 ClSiO C _s 394 ClSiO C _{2v} 431 SiCl C _s 322 ClSiO C _{2v} 380 ClSiO C _s 242 ClSiO C _{2v} 253 ClSiO C _s 234 ClSiO C _{2v} 225 τCH ₃ C _s 230 τCH ₃ C _{2v} 222 ClSiO C _s 219 ClSiC C _{2v} 218 ClSiC C _s 166 ClSiO C _{2v} 170 ClSiO C _s 143 ClSiO C _{2v} 146 ClSiO	δ (ClSiO) δ (ClSiO) τCH ₃ δ (ClSiO) ρ (SiCl ₂) τCH ₃ δ (ClSiC) δ (SiCl ₂) δ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) δ (SiOSi) τ (SiO) _{as} τ (SiO) _s
196 ср. dp 176 ср. dp 145 о. с. dp	200 187 144				31 32 33 34 35 36 37 38 39	C ₂ 242 ClSiO C ₁ 240 τCH ₃ C ₂ 241 ClSiO C ₁ 219 τCH ₃ C ₂ 222 τCH ₃ C ₂ 220 ClSiC C ₁ 212 ClSiCl C ₂ 214 ClSiCl C ₂ 200 ClSiCl C ₁ 174 ClSiO C ₂ 176 ClSiO C ₁ 151 ClSiO C ₂ 139 ClSiO C ₂ 133 ClSiC C ₂ 65 SiOSi C ₂ 24 τSiO C ₂ 6 τSiO	C _{2v} 458 ClSiO C _s 394 ClSiO C _{2v} 431 SiCl C _s 322 ClSiO C _{2v} 380 ClSiO C _s 242 ClSiO C _{2v} 253 ClSiO C _s 234 ClSiO C _{2v} 225 τCH ₃ C _s 230 τCH ₃ C _{2v} 222 ClSiO C _s 219 ClSiC C _{2v} 218 ClSiC C _s 166 ClSiO C _{2v} 170 ClSiO C _s 143 ClSiO C _{2v} 146 ClSiO	δ (ClSiO) δ (ClSiO) τCH ₃ δ (ClSiO) ρ (SiCl ₂) τCH ₃ δ (ClSiC) δ (SiCl ₂) δ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) ρ (SiCl ₂) δ (SiOSi) τ (SiO) _{as} τ (SiO) _s

¹ Частоты, различающиеся по расчету для разных конформеров не более чем на $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ при максимальном значении РПЭ для одной и той же внутренней координаты, приводятся только один раз без указания конформера.
² Указывается координата с максимальным значением РПЭ.

Так, полоса 232 см^{-1} , сильная в спектре КР жидкости, становится слабой в спектре КР кристалла. Сложная полоса 340 см^{-1} , имеющая плечо с низкочастотной стороны в спектре КР жидкости, имеет симметричный контур с максимумом при 325 см^{-1} в кристалле. В ИК спектре кристалла вместо полосы 340 см^{-1} наблюдается дублет 325 и 319 см^{-1} . В спектре кристалла по сравнению с жидкостью значительно уменьшается интенсивность линии 145 см^{-1} , сдвигаются в низкочастотную сторону полосы, связанные с валентными колебаниями $\nu(\text{SiCl}_2)$. Все эти изменения, включая и сдвиг полосы валентного колебания $\nu(\text{SiO})_{as}$, вряд ли можно

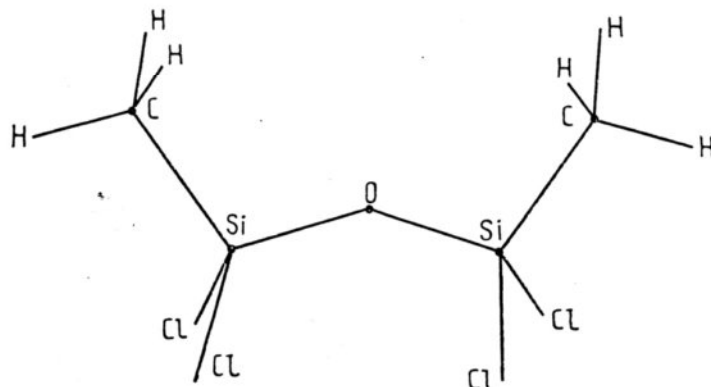


Рис. 2: Конформер ДМТХДС симметрии C_{2v}

объяснить только увеличением валентного угла SiOSi . По-видимому, указанные изменения связаны с изменением конформационного состава.

Помимо исследования колебательных спектров в различных фазовых состояниях изучалась температурная зависимость спектров в пределах одной фазы. Исследования проводились в температурных диапазонах: $100\text{—}20^\circ\text{C}$ для газа (ИК), $20\text{—}20^\circ\text{C}$ для жидкости, $-25\text{—}-140^\circ\text{C}$ для кристалла (КР) и до -190°C (ИК). Существенных изменений в спектрах при этом обнаружено не было.

Деформационные колебания наиболее чувствительны к поворотной изомерии. Расчет показал, что наблюдается это и в случае молекулы ДМТХДС. При этом колебания, имеющие близкие формы, могут различаться по частотам, в то же время колебания различных форм разных конформеров могут иметь близкие частоты, поэтому при сравнении спектров различных агрегатных состояний нельзя однозначно судить об изменении конформационного состава ДМТХДС, даже если оно и имеет место.

Summary

The IR spectra of 1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetrachlorodisiloxane in gaseous, liquid and crystalline states are obtained and the Raman spectra of this compound in liquid and crystalline states are measured. The complete vibrational assignment of this molecule is carried out by the normal coordinate analysis. No temperature dependence of the vibrational spectra in gaseous, liquid and crystalline states is observed.

Литература

1. Noll W.—Angew. Chem., 1963, B. 75, N 1, S. 123—130.
2. Airey W., Glidewel C., Robiette A. G., Heldrick G. H.—J. Mol. Structure, 1971, v. 8, N 4, p. 413—422.
3. Csakvari B., Wagner Zs., Gömöry P. e.a.—J. Organometal. Chem., 1976, v. 107, N 2, p. 287—296.
4. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Игнатьев И. С. Колебания простых молекул со связями Si—O .—Л.: Наука, 1980.—158 с.
5. Kriegsman H.—Zs. anorg. allg. Chem., 1959, B. 298, N 2, S. 223—231.
6. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Давыдова В. П.—Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 1, с. 120—122.
7. Волкова Л. М., Чумаевский Н. А.—Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 598—601.

Поступило в редакцию 16.02.83.