

研 究 簡 報

羥基硅烷氫鍵体系*

楊贊熹 丁秀榮** 張德蘇

(中国科学院化学研究所)

根据紅外及 Raman 光譜数据,羥基硅烷的羥基能相互締合而形成分子間氫鍵^[1-4]。羥基硅烷与各种碱性化合物間的氫鍵体系,却直到最近才为 West 等^[5]所注意。他們根据羥基硅烷与二乙醚及对称三甲苯間氫鍵体系的 O—H 伸縮振動譜帶位移 $\Delta\nu$ 以比較羥基硅烷与相应羥基碳烷(醇)中羥基的酸性。由于他們只采用两种碱性化合物,所以很难可靠地比較各羥基硅烷中羥基的酸性。

我們測定二甲基二羥基硅烷、二苯基二羥基硅烷、三甲基羥基硅烷及三苯基羥基硅烷的自由 O—H 及与七种含氧、含氮化合物成氫鍵締合后的 O—H 伸縮振動譜帶的頻率 ν 、表觀半寬度 $\nu_{1/2}^a$ 及表觀积分強度 B , 結果列于表 1 及表 2 中。

表 1 自由 O—H 的伸縮振動譜帶

羥基硅烷	O—H 譜 帶		
	ν , 厘 米 ⁻¹	$\nu_{1/2}^a$, 厘 米 ⁻¹	$B \cdot 10^{-4}$, 克分子 ⁻¹ · 升 · 厘米 ⁻² · log _e
(CH ₃) ₃ SiOH	3694	23	0.82
(CH ₃) ₂ Si(OH) ₂	3694	29	0.52*
(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	3682	22	1.11
(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂	3682	28	0.70*

* 以 O—H 的克当量浓度为准計算得的表觀积分強度。

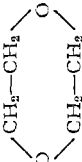
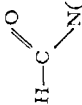
自由 O—H 伸縮振動譜帶

角戶等^[1]在二乙基二羥基硅烷的四氯化碳稀溶液中发现两条 O—H 振動譜帶,主要的譜帶位于 3676 厘米⁻¹,另一很微弱的則在 3610 厘米⁻¹处。他們认为均是自由的 O—H 振動,未作进一步解释。后来, Damm 等^[6]在研究二苯基二羥基硅烷、二乙基二羥基硅烷及其他数种羥基硅烷的四氯化碳稀溶液紅外光譜时亦指出,在 3690 及 3610 厘米⁻¹处出現两条譜帶,也未加解释。我們在不同实验条件下观测二苯基二羥基硅烷在四氯化碳稀溶液中的 O—H 吸收帶。若记录光譜时,未在补偿光路中置入厚度相同盛四氯化碳溶剂的吸收池,則除在 3682 厘米⁻¹处出現一条不完全对称(于高波数方面显示出明显的肩峯)的吸收帶外,尚在 3610 厘米⁻¹附近出現另一条很微弱的吸收帶,該譜帶的位置与角戶等^[1]及 Damm 等^[6]所观察的相同。但是当采用双光束补偿測定法时,3682 厘米⁻¹处的

* 一九六三年五月十七日收到。

** 中国科学院兰州化学物理研究所。

表 2 氫鍵體系的 O—H 伸縮振動譜帶

O—H 譜帶	羧基硅烷	溶 劑						
		C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃ COC ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	
$\Delta \nu^*$ 厘米 ⁻¹	(CH ₃) ₃ SiOH	51	54	122	188	227	236	247
	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	58	68	—	302	300	309	359
	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂	59	69	174	283	281	298	373
$\frac{\Delta \nu}{\nu} \cdot 100\%^{**}$	(CH ₃) ₃ SiOH	1.38	1.46	3.31	5.08	6.14	6.38	6.70
	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	1.58	1.85	—	8.19	8.13	8.39	9.75
	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂	1.60	1.87	4.73	7.68	7.62	8.08	10.1 ₂
$\nu_{1/2}^{\theta}$, 厘米 ⁻¹	(CH ₃) ₃ SiOH	47	54	177	—	147	152	280
	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	60	53	—	192	202	204	330
	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂	58	47	279	208	247	185	260
$B \cdot 10^{-4}$, 克分子 ⁻¹ · 厘 米 ⁻² · log ϵ	(CH ₃) ₃ SiOH	1.2 ₅	1.1 ₈	6.4 ₀	—	6.1 ₀	5.3 ₀	—
	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH	1.6 ₆	2.9 ₁	—	5.7 ₈	9.0 ₆	7.0 ₀	13.2
	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂ ***	2.3 ₃	2.0 ₉	12.0	5.9 ₈	9.4 ₀	7.2 ₅	8.4 ₁

* 表 1 所列的自由 O—H 振動與氫鍵體系的 O—H 振動間的波數差。 ** 上項波數差 $\Delta \nu$ 與自由振動波數 ν 比的百分數。

*** 二羧基二羧基硅烷的表現積分強度是以 O—H 基的克當量濃度為準計算的。

譜带即成为完全对称,同时 3610 厘米⁻¹附近的譜带完全消失。同样,用双光束补偿法所测得的二甲基二羟基硅烷、三苯基羟基硅烷及三甲基羟基硅烷的自由 O—H 伸縮振动譜带均完全对称。可見上述干扰是由于四氯化碳中所含少量水分所致。当浓度很稀,吸收液层很厚时,这种影响就变得更明显。水在四氯化碳中的两条 O—H 伸縮振动吸收带的位置是 $\nu_{as} = 3705$ 厘米⁻¹, $\nu_s = 3614$ 厘米⁻¹[7], 与我們所观察到的干扰譜带位置相同。

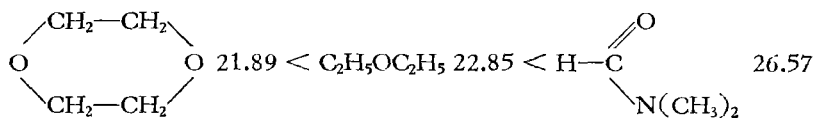
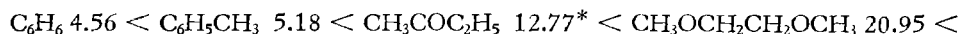
由表 1 可見,二苯基二羟基硅烷和三苯基羟基硅烷的自由 O—H 譜带的頻率均为 3682 厘米⁻¹,略低于二甲基二羟基硅烷和三甲基羟基硅烷的譜带頻率(3694 厘米⁻¹)。同时,苯基羟基硅烷的表观积分强度略高于相应的甲基羟基硅烷。显然这是由于苯环上的 π -电子与 O—H 相互作用所致。这种类型的相互作用在类似的苯基羟基碳烷中已得到証实[8]。二羟基硅烷譜带的表观半宽度略大于含同类取代基(甲基或苯基)的一羟基硅烷,但其表观积分强度却仅约为相应一羟基硅烷的 60%,这是由于分子内两羟基相互影响之故。

羟基硅烷 O—H 基的酸性

氢键体系的 O—H 譜带位移 $\Delta\nu$ 曾用作 O—H 基酸性的量度,但亦曾发现个别不适应的例外[9]。我們认为,在 O—H 氢键体系中,碱性基团的碱性和羟基的酸性是决定 $\Delta\nu$ 的主要因素,但此外,在实验中所测得的 $\Delta\nu$ 还受許多其他因素(如測量誤差、空間因素等)的影响,当两化合物羟基的酸性相差較小时,这种差别可能为其他因素所引起的差异所掩盖,因而不宜将測量个别氢键体系所得的 $\Delta\nu$ 值,作为比較两种物质酸性的依据。但若将两种欲进行比較的酸性化合物与多种碱性化合物所成氢键体系的譜带位移 $\Delta\nu$ (或位移百分率)数值以数理統計的 t -检定法进行成对的比較[10],則可減輕其他因素的影响。

我們將表 2 中每一种羟基硅烷与六种碱性溶剂(除丁酮)所成氢键体系的 O—H 譜带位移百分率相加,得結果如下:三甲基羟基硅烷为 27.14;二苯基二羟基硅烷, 36.97;三苯基羟基硅烷, 37.89;后二者甚为相近,且均較前者为大。若以 t -检定法对于二苯基二羟基硅烷和三苯基羟基硅烷各自六个氢键体系的 O—H 譜带位移百分率作成对的比較,算得 t 值为 1.07,于自由度为 5,置信水准为 5% 时查表所得的 t 值为 2.57,可見在两种苯基羟基硅烷間并未找出显著的差异。从二苯基二羟基硅烷和三甲基羟基硅烷各自七个氢键体系的成对比較中所算得 t 值为 3.76,而自由度为 6,置信水准为 1% 时的 t 值应为 3.71,所以两者的差异显著。

同样,若将每一个碱性化合物与三种羟基硅烷所成氢键体系的 O—H 譜带位移百分率相加,依数值大小可排成下序列:



这序列大致应平行于它們的碱性序列。

氢键体系 O—H 振动譜带的表观半宽度 $\nu_{1/2}^a$ 及表观积分强度 B 亦大致随羟基硅烷的

* 因缺三苯基羟基硅烷-丁酮体系的数据,为便于比較,补以二苯基二羟基硅烷-丁酮体系的 4.73。

酸性和溶剂的碱性而增加(見表 2)。可見这两参量亦可作为物質的酸性或碱性的量度。

实 驗 部 份

試剂

三苯基羥基硅烷:瑞士 Fluka 产品,純度 98%。

二苯基二羥基硅烷:瑞士 Fluka 产品,純度 98%,在丙酮溶液中以水析出之,只取中間級分,如此重复三次后,于真空干燥器中<10毫米汞压及常温下干燥一周后使用。

三甲基羥基硅烷:由三甲基氟代硅烷水解分餾后制得, $n_D^{20}=1.3888$ (文献值 1.3888^[1], 1.3880^[12])。

二甲基二羥基硅烷:由二甲基二乙氧基硅烷于乙酸介质中水解制得,再于二乙醚中重結晶,熔点为 101°(同文献值^[13])。

各种溶剂:化学純或試剂純級产品,經干燥后分餾,取沸点范围 0.5° 以內的中間餾份。

紅外光譜数据的測定

所有光譜均在 Zeiss UR-10 型分光光度計和用氟化鋰稜鏡記錄。吸收池窗片均为氯化鈉所制。除二苯基二羥基硅烷四氯化碳稀溶液的个别光譜图外,其余均用双光束补偿法記錄。吸收池温度為 $34.0 \pm 0.5^\circ$, 吸收池內液体的温度,由于受光源照射而略高。必要时并于工作期間通以干燥氮气,以減輕空气中水蒸气对仪器灵敏度的影响。光譜頻率是以水蒸气及氨气的吸收带作为标准而校正。自由 O—H 狹銳吸收峯准确度約为 ± 2 厘米⁻¹, 氫鍵締合后的寬吸收带准确度約为 ± 3 厘米⁻¹, 因此 $\Delta\nu$ 的准确度約为 ± 5 厘米⁻¹。仪器的杂散光強,在实验波长范围内經測定均<1%,因而未加以校正。

表观积分強度 B 是在光密度 $\ln \frac{I_0}{I}$ - 頻率 ν (厘米⁻¹) 图以 Amsler 求积仪測量面积,再按 $B = 1/cl \int \ln I_0/I d\nu$ 計算。其中 c 是溶液浓度(克分子/升), l 是吸收液层厚度(厘米),其余部分为求积仪所求得的面積。

表 1 所列自由 O—H 吸收带数值均为四至六次測定的平均值。溶液浓度,除二苯基二羥基硅烷因受溶解度限制,使用 0.5 毫克分子/升外,其余均使用 2—20 毫克分子/升。液层厚度用 0.10, 及 1.4₀ 厘米两种。狹縫的光譜寬度在 3500 厘米⁻¹附近均約为 4 厘米⁻¹。

表 2 所列的締合 O—H 吸收带的数值,除二苯基二羥基硅烷-苯及二苯基二羥基硅烷-甲苯体系在 2 毫克分子/升下測量外,其余均用 10—20 毫克分子/升,液层厚度使用 0.060₁ 及 0.10₁ 厘米两种。狹縫的光譜寬度在 3500 厘米⁻¹附近均約为 8 厘米⁻¹。

志謝: 本工作承錢人元教授关怀和指导,并承本所江英彥先生供給三甲基羥基硅烷及二甲基二羥基硅烷試样,謹表深切謝意。

参 考 文 献

- [1] M. Kakudo (角 戸), P. N. Kasai (笠 井) and T. Watase (渡 瀬), *J. Chem. Phys.* **21**, 1894 (1954).
- [2] В. И. Касаточкин и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.* **18**, 726 (1954).
- [3] М. И. Батуев, *ДАН СССР* **95**, 531 (1954); *C. A.* **50**, 6089 (1955).
- [4] W. S. Tatlock and E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **17**, 1555 (1952).
- [5] R. West and R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6145 (1959).

- [6] K. Damm und W. Noll, *Kolloid-Z.* **158**, 97 (1958).
[7] E. Greinacher, W. Lüttke und R. Mecke, *Z. Elektrochem.* **59**, 23 (1955).
[8] M. Oki (大木) and H. Iwamura (岩村), *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 955 (1959).
[9] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", p. 91, Reinhold, New York, 1960.
[10] O. L. Davies (ed.), "Statistical Method in Research and Production", 2nd. ed., pp. 57—8, Oliver and Boyd, London, 1949.
[11] L. H. Sommer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2282 (1946).
[12] R. O. Saver, *ibid.* **66**, 1707 (1944).
[13] S. W. Kantor, *ibid.* **75**, 2712 (1953).

СИЛАНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

ЯН Цзань-Си, ДИНЬ Сюй-Жун и ЧЖАН Дэ-Хэ

(Институт химии АН Китая)

Резюме

Измерены частоты ν , кажущиеся полуширины $\nu_{1/2}^a$ и кажущиеся интегральные интенсивности B полос валентных колебаний свободных О—Н групп триметилсиланола, диметилсиландиола, трифенилсиланола и дифенилсиландиола (см. табл. 1). Обсуждены влияния внутримолекулярных взаимодействий между двумя О—Н группами молекул силандиолов или между О—Н группой и π -электронами бензольных ядер на эти три параметра.

Измерены кажущиеся полуширины $\nu_{1/2}^a$, кажущиеся интегральные интенсивности B и смещения пика $\Delta\nu$ полос валентных колебаний О—Н групп в системах с водородной связью между дифенилсиландиолом, трифенилсиланолом и триметилсиланолом с одной стороны, и семью растворителями с другой (см. табл. 2). На основании процентов смещений $\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 100\%$ полос валентных колебаний сопоставлены кислотности О—Н групп этих трех силанолов. Эксперименты показывают, что разность кислотностей О—Н групп дифенилсиландиола и трифенилсиланола незначима, а их кислотность значительно превышает кислотность триметилсиланола. Грубо сопоставлены и основности семи растворителей. Выяснено, что $\nu_{1/2}^a$ и B изменяются параллельно с основностями и кислотностями веществ в системах с водородной связью.