

УДК 543.42 : 535.349 : 547.24

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ  
ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА

Н. А. Чумаевский

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1152
II. Соединения, содержащие связь Э—Н (Э=Si, Ge, Sn)	1152
1. Соединения типа ЭН <sub>4</sub> (Э=C, Si, Ge)	1152
2. Связь Э—Н в галогидпроизводных	1154
3. Алкил-, алкенил-, и алкилалкенил производные, содержащие связь Э—Н	1157
III. Соединения с группировками Э—Alk (Э=Si, Ge, Sn, Pb, Alk=CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	1159
IV. Группировки с кратными связями	1161
1. Соединения с группировками Э—CH=CH <sub>2</sub> и Э—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub> . Связь C=C и концевые метиленовые группы (=CH <sub>2</sub> )	1161
2. Ацетиленовые производные. Связь C≡C	1162
V. Связь Э—C (Э=Si, Ge, Sn, Pb)	1162
VI. Связь Э—X (Э=Si, Ge, X=F, Cl, Br, J)	1166
VII. Связь Э—O (Э=Si, Ge)	1168
VIII. Соединения с Э—Э-связью	1169

## I. ВВЕДЕНИЕ

В обзоре приведен экспериментальный материал, накопленный в колебательной спектроскопии как по элементоорганическим соединениям, содержащим Si, Ge, Sn, Pb, так и по неорганическим соединениям этих элементов как, например, SiH<sub>4</sub>, HGeCl<sub>3</sub> и т. п.

Рассмотрение материала в работе проведено на примере отдельных связей и группировок, характеризующих замещение на кремнии, германии, олове и свинце.

II. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Э—Н  
(Э=Si, Ge, Sn)1. Соединения типа ЭН<sub>4</sub> (Э=C, Si, Ge)

Молекулы CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> принадлежат к точечной группе симметрии T<sub>d</sub>. Сообразно этому для них следует ожидать четыре колебательных частоты, которые все активны в раман-спектре (Р) и лишь частоты трижды вырожденных колебаний — в инфракрасном спектре поглощения (ИК). Не будем подробно останавливаться на молекуле метана<sup>1,2</sup>, а несколько слов скажем лишь о SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub>.

Результаты по исследованию колебательных спектров силана и германа приведены в ряде работ различных авторов. Из этих исследований следует отметить по раман-спектру SiH<sub>4</sub> работу Ститта и Иоста<sup>3</sup>, по раман-спектру GeH<sub>4</sub> работу Шефера и Барредо<sup>4</sup>.

Инфракрасные спектры поглощения этих соединений исследованы Тиндалем и другими<sup>5-7</sup>. Данные по колебательным спектрам SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> имеются и в работах<sup>8-12</sup>.

ТАБЛИЦА 13

Частоты колебаний молекул типа ЭН<sub>4</sub> (симметрия T<sub>d</sub>)

$\nu, \text{см}^{-1}$	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>		GeH <sub>4</sub>	
	(Р и ИК) <sup>а</sup>	(Р) <sup>а,б</sup>	(ИК) <sup>б,в</sup>	(ра) <sup>а</sup>	(ИК) <sup>б,7</sup>
$\nu_1 (a)$	2914 (Р)	2180	—	2089 (10)	—
$\nu_2 (e)$	1526	970	975 <sup>в</sup>	920 <sup>б</sup> (3)	932 <sup>в</sup>
$\nu_3 (f_2)$	3020 (ИК) (Р)	2183	2191	2106 (2)	2114
$\nu_4 (f_2)$	1306 (ИК)	910	910	816 <sup>б</sup> (0)	818

<sup>а</sup> Съемка GeH<sub>4</sub> проводилась при -100°.  
<sup>б</sup> Интерпретация авторов работы<sup>4</sup> такая, что  $\nu_2(e)=816 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_4(f_2)=920 \text{ см}^{-1}$ . По соотношению интенсивностей для этих линий и по данным ИК-спектроскопии<sup>6,7</sup> больше подходит интерпретация, показанная в табл. 1.  
<sup>в</sup> Авторы дают объяснение появлению запрещенной в ИК-спектре частоты  $\tilde{\nu}_2(e)$ .

Данные табл. 1 и рис. 1 в основном базируются на этих работах. С результатами исследования колебательных спектров дейтеропроизводных силана можно ознакомиться в работе Мила и Вильсона<sup>13</sup>, Поло и Вильсона<sup>14</sup>. Первая из работ посвящена ИК-спектрам поглощения SiD<sub>4</sub>, HSiD<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, а вторая (SiH<sub>3</sub>D).

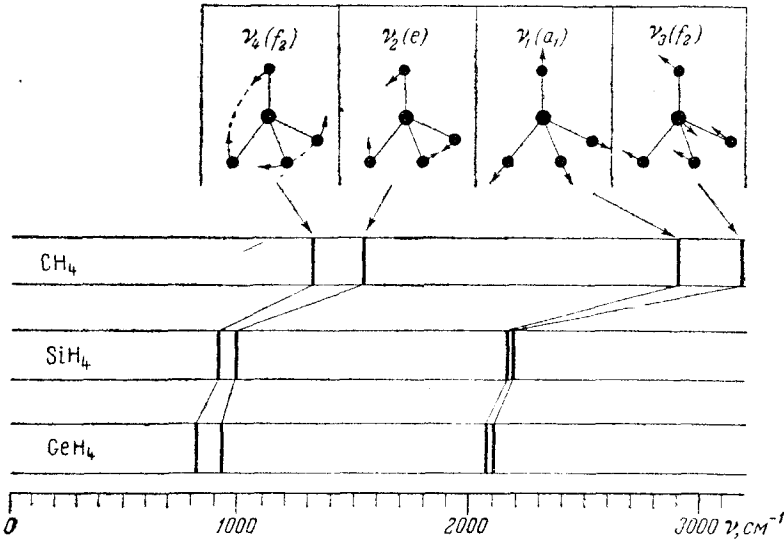


Рис. 1. Молекулы типа ЭН<sub>4</sub> (симметрия T<sub>d</sub>)

Имеются также расчеты колебательных спектров метана<sup>2</sup> и силана<sup>15</sup>. Из расчетов следует, что для соединений типа ЭН<sub>4</sub> по ряду Э=C, Si, Ge, Sn значение силового коэффициента связи Э—Н уменьшается (расчет полностью симметричного колебания) (см. рис. 2).

Э	$K_q(\text{Э}-\text{H}), \text{см}^{-1}$	$r_{\text{Э}-\text{H}}, \text{А}$	Ссылки на литературу
C	$8,34 \cdot 10^6$	1,09	2
Si	$4,67 \cdot 10^6$	1,4798	14,15,17
Ge	$4,3 \cdot 10^6$	1,54	5,16
Sn	$\sim 3,8 \cdot 10^6$	—	16

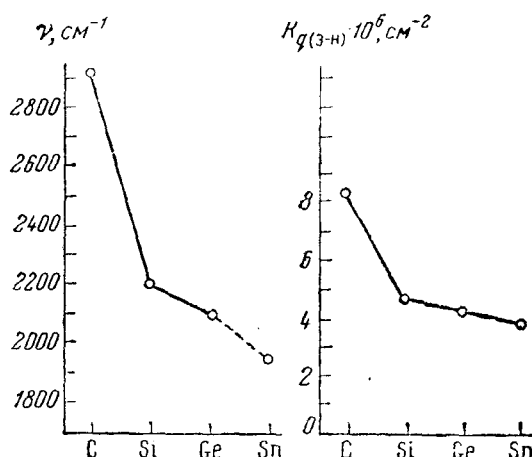


Рис. 2. Частоты колебаний и силовые коэффициенты Э—Н связей молекул типа ЭН<sub>4</sub> (Э—C, Si, Ge, Sn)

## 2. Связь Э—Н в галоидпроизводных (Э=C, Si, Ge)

Для моногалоидзамещенных метана, силана и германа основные результаты по Э—Н колебаниям приведены в табл. 2, а также на рис. 3.

ТАБЛИЦА 2

Частоты колебаний группировок ЭН<sub>3</sub> в молекулах типа ЭН<sub>3</sub>X (Э=C, Si, Ge; X=F, Cl, Br, J) (симметрия C<sub>3v</sub>)\*

	CH <sub>3</sub> F <sup>1</sup>	SiH <sub>3</sub> F <sup>18</sup>		CH <sub>3</sub> Br <sup>1</sup>	SiH <sub>3</sub> Br <sup>18</sup>
$\nu_s(a_1)$	2964	2196		2972	2196
$\nu_{as}(e)$	2982	2206		3056	2200
$\delta_s(a_1)$	1475	990		1305	930
$\delta_{as}(e)$	1471	943		1445	950
	CH <sub>3</sub> Cl <sup>1</sup>	SiH <sub>3</sub> Cl <sup>18</sup>	GeH <sub>3</sub> Cl <sup>18</sup>	CH <sub>3</sub> J <sup>1</sup>	SiH <sub>3</sub> J <sup>20,21</sup>
$\nu_s(a_1)$	2966	2185	2121	2970	2192
$\nu_{as}(e)$	3042	2201	2129	3060	2205
$\delta_s(a_1)$	1355	949	848	1251	903
$\delta_{as}(e)$	1454	954	874	1440	941

\* Типы колебаний и отнесение частот даны также на рис. 3.

В работе Андерсена и Бака<sup>22</sup> рассмотрены ИК-спектры поглощения SiD<sub>3</sub>Cl, SiH<sub>3</sub>F и SiD<sub>3</sub>F. Колебательно-вращательный спектр монохлорсилана рассмотрен в работе<sup>23</sup>. Съемка спектра SiH<sub>3</sub>Cl производилась в области 650—2200 см<sup>-1</sup>.

Мэйо, Опитц и Пик<sup>24</sup> исследовали ИК-спектры поглощения SiH<sub>3</sub>Br и SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, раман-спектры этих соединений были исследованы ранее<sup>25</sup>.

Что касается дигалоидзамещенных, то здесь мы приводим результаты по молекулам CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> и SiH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (табл. 3 и рис. 4).

В случае тригалоидпроизводных частоты Э—Н колебаний лежат в интервалах, указанных в табл. 4; о ходе изменения частот для молекул типа ЭНХ<sub>3</sub> можно судить по рис. 6.

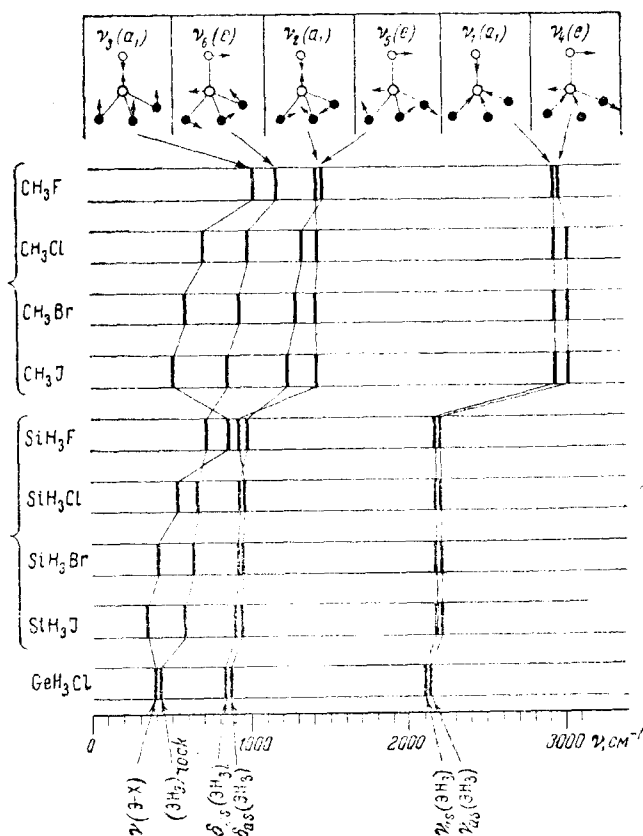


Рис. 3. Молекулы типа ЭН<sub>3</sub>X (симметрия C<sub>3v</sub>)

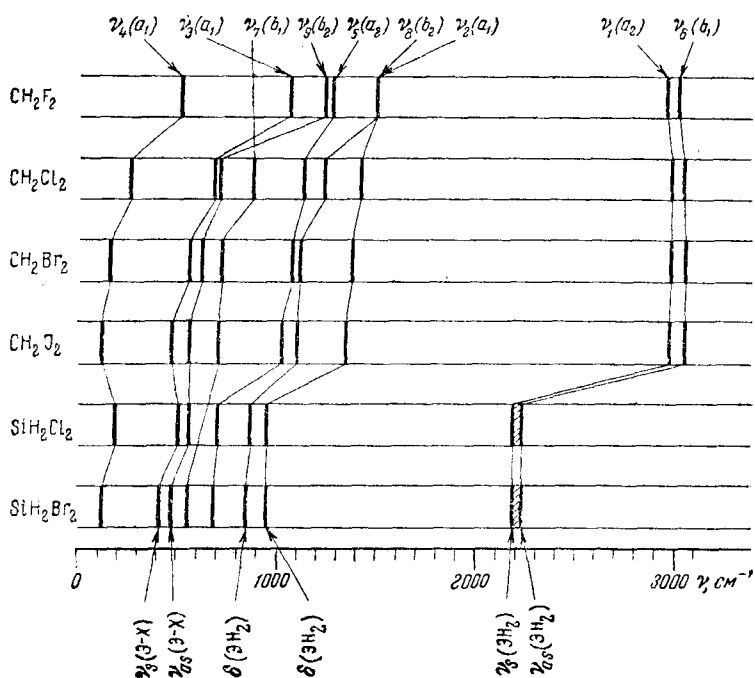


Рис. 4. Молекулы типа ЭН<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (симметрия C<sub>2v</sub>)

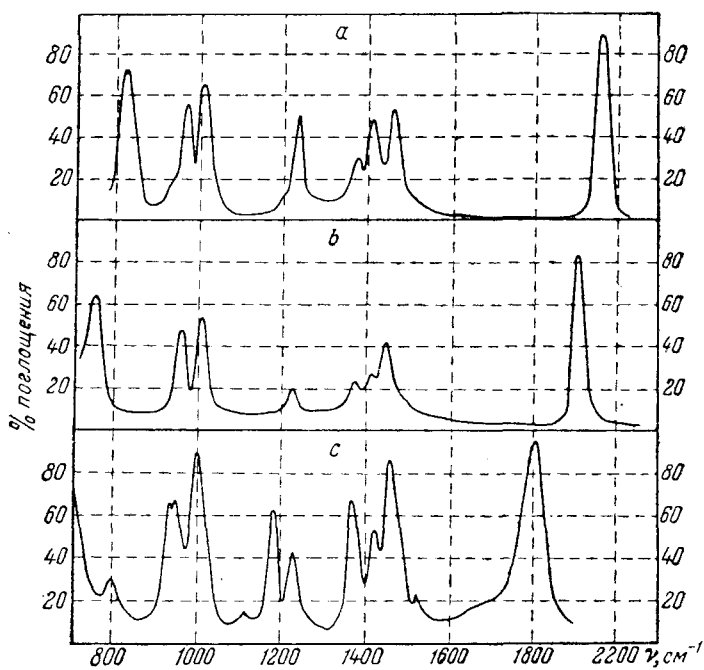


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения соединений типа  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—ЭН}$ , где Э = Si, Ge, Sn (a —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ , b —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ , c —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}_3$ )

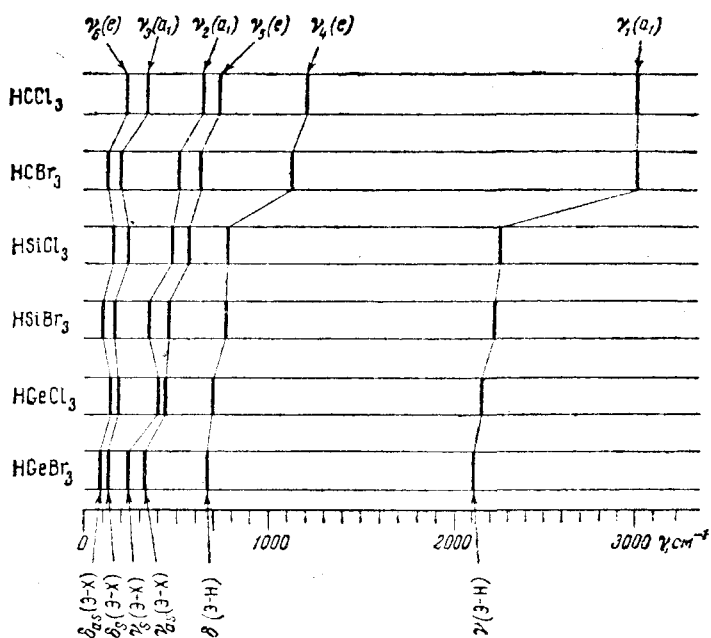


Рис. 6. Молекулы типа ЭНХ<sub>3</sub> (симметрия  $C_{3v}$ )

ТАБЛИЦА 3

Частоты колебаний группировок ЭН<sub>2</sub> в молекулах типа ЭН<sub>2</sub>Х<sub>2</sub>  
(симметрия C<sub>2v</sub>). Х=F, Cl, Br, J

	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (P) <sup>26</sup>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (P) <sup>26</sup>	(ИК) <sup>26</sup> SiH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (P)	
$\nu_s(a_1)$	2963		2988	2200	2206
$\nu_{as}(b_1)$	3030		3061	—	2232
$\delta(a_1)$	1509		1388	942	925
$\delta(b_2)$	1509		1133	843	828

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>1</sup>	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ИК) <sup>27</sup>	CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> <sup>26</sup>	
$\nu_s(a_1)$	2984	2200	2968	
$\nu_{as}(b_1)$	3048	2200	3048	
$\delta(a_1)$	1429	953	1348	
$\delta(b_2)$	1255	877	1103	

ТАБЛИЦА 4

Частоты Э—Н колебаний в молекулах типа ЭНХ<sub>3</sub>\*  
(Э=C, Si, Ge; Х=F, Cl, Br) (симметрия C<sub>3v</sub>)

	CHF <sub>3</sub> (P) <sup>28</sup>	SiHF <sub>3</sub> (ИК) <sup>28</sup>	(ИК) <sup>1</sup> CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (P)		(ИК) <sup>29</sup> SiHCl <sub>3</sub> (P) <sup>30,31</sup>		GeHCl <sub>3</sub> (P) <sup>32</sup>
$\nu$	3062	2315	3033	3019	2262	2258	2159
$\delta$	1376	851	1205	1215	802	799	699

	CHBr <sub>3</sub> (P) <sup>28</sup>	SiHBr <sub>3</sub> (P) <sup>28</sup>	GeHBr <sub>3</sub> (P) <sup>32</sup>
$\nu$	3022	2236	2116
$\delta$	1143	770	674

\* К сожалению, не могут быть использованы результаты работ по раман-спектрам<sup>33,34</sup> SnHХ<sub>3</sub>, так как в них не даны частоты для Sn—Н связи.

### 3. Алкил- и алкилалкенилпроизводные, содержащие связь Э—Н (Э=Si, Ge, Sn)

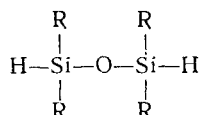
Алкилсиланы исследованы в работах ряда авторов. Вестермарком<sup>35</sup> показано, что  $\text{>Si—H}$  группировкам отвечают интенсивные ИК-полосы поглощения в области 2109 см<sup>-1</sup>,  $\text{>SiH}_2$  в 2132—2136 см<sup>-1</sup> и —SiH<sub>3</sub> в 2164 см<sup>-1</sup>. В случае (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>  $\nu_{\text{Si—H}} = 2155$  см<sup>-1</sup>, для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiH  $\nu_{\text{Si—H}} = 2136$  см<sup>-1</sup> \*. ИК-спектры алкилсиланов, содержащих те же самые группировки исследованы и в других работах<sup>36</sup>. ИК-спектры поглощения трифенилсилана ( $\nu_{\text{Si—H}} = 2135$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{Si—H}} = 805$  см<sup>-1</sup>) и трипропилсилана ( $\nu_{\text{Si—H}} = 2108$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{Si—H}} = 820$  см<sup>-1</sup>) исследованы Капланом<sup>37</sup>. Диалкилсиланы (RR'SiH<sub>2</sub>) исследовали Вест и Рохов<sup>38</sup> — для соединений с R — алифатическим радикалом  $\nu_{\text{Si—H}} = 2083—2096$  см<sup>-1</sup>, с R — ароматическим  $\nu_{\text{Si—H}} = 2096—2118$  см<sup>-1</sup>. Исследовались<sup>39,40</sup> также раман-спектры ряда соединений с группировками  $\text{>SiH}$ ,  $\text{>SiH}_2$  и —SiH<sub>3</sub>. Из этих работ сле-

\* В этой работе приводятся ИК-спектры поглощения двадцати восьми соединений (область съемки 2—15 м).

дует, что  $\nu_{\text{Si-H}}$  для  $\text{>SiH}$  лежат около  $2120 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Si-H}}$  для  $\text{>SiH}_2$  около  $2135 \text{ см}^{-1}$  и для  $-\text{SiH}_3$   $\nu_{\text{Si-H}} = 2155 \text{ см}^{-1}$ . Результаты работы<sup>41</sup> по ИК-спектрам поглощения диалкилсиланов типа  $\text{RR'SiH}_2$  совпадают с результатами предыдущей работы<sup>38</sup>.

Что касается алкилалкенилсиланов, содержащих Si—H связь, то для них  $\nu_{\text{Si-H}}$  лежат практически в тех же самых областях, что и для алкилсиланов<sup>29</sup>.

Эти же соотношения соблюдаются и для дигидриддисилоксанов строения



(где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и для большого числа полимеров—продуктов взаимодействия дигидриддисилоксанов с диалкенами<sup>29,42,43</sup>.

Из расчетов следует отметить работы Ковалева<sup>44-46</sup>, из которых следует, что для алкилсиланов прочность связи Si—H ниже, чем в  $\text{SiH}_4$ . На примере ряда  $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ) показано<sup>46</sup>, что с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп на атоме кремния прочность связи Si—H уменьшается, —соответствующий силовой коэффициент  $K_{q(\text{Si-H})}$  понижается (этим следует объяснить сдвиг  $\nu_{\text{Si-H}}$  в сторону меньших частот).

Для галоидсиланов наблюдается обратная закономерность — частоты  $\nu_{\text{Si-H}}$  по мере увеличения числа атомов галоида на Si растут по сравнению с  $\text{SiH}_4$  ( $K_{q(\text{Si-H})}$  для них также несколько выше). Материал по Si—H колебаниям имеется также в ряде других работ, в частности у Кригсманна<sup>47,48</sup>.

По соединениям, содержащим Ge—H и Sn—H связи имеется сравнительно небольшое число работ. Так например, Вест<sup>49</sup> для трифенилгермана дает  $\nu_{\text{Ge-H}} = 2040 \text{ см}^{-1}$ , а для  $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$   $\nu_{\text{Ge-H}} = 2060 \text{ см}^{-1}$ . Исследованы ИК-спектры поглощения некоторых алкилгерманий-гидридов<sup>50</sup> типа  $\text{R}_3\text{GeH}$  (1),  $\text{R}_2\text{GeH}_2$  (2) и  $\text{RGeH}_3$  (3) [ $\text{R}$  (1) = этил, пропил;  $\text{R}$  (2) = этил, бутил, гексил, гептил, октил;  $\text{R}$  (3) = амил, гексил, гептил, октил]. Для  $\text{>GeH}$  группировок  $\nu_{\text{Ge-H}} = 2010 \text{ см}^{-1}$ ; для  $\text{>GeH}_2$   $\nu_{\text{Ge-H}} = 2035 \text{ см}^{-1}$  и для  $-\text{GeH}_3$   $\nu_{\text{Ge-H}} = 2065 \text{ см}^{-1}$ .

Частоты валентных колебаний Ge—H и Sn—H ниже частот Si—H колебаний. Наглядным примером этому может служить ряд соединений<sup>16,51</sup>  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{ЭН}$  ( $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) (см. рис. 5).

Частота  $\text{Э—H}$  колебания закономерно снижается от Si к Sn (то же самое происходит и с  $\delta_{\text{Э-H}}$ ; понижение  $\delta$  от  $\sim 810 \text{ см}^{-1}$  до  $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ ).

Следует указать также на работы, посвященные соединениям типа  $\text{H}_3\text{Э—ЭН}_3$  — дисилану и дигерману. Дисилан исследован Гутовским и Стейскалом<sup>52</sup>, для него  $\nu_{\text{Si-H}}$  лежат в области  $2154\text{—}2181 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{Si-H}}$  — лежат в области  $843\text{—}910 \text{ см}^{-1}$ .

В случае дигермана<sup>53</sup>  $\nu_{\text{Ge-H}}$  лежат в области  $2078\text{—}2114 \text{ см}^{-1}$ . Авторы этой работы отмечают закономерное снижение частот колебаний при переходе от этана к дисилану и дигерману.

Расчет дисилана выполнен Ковалевым<sup>54</sup>,  $K_{q(\text{Si-H})}$  для дисилана равен  $4,51 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , т. е. он весьма близок к  $K_{q(\text{Si-H})}$  в силане. Результаты по  $\nu_{\text{Si-H}}$  для дисилилацетилена<sup>55</sup> близки к данным по дисилану<sup>52</sup>.

Трисилиламин исследован Эбсвортом и другими<sup>56</sup>, а в<sup>47</sup> найдено для  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$   $\nu_{\text{Si-H}} = 2168 \text{ см}^{-1}$ .

В работе Смита и Ангелотти<sup>57</sup> делаются попытки корреляций частот Si—H колебаний с молекулярной структурой. Из этой работы следует,

что смещение  $\nu_{\text{Si-H}}$  зависит от электроотрицательности заместителей на Si; смещение практически пропорционально изменению электроотрицательности.

В заключение интересно отметить следующее.

Полосы  $\text{Э-H}$  колебаний ( $\text{Э} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) изолированы от остальной части спектра и достаточно интенсивны. Они лежат в области частот, изолированной как от валентных колебаний  $\text{C-H}$ , так и от колебаний, связанных с другими функциональными группами (связями). Такая изолированность  $\text{Э-H}$  колебаний в значительной мере облегчает задачу идентификации соединений, содержащих данные связи (группировки). В области  $\text{Э-H}$  колебаний лежат лишь частоты валентных  $\text{C} \equiv \text{C}$  и  $\text{C} \equiv \text{N}$  колебаний.

Из приведенного в данном разделе материала следует, что в общем случае полосы валентных  $\text{Si-H}$  колебаний лежат в интервале частот  $2100-2300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{Ge-H}$  колебаний около  $2000-2200 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{Sn-H}$  около  $1800-2000 \text{ см}^{-1}$ .

Обращает на себя внимание закономерное снижение частот  $\text{Э-H}$  колебаний по ряду  $\text{C, Si, Ge, Sn}$ . Наиболее резко изменения частот при переходе от  $\text{C}$  к  $\text{Si}$ , далее по ряду  $\text{Si, Ge, Sn}$  они менее значительны. Основная причина изменения частот — изменение силовых коэффициентов связей  $\text{Э-H}$ . Для значений силовых коэффициентов также наиболее резок переход от  $\text{C}$  к  $\text{Si}$ , —  $K_{q(\text{C-H})}$  почти в два раза больше  $K_{q(\text{Si-H})}$ .

В случае галогидпроизводных частоты  $\text{Э-H}$  колебаний несколько выше, чем для алкил- и алкилалкенилпроизводных (в основном силанов, так как по ним мы располагали достаточно обширным материалом). Это связано с несколько большим значением силовых коэффициентов  $\text{Э-H}$  связи в галогидсиланах.

Частоты алкилпроизводных, с одной стороны, и алкилалкенилпроизводных кремния — с другой, мало отличаются друг от друга, что довольно убедительно говорит о достаточно высокой характеристичности  $\text{Si-H}$  колебаний для данных классов соединений. Это же самое можно отнести и к  $\text{Ge-H}$  колебаниям.

### III. СОЕДИНЕНИЯ С ГРУППИРОВКАМИ $\text{Э-Alk}$ и $\text{Э-C}_6\text{H}_5$ ( $\text{Э} = \text{Si, Ge, Sn, Pb; Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$ )

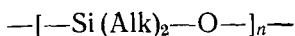
Рассмотрим область частот в  $1150-1270 \text{ см}^{-1}$  — область наиболее специфического влияния центрального атома ( $\text{Э} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) на частоты деформационных  $\text{C-H}$  колебаний в алкильных группах группировок  $\text{Э-Alk}$ .

Прежде всего следует отметить работы, посвященные исследованию молекул типа  $\text{Э(Alk)}_4$ . Сюда нужно отнести из ранних экспериментальных исследований работы Кеттеринга и Слэтора<sup>58</sup> (правда, авторы приводят здесь лишь записи ИК-спектров поглощения  $\text{Sn(CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb(CH}_3)_4$ ,  $\text{Ge(C}_2\text{H}_5)_4$ , не давая отнесений и интерпретации полученных результатов); Ранка<sup>59,60</sup> [первая работа по раман-спектру  $\text{C(CH}_3)_4$ , вторая по  $\text{Si(CH}_3)_4$ ]; Дункана и Мюррея<sup>61</sup> по раман-спектру  $\text{Pb(CH}_3)_4$  и Андерсона<sup>62</sup>, исследовавшего раман-спектры  $\text{C(CH}_3)_4$ ,  $\text{Si(CH}_3)_4$ ,  $\text{Si(C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Sn(CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb(CH}_3)_4$  и  $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_4$ . К более поздним исследованиям относятся работы Юнга, Колера, Маккинни<sup>63</sup> (исследованы ИК-спектры поглощения  $\text{C(CH}_3)_4$ ,  $\text{Si(CH}_3)_4$  и  $\text{Ge(CH}_3)_4$ ); Ранка, Саксены и Шулла<sup>64</sup>, посвященная колебательным спектрам  $\text{C(CH}_3)_4$  и  $\text{Si(CH}_3)_4$  и их монодейтеропроизводных. Результаты по исследованию ИК-спектра поглощения  $\text{Pb(CH}_3)_4$  приведены в работе Шелине и Питцера<sup>65</sup>.

Липпинкот и Тоббин<sup>66</sup> исследовали ИК-спектры поглощения и раман-спектры  $\text{Ge(CH}_3)_4$ ,  $\text{Sn(CH}_3)_4$  и  $\text{Pb(CH}_3)_4$ , произведя расчет термодинамических функций для этих молекул. Данные по соединениям типа  $\text{Э(CH}_3)_4$  имеются также в ряде других работ<sup>67-71</sup>.



Большое число работ имеет отношение к исследованию соединений, содержащих группировки  $\text{Э} - \text{Alk}$ . К ним следует отнести исследования<sup>72</sup> по  $\text{Si} - \text{CH}_3$ , и по ИК-спектрам циклических силоксанов<sup>73</sup> строения



где  $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)$ . Соединения с группировками  $\text{Si} - \text{CH}_3$  исследовали также Ричардс и Томпсон<sup>74</sup>, Ранки и другие<sup>64</sup>, Фриш, Гудвин и Скотт<sup>75</sup>, Татлок и Рохов<sup>76</sup>, Горак, Шнайдер и Бажант<sup>77</sup>, Егоров и Бажулин<sup>78</sup> и мы<sup>42</sup>. Соединения с группировками  $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) исследованы в<sup>29</sup>, Кэем и Танненбаумом<sup>36</sup>, Харвэем и другими<sup>41</sup>, Платэ и другими<sup>79</sup>, а также Другарьян и другими<sup>80</sup>. Исследованы<sup>81</sup> соединения с группировками  $\text{Si} - \text{CH}_3$ ,  $\text{Ge} - \text{CH}_3$ ,  $\text{Sn} - \text{CH}_3$ ,  $\text{Pb} - \text{CH}_3$ ,  $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Sn} - \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Pb} - \text{C}_6\text{H}_5$  и с группировками<sup>16</sup>  $\text{Sn} - \text{CH}_3$ ,  $\text{Sn} - \text{C}_2\text{H}_5$ . Рассмотренные выше работы, находятся в хорошем согласии друг с другом в смысле совпадения данных по частотам группировок  $\text{Э} - \text{Alk}$ . Так, для  $\text{Si} - \text{CH}_3$  характерно наличие полос поглощения и раман-линий в  $1250\text{--}1258\text{ см}^{-1}$  (в случае метилхлорсиланов<sup>29</sup> частота повышается до  $1265\text{--}1267\text{ см}^{-1}$ ), для  $\text{Ge} - \text{CH}_3$  в случае алкил- и алкилалкенилгерманов частота лежит около  $1240\text{--}1242\text{ см}^{-1}$  (также несколько повышаясь для метилхлоргерманов)<sup>51</sup>, для  $\text{Sn} - \text{CH}_3$  в  $1190\text{--}95\text{ см}^{-1}$  и для  $\text{Pb} - \text{CH}_3$  в  $1170\text{ см}^{-1}$ .

ТАБЛИЦА 5

Частоты колебаний  $\text{Э} - \text{Alk}$  и  $\text{Э} - \text{C}_6\text{H}_5$  группировок<sup>16,29,51</sup>

Группировка	$\nu, \text{см}^{-1}$	Группировка	$\nu, \text{см}^{-1}$
$\text{Si} - \text{CH}_3$	1250—1258	$\text{Si} - n\text{-C}_3\text{H}_7$	1205} 1215} дублет
$\text{Ge} - \text{CH}_3$	1238—1242		
$\text{Sn} - \text{CH}_3$	1190—1195	$\text{Si} - n\text{-C}_4\text{H}_9$	1180} 1190} дублет
$\text{Pb} - \text{CH}_3$	1170		
$\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5$	1235—1240	$\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$	1110—1120 (1103)*
$\text{Ge} - \text{C}_2\text{H}_5$	1230—1235	$\text{Ge} - \text{C}_6\text{H}_5$	1080 (1084)*
$\text{Sn} - \text{C}_2\text{H}_5$	1183—1190	$\text{Sn} - \text{C}_6\text{H}_5$	— (1068)*
$\text{Pb} - \text{C}_2\text{H}_5$	1158	$\text{Pb} - \text{C}_2\text{H}_5$	— (1055)*

\* По Нолтес и др.<sup>51</sup>.

В табл. 5 приводятся результаты по частотам колебаний  $\text{Э} - \text{Alk}$  и  $\text{Э} - \text{C}_6\text{H}_5$  группировок, где  $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ , а  $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ . Наблюдаются следующие общие закономерности для полос поглощения и раман-линий, связанных с группировками  $\text{Э} - \text{Alk}$ : 1) понижение частот по ряду  $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  и 2) понижение частот по ряду  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ .

В отнесении колебаний с вышеотмеченными частотами, напротив, нет такого единства, как с совпадением частот. Ряд авторов по-разному дают интерпретацию полученных результатов. Все же большая часть исследователей склонна считать отмеченные выше частоты — частотами симметричных деформационных  $C-H$  колебаний. Полная ясность в этот вопрос может быть внесена лишь при помощи достаточно тщательных расчетов.

Следует заметить<sup>29</sup>, что интенсивность ИК-полос поглощения  $Si-Alk$  группировок (мы проводили измерения интегральных интенсивностей полос для кремнийорганических соединений) может служить мерой содержания числа  $Alk$  групп на атоме  $Si$ .

#### IV. ГРУППИРОВКИ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ.

##### 1. Соединения с группировками $\mathcal{E}-CH=CH_2$ и $\mathcal{E}-CH_2-CH=CH_2$ ( $\mathcal{E}=Si, Ge, Sn$ )

Связь  $C=C$  и концевые метиленовые группы ( $=CH_2$ ). Следует отметить, что большая часть работ по алкенилпроизводным  $Si, Ge, Sn$  выполнена советскими исследователями. К ним следует отнести работы Егорова и других<sup>78,82-85</sup> по раман-спектрам. Исследовались также ИК-спектры поглощения некоторых алкенилпроизводных<sup>16, 29, 43, 51, 86, 87</sup>. Некоторые аллильные производные  $Si$  исследованы ранее Скоттом<sup>75, 88</sup> (ИК).

Раман-спектр метилтриаллилсилана исследован Малкович и Колесовой<sup>89</sup>. Имеется работа<sup>90</sup> по исследованию тетравинилолова. Основные результаты по частотам  $C=C$  колебаний приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Частоты  $C=C$  колебаний винильных и аллильных производных\*  $C, Si, Ge, Sn$ 

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$
$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	1645	$(CH_3)_3C-CH_2-CH=CH_2$	1648
$(CH_3)_3Si-CH=CH_2$	1595	$(CH_3)_3Si-CH_2-CH=CH_2$	1633
$(CH_3)_3Ge-CH=CH_2$	1590	$(CH_3)_3Ge-CH_2-CH=CH_2$	1633
$(CH_3)_3Sn-CH=CH_2$	1583	$(CH_3)_3Sn-CH_2-CH=CH_2$	1628

\* В случае олефинов<sup>91</sup> изолированной двойной связи отвечают ИК-полосы поглощения в области 1620—1680  $\text{см}^{-1}$ .

Весьма интересно изменение интенсивностей полос  $C=C$  колебаний. По ряду  $C \rightarrow Sn$  для винильных производных наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения  $C=C$  колебаний, для аллильных — наоборот, увеличение. Подробно различные закономерности в изменениях интенсивностей и частот  $C=C$  колебаний исследованы рядом авторов<sup>83-87</sup>.

Перфторвинильные производные  $Si, Ge, Sn$  исследованы Стаффордом и Стоуном<sup>92</sup>. Атомы  $F$  при  $C=C$  связи заметно увеличивают  $\nu_{C=C}$  — вплоть до 1700—1800  $\text{см}^{-1}$ .

Что касается метиленовых групп ( $=CH_2$ ), то валентные колебания  $C-H$  ( $\nu_{as}$ ) для группировок  $\mathcal{E}-CH=CH_2$  лежат в интервале 3040—3050  $\text{см}^{-1}$ , для  $\mathcal{E}-Si, Ge, Sn$ . В случае группировок  $\mathcal{E}-CH_2-CH=CH_2$   $\nu_{as}(C-H) = 3070-3080 \text{ см}^{-1}$ .

Данные по частотам и интенсивностям ИК-полос поглощения и раман-линий колебаний  $C=C$  и групп  $=CH_2$  могут служить надежным критерием наличия в исследуемом соединении тех или иных алкенильных групп.

## 2. Ацетиленовые производные. Связь $C \equiv C$

Для ацетиленовых производных наиболее характерным структурным элементом является  $C \equiv C$  связь.

Соединения с ацетиленовой связью исследованы:  $H_3SiC \equiv CSiH_3$  (ИК и раман (I))<sup>55</sup>;  $(CH_3)_3SiCH_2-CH_2C \equiv CH$  (II)<sup>93</sup>;  $C_2H_5(CH_3)_2SiC \equiv CH$  (III)<sup>29</sup>;  $(CH_3)_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$  (IV)<sup>29</sup> и  $CH_3(C_2H_5)HSiC \equiv CSiH(C_2H_5)CH_3$  (V)<sup>29</sup> (ИК).

Для I —  $\nu_{C \equiv C} = 2132 \text{ см}^{-1}$ , для II —  $2116 \text{ см}^{-1}$  и для III —  $2050 \text{ см}^{-1}$ . В случае IV и V в ИК-спектрах поглощения частоты  $C \equiv C$  колебаний в силу симметрии молекул не проявлялись. Заметим, что для  $HC \equiv CH$   $\nu_{C \equiv C} = 1974 \text{ см}^{-1}$  (P), для монозамещенных ацетиленовых производных типа  $RC \equiv CH$  ( $R = \text{Alk}$ )  $\nu_{C \equiv C} = 2100-2150 \text{ см}^{-1}$ , для дизамещенных ( $RC \equiv CR$ )  $\nu_{C \equiv C} = 2200-2250 \text{ см}^{-1}$ . Для концевых связей  $\equiv C-H$  (в соединениях II и III)  $\nu_{\equiv C-H} = 3305 \text{ см}^{-1}$  (II) (P) и  $\nu_{\equiv C-H} = 3280 \text{ см}^{-1}$  (III) (ИК).

Заслуживает особого внимания то любопытное обстоятельство, что наиболее заметные изменения претерпевают частоты и интенсивности  $C=C$  и  $C \equiv C$  колебаний, находящихся в  $\alpha$ -положении к Si, Ge и Sn, что говорит о качественно иной специфике влияния этих элементов на связи  $C=C$  и  $C \equiv C$  в молекуле, чем это имеет место в случае олефинов.

Некоторое изменение по сравнению с олефинами претерпевают и частоты колебаний концевых метиленовых групп, особенно это заметно в случае винильных производных.

### V. СВЯЗЬ $\Theta - C$ ( $\Theta = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ )

Ранее (см. раздел III) мы отмечали ряд работ по алкилпроизводным Si, Ge, Sn, Pb. Значительное число из них посвящено исследованию  $\Theta(CH_3)_4$  соединений<sup>58, 60-65, 67, 94, 95</sup>. Данные по колебаниям молекул типа  $\Theta(CH_3)_4$  наиболее полно представлены у Юнга и других<sup>63\*</sup>. Скелетные колебания молекул типа  $\Theta(CH_3)_4$ , по данным этой работы, имеют следующие частоты (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Частоты скелетных колебаний молекул типа<sup>63</sup>  $\Theta(CH_3)_4$   
( $\Theta = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ )

$\nu, \text{см}^{-1}$	$C(CH_3)_4$	$Si(CH_3)_4$	$Ge(CH_3)_4$	$Sn(CH_3)_4$	$Pb(CH_3)_4$
$\nu(a_1)$	733	598	540	506	460
$\nu(e)$	335	202	110	100	100
$\nu(f_2)$	925	696	590	526	473
$\nu(f_2)$	414	239	200	152	130

Следует отметить значительное число расчетных работ, посвященных молекулам  $\Theta(CH_3)_4$ . Среди них работы Уолла и Эдди<sup>96</sup>, Сильвера<sup>97, 98</sup> (правда авторы этих работ определяли частоты остова молекулы  $Si(CH_3)_4$ , принимая метильные группы за атомы с атомным весом 15), а также других авторов<sup>65, 67, 69, 99</sup>. Наиболее полным представляется расчет молекулы  $Si(CH_3)_4$ , выполненный Ковалевым<sup>100</sup>.

\* В работе<sup>63</sup> использованы данные по раман-спектрам из других работ.

ТАБЛИЦА 8

Силовой коэффициент  $K_{\text{Si}-\text{C}}$  для  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 

	$10^5 \text{ дин/см}^{-1}$	$10^6 \text{ см}^{-2}$	Ссылки на литературу
$K_{\text{Si}-\text{C}}$	3,31	5,20	96
$K_{\text{Si}-\text{C}}$	3,31	5,20	98
$K_{\text{Si}-\text{C}}$	2,93	4,60	99
$K_{\text{Si}-\text{C}}$	2,92	4,62	100

ТАБЛИЦА 9

 $K_{\text{Э}-\text{C}}$  для соединений типа  $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$  по Зиберту<sup>99</sup>

Соединение	$10^5 \text{ дин/см}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	4,22
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	2,93
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	2,72
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	2,24
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	1,90

Силовые коэффициенты связей  $\text{Si}-\text{C}$  для  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  из разных работ следующие (табл. 8).

Для ряда  $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$  Зиберт<sup>99</sup> дает для  $K_{\text{Э}-\text{C}}$  значения, приведенные в табл. 9. Имеются данные по ИК-спектрам поглощения<sup>101</sup> и по раман-спектрам<sup>102</sup>. Некоторые результаты из работ по метильным производным кремнийорганических соединений приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Частоты валентных колебаний\*  $\text{Si}-\text{C}$  в группировках  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 

	$\nu_s(\text{Si}-\text{C})$	$\nu_{as}(\text{Si}-\text{C})$	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	623	718	103
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$	640	700	104
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	—**	696	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	627	702	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	626	697	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	—**	700	

\* См. также<sup>48</sup>.

\*\* Линии трудно отнести достаточно четко.

Для соединений с группировками  $\text{Si}-\text{CH}_3$   $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$  лежит в интервале 700—760  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, для  $\text{Si}-\text{C}$  связи в метильных производных интервал частот валентных колебаний равен 600—800  $\text{см}^{-1}$ . В случае метильных производных германийорганических соединений  $\nu_{\text{Ge}-\text{C}}$  лежат в интервале<sup>51</sup>:  $\nu_s=570-600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}=610-650 \text{ см}^{-1}$ . Для оловоорганических метильных производных<sup>16</sup> частоты  $\text{Sn}-\text{C}$  колебаний еще ниже,  $\nu_s \approx 510-525$  и  $\nu_{as} \approx 520-550 \text{ см}^{-1}$ .

Сравнительная оценка частот  $\text{Э}-\text{C}$  колебаний (для  $\text{Э}-\text{CH}_3$  группировок) дана в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

Частоты валентных  $\text{Э}-\text{C}$  колебаний ( $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) из ИК

Тип колебаний	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
A	555	524	480
A	635	573	512
E	701	602	527

 $\nu_s$   $\nu_{as}$   $\text{Э}(\text{CH}_3)_3$

О закономерностях в изменении частот Э — С колебаний в этильных производных  $\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  можно судить по данным табл. 12.

Японские авторы<sup>105</sup> относят к  $\nu(f_2)$  частоту  $736(3) \text{ см}^{-1}$ . А в работах<sup>89,106</sup> взяты частоты  $640(3\text{ш})$  и  $630(3\text{ш}) \text{ см}^{-1}$  соответственно. Пра-

ТАБЛИЦА 12

Частоты скелетных колебаний молекул  $\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 

Тип колебаний	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{82}$	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^*$	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{16*}$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{16*}$
A	553 (10)	530 (80) (P)	475 (125) (P)	443 (320) (P)
F	625 (3)	577 (40) (P и ИК)	500 (84) (P и ИК)	458 (200) (P и ИК)

\* Интенсивности (цифры в скобках) измерялись относительно линий  $\text{CSiCl}_4$  в  $458 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой принималась за 100.

вильность интерпретации<sup>62</sup> видна из сопоставления разностей частот  $\nu(f_2) - \nu(a_1)$  для молекул типа  $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$  и  $\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (см. табл. 13).

ИК-спектры поглощения  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  исследованы<sup>29,35</sup>, правда в области  $2-15 \mu$ , сведения по ИК-спектру  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  приведены в<sup>107</sup>.

Из данных Колесовой и Воронкова<sup>108</sup> следует, что частота Si — С колебания понижается по ряду  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  для Si — Alk группировок на примере раман-спектров некоторых алкилтрихлорсиланов (см. табл. 14).

ТАБЛИЦА 13

 $\Delta\nu = \nu(f_2) - \nu(a_1)$  для соединений типа  $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$  и  $\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 

Тип соединений	Si $\Delta\nu$	Ge $\Delta\nu$	Sn $\Delta\nu$	Pb $\Delta\nu$
$\text{Э}(\text{CH}_3)_4$	98	50	20	13
$\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	72	47	25	15

ТАБЛИЦА 14

Частоты Si—C колебаний<sup>108</sup>

Соединение	$\nu_{\text{Si—C}} (\text{I})$
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	757 (5)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	712 (3d)
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	698 (0d)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$	705 (0s)
$n\text{-C}_4\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	695 (0)

Учитывая тот факт, что частоты Э — С колебаний в случае аллильных групп имеют наиболее низкое значение (см. табл. 11), можно считать, что валентные колебания Si — С лежат в интервале  $550-800 \text{ см}^{-1}$ , Ge — С в  $500-650 \text{ см}^{-1}$ , Sn — С в  $450-550 \text{ см}^{-1}$  и Pb — С в  $420-480 \text{ см}^{-1}$ .

Авторы некоторых работ по инфракрасным спектрам поглощения кремнийорганических соединений<sup>72,74,91</sup> считают, что валентные колебания Si — С лежат в области  $800-900 \text{ см}^{-1}$  — это неверно. В этой области лежат маятниковые колебания (*rocking*)  $\text{CH}_3$ -групп в группировках Si —  $\text{CH}_3$  и др. Опыт показывает, что для четкого отнесения частот Э — С колебаний необходимы данные, как по ИК-спектрам поглощения, так и по раман-спектрам. Частоты деформационных колебаний Э — С лежат в области  $100-300 \text{ см}^{-1}$ , закономерно снижаясь по ряду<sup>109</sup> Si, Ge, Sn, Pb.

Вопрос об Э — С колебаниях является наиболее существенным вопросом в деле идентификации кремний-, германий- и оловоорганических соединений потому, что Э — С связь и характеризует вышеназванные

ТАБЛИЦА 15

Частоты валентных колебаний Si—X

Si—X		v, см <sup>-1</sup>	Соединение	Ссылки на литературу	SiX <sub>2</sub>		Ссылки на литературу	SiX <sub>3</sub>		Соединение	v, см <sup>-1</sup>	Ссылки на литературу
					V <sub>s</sub>	V <sub>as</sub>						
H <sub>3</sub> SiF	874	22	—	—	—	—	1	—	—	HSiCl <sub>3</sub>	493	29
D <sub>3</sub> SiF	885	22	—	—	—	—	1	—	—	DSiCl <sub>3</sub>	489	48
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiF	912	110	—	—	818	899	114	—	—	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	450	29
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiF	852	111	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	—	681	918	111	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> парцтроп	—	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>	448	108
H <sub>2</sub> SiBr	430	18	H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	531	592	115	HSiCl <sub>3</sub>	493	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>	448	108
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr	374	112	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	467	540	29	t-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>	458	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiCl <sub>3</sub>	448	108
H <sub>2</sub> SiI	355	20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	—	393	456	115	HSiBr <sub>3</sub>	360	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	453	86
D <sub>2</sub> SiI	351	113	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	—	470	548	86	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	455	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	455	86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiI	331	116	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	—	472	553	104	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub> парцтроп	518	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	518	111

соединения как определенные классы элементоорганических соединений. Э — С связи более полярны в отличие от связи С — С, вследствие чего задача нахождения и отнесения Э — С колебаний в спектрах несколько облегчается по сравнению с аналогичной задачей в случае углеводородов. Тем не менее, как уже отмечалось, существуют несколько различные точки зрения относительно области частот Э — С колебаний. Ряд последних работ по исследованию колебательно-вращательных спектров простейших метильных производных Si лишней раз указывает, что область частот 800—900  $\text{см}^{-1}$ , есть область маятниковых колебаний  $\text{CH}_3$  групп. Кстати говоря, частоты этих колебаний очень близки для группировок, как Si —  $\text{CH}_3$ , так и Ge —  $\text{CH}_3$  и лежат около 800  $\text{см}^{-1}$ . В то же время в областях 550—800 и 500—600  $\text{см}^{-1}$  различие в частотах Si — C и Ge — C колебаний измеряется  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ .

Небольшой пример:

для  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$   $\nu_{\text{Si}-\text{C}} = 760 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{CH}_3) \text{ rock}} = 800 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{CH}_3\text{GeCl}_3$   $\nu_{\text{Ge}-\text{C}} = 633 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{(\text{CH}_3) \text{ rock}} = 824 \text{ см}^{-1}$  (rocking — маятниковые колебания).

## VI. СВЯЗЬ Э — X (Э=Si, Ge; X=F, Cl, Br, J)

В табл. 15 приводятся частоты валентных колебаний Si — X для группировок SiX, SiX<sub>2</sub>, SiX<sub>3</sub>; там же даются ссылки на работы, из которых брались эти сведения. Результаты по соединениям с GeX, GeX<sub>2</sub> и GeX<sub>3</sub> группировками даны в табл. 16. Остановимся на некоторых из работ. По спектрам  $\text{HSiCl}_3$  см.<sup>118, 119</sup> триметилхлорсилан исследован Дюшеном<sup>120</sup> (по монохлорсилану см.<sup>121</sup>). Метилхлорсиланы исследованы Губо и другими<sup>122</sup>, Симаноути и другими<sup>102</sup>, Смитом<sup>104</sup> и Игнатъевой и другими<sup>101</sup>. Метилбромсиланы исследованы Мурата и Хайаши<sup>112</sup>. Данные по трифторсилану имеются у Коллинза и Нильсена<sup>123</sup>. Раман-спектры этилхлорсиланов исследованы<sup>106</sup>, а также Мурата, Окавара, Ватаси<sup>105</sup>.

ТАБЛИЦА 16

Частоты валентных колебаний Ge—X

GeX		Ссылки на литературу	GeX <sub>2</sub>			Ссылки на литературу	GeX <sub>3</sub>			Ссылки на литературу
Соединение	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		Соединение	$\nu_s$	$\nu_{as}$		Соединение	$\nu_s$	$\nu_{as}$	
H <sub>3</sub> GeCl (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeCl Br <sub>2</sub> HGeCl	423 360—70 419	19 117 32	BrHGeCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	350 385 380	432 428 420	32 51 51	HGeCl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>3</sub>	409 393 397	438 427 423	32 51 51
Cl <sub>2</sub> HGeBr —	309 —	32 —	ClHGeBr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeBr <sub>2</sub>	290 272	320 297	32 117	HGeBr <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> GeBr <sub>3</sub>	235 263	325 314	32 117

Валентные колебания Sn — X (X=Cl, Br) следовало бы искать в области<sup>33, 34, 118</sup> 300—400  $\text{см}^{-1}$ .

Различными авторами выполнен ряд расчетных работ, например Симаноути<sup>124</sup> определил  $K_{\text{Si}-\text{X}}$  для молекул типа SiX<sub>4</sub> (X=F, Cl, Br)\*. Расчеты Шимицу и Мурата посвящены  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>125</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ <sup>126</sup> и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ <sup>127</sup>. Губо и другие<sup>122</sup> определили силовые коэффициенты Si — Cl связей для

\* В данном разделе мы не разбираем тетрагалондпроизводных (об этом см.<sup>26</sup>).

ряда  $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n=0 \div 4$ ). Расчет Ковалева<sup>128</sup> также посвящен этому ряду соединений. Ниже (табл. 17) приведены значения силовых коэффициентов Si—Cl связей для метилхлорсиланов из работ различных авторов.

Силовые коэффициенты Si—X связей для рядов  $(\text{CH}_3)_n\text{SiF}_{4-n}$  и  $(\text{CH}_3)_n\text{SiBr}_{4-n}$  даны у Мурата<sup>129</sup>, а также<sup>48</sup>.  $K_{\text{Si-F}}$  примерно равен  $5,8 \div 6,4 \cdot 10^5$  дин/см,  $K_{\text{Si-Cl}} = 2,5 \div 3,2 \cdot 10^5$  дин/см и  $K_{\text{Si-Br}} = 2,0 \div 2,5 \cdot 10^5$  дин/см (по данным разных авторов для различных соединений).

В последнее время в печати появился ряд расчетных работ Ковалева<sup>130, 134</sup>, в которых дан достаточно подробный анализ колебательных спектров метилхлор- и метилбромсиланов строения  $(\text{CH}_3)_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $X=\text{Cl, Br}$ ;  $n=1 \div 4$ ).

ИК-спектры поглощения и раман-спектры полной серии метилхлорстананов  $(\text{CH}_3)_n\text{SnCl}_{4-n}$  ( $n=0 \div 4$ ) исследованы Эджеллом и Уордом<sup>135</sup>. Из работы следует, что для  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  валентное колебание  $\nu_{\text{Sn-Cl}} = 318$  см<sup>-1</sup>, для  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$   $\nu_{\text{S и as (Sn-Cl)}} = 344$  см<sup>-1</sup>, и для  $(\text{CH}_3)\text{SnCl}_3$   $\nu_{\text{S и as (Sn-Cl)}} = 363$  см<sup>-1</sup>.

Несколько слов об алкилхлорсиланах и об алкилхлоргерманах, имеющих наибольшее практическое применение.

В случае алкил- и алкилалкенилхлорсиланов с одной связью Si—Cl как правило ИК-полосы поглощения и раман-линии лежат в интервале 465—485 см<sup>-1</sup>

и их довольно легко обнаружить. Для соединений с двумя связями Si—Cl (группировки  $\text{SiCl}_2$ ) характерно наличие двух довольно интенсивных полос поглощения:  $\nu_s$  в интервале 460—470 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  в интервале 460—470 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  в интервале 540—565 см<sup>-1</sup>. Соединения с группировками  $\text{SiCl}_3$  также имеют две полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями Si—Cl связей, —  $\nu_s$  в интервале 445—460 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  в интервале 580—600 см<sup>-1</sup>. Следует

ТАБЛИЦА 17\*

Соединение	$K_{\text{Si-Cl}} \cdot 10^5$ дин/см		
	a	b	c
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	2,4	2,59	2,54
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	3,7	2,59	2,69
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	3,8	2,59	2,87

\* a—из работы<sup>116</sup>; b—по работам<sup>125—127</sup>; c—из работы<sup>128</sup>.

ТАБЛИЦА 18

Длины Э—X связей в А

Соединение	$r_{\text{Э-X, \AA}}$ ( $X=\text{F, Cl}$ )	Ссылки на литературу
$\text{H}_3\text{SiF}$	$1,593 \pm 0,002$	136
$\text{H}_3\text{SiCl}$	$2,050 \pm 0,001$	136
$\text{D}_3\text{SiCl}$	2,0486	136
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	2,03	137
$\text{HSiCl}_3$	$2,021 \pm 0,002$	137
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	2,021	137
$\text{HGeCl}_3$	$2,1139 \pm 0,0010$	138

ми  $\text{GeCl}_3$   $\nu_{s(\text{Ge-Cl})} = 390$  см<sup>-1</sup> и выше,  $\nu_{as(\text{Ge-Cl})} = 420 \div 430$  см<sup>-1</sup> (ближе к 430 см<sup>-1</sup>). В раман-спектрах  $\nu_{as}$  в случае группировок  $\text{GeCl}_3$  также проявляется четче, чем для  $\text{GeCl}_2$  группировок.

Для молекул типа  $\text{ЭН}_3\text{X}$  и  $\text{ЭН}_2\text{X}_2$  зависимость в ходе частот Э—X колебаний достаточно хорошо видна из рис. 3 и 4. Для молекул типа  $\text{ЭНХ}_3$  эта зависимость представлена на рис. 6 (типы колебаний для молекул симметрии  $C_{3v}$  даны на рис. 3).

В табл. 18 приведены длины связей Si—X и Ge—X в некоторых молекулах. Эти данные взяты нами из работ по микроволновым спектрам<sup>136—138</sup>.

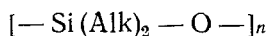


## VII. СВЯЗЬ Э—О (Э=Si, Ge)

Большая часть работ по соединениям, имеющим связи Э—О, посвящена дисилоксанам и алкоксисиланам, как мономерам, так и полимерам.

К ранним исследованиям следует отнести работы Райта и Хантера<sup>72</sup>, Юнга и других<sup>73</sup>. Авторы первой работы отмечают, что для метилполисилоксанов валентные колебания Si—O лежат в области 1052 см<sup>-1</sup>.

Показано<sup>73</sup>, что для дизамещенных циклических силоксанов типа

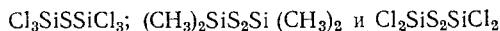
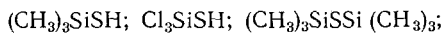


в случае тримеров ( $n=3$ )  $\nu_{\text{Si-O}}=1020$  см<sup>-1</sup>, а в случае тетрамеров  $\nu_{\text{Si-O}}=1081$  см<sup>-1</sup>. ИК-спектры поглощения некоторых алкилсилоксанов исследовал Мак Магон<sup>95</sup>; для группировки Si—O—Si он дает частоту  $\nu_{\text{Si-O-Si}}=1075$  см<sup>-1</sup>. Лорд, Робинсон и Шумб<sup>139</sup> исследовали колебательные спектры и структуру дисилоксана (I) и дисилоксана—*d*<sub>6</sub> (дейтерированного) (II). По их данным  $\nu_{\text{Si-O-Si}}$  лежат в областях 606 и 1107 см<sup>-1</sup> для (I) и в 555 и 1094 см<sup>-1</sup> для (II). Авторы делают вывод о том, что  $\angle \text{SiOSi}$  равен или близок к 180°. МакКин же<sup>140</sup> считает, что  $\angle \text{SiOSi}$  лежит в пределах 135—155°. Величина угла<sup>141</sup>  $\angle \text{SiOSi}$  оценена в 155°. Исследование структуры (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> методом электронной дифракции<sup>142</sup> также говорит о том, что  $\angle \text{SiOSi}=130^\circ \pm 10^\circ$ .

Значительное число работ по рассматриваемому вопросу принадлежит Кригсманну. Он исследовал колебательные спектры циклических силоксанов<sup>143</sup> типа [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>*n*</sub> ( $n=4,5,6$ ), соединения<sup>144</sup> типа (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiXSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X=O, NH, CH<sub>2</sub>, S). Кригсманн и Лихт<sup>145</sup> исследовали алкоксисоединения типа Si(OAlk)<sub>4</sub> и Ti(OAlk)<sub>4</sub>, где Alk=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Исследовались соединения<sup>146</sup> строения X(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X (X=OH, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Имеются данные по ИК-спектрам поглощения и раман-спектрам<sup>147</sup> [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>3</sub> и [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNH]<sub>3</sub>. Из перечисленных выше работ Кригсманна следует, что для различных соединений  $\nu_s(\text{SiOSi})$  лежит в области 500—550 см<sup>-1</sup>, а  $\nu_{as}(\text{SiOSi})$  в области 1070—1080 см<sup>-1</sup>.

К такому же результату приводит работа Кирей и Лисицы<sup>148</sup> по ИК-спектру поглощения гексаэтилдисилоксана, а так же работа Лазарева и других<sup>149</sup>. Общий вывод по работам, имеющим отношение к кремнийорганическим соединениям со связью Si—O, таков, что  $\nu_s(\text{SiOSi})=500—550$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}(\text{SiOSi})=1060—1080$  см<sup>-1</sup> (для циклических полисилоксанов частота несколько снижается),  $\delta_{\text{SiOSi}}=250$  см<sup>-1</sup> и  $\angle \text{SiOSi} \neq 180^\circ$ .

Губо и Хиршеманн<sup>154</sup> исследовали раман-спектры



Кригсманн и Клаусс<sup>155</sup> исследовали [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiS]<sub>2</sub> и [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiS]<sub>3</sub>. Дисилилсульфид и дисилилсульфид—*d*<sub>6</sub> исследованы Линтоном и Никсоном<sup>156</sup>

ТАБЛИЦА 19

Соединение	$\nu_s(\text{Si-O}), \text{ см}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{Si-O}), \text{ см}^{-1}$	$\nu_s(\text{SiC}_4), \text{ см}^{-1}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	522	1055	660
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	768	1254	614

Из этих работ следует, что  $\nu_s(\text{SiSiSi}) \approx 400\text{—}450\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SiSiSi}) = 480\text{—}520\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{Si—S}} \approx 175\text{ см}^{-1}$  и  $\angle \text{SiSiSi}$  близок к  $100^\circ$ . Цианаты кремния  $[(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}]$ , где  $n=0\div 4$  исследованы Губо и другими<sup>157</sup>. Симон и Арнольд<sup>158</sup> исследовали  $\text{CH}_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Сравнение частот<sup>158</sup> колебаний Si—O для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$  дано в табл. 19.

Весьма интересны данные по величинам углов и силовых коэффициентов Si—X связей группировок  $\text{SiXSi}$  (X=O, NH, CH<sub>2</sub>, S), полученные Кригсманном<sup>144</sup>.

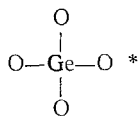
ТАБЛИЦА 29

Силовые коэффициенты и углы<sup>144</sup> для группировок  $\text{SiXSi}$  (X=O, NH, CH<sub>2</sub>, S)

Соединение	K, мдин/см	$\angle \text{SiXSi}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	4,65	$150^\circ$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	3,84	$131^\circ$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,77	$120^\circ$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$	2,20	$104^\circ$

По производным германия следует отметить работу Джонсона и Фритца<sup>159</sup>. Эти авторы исследовали ИК-спектры поглощения некоторых алкоксигерманов:

$\text{Ge}(\text{OAlk})_4$  (Alk=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) и тетрациклогексоксигерман. Для исследованных соединений характерно наличие сильных полос поглощения в 1040 и 680  $\text{см}^{-1}$ , которые связаны, по мнению авторов, с группировкой.



Известно<sup>29</sup>, что для соединений с группировками Si—O—C (на примере тетраэтоксисилана)  $\nu_{(\text{Si—O—C})} = 1090\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ . По всей вероятности, частоту 1040  $\text{см}^{-1}$ , также можно связать с группировкой Ge—O—C в (\*). В случае группировки Ge—O—Ge на примере<sup>61</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$   $\nu_{\text{Ge—O—Ge}} = 855\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, видно, что в случае силоксанов в ИК-спектрах поглощения имеются интенсивные полосы в области 1020—1100  $\text{см}^{-1}$ , которые, как следует из большого фактического материала, относятся к антисимметричным ( $\nu_{as}$ ) колебаниям Si—O—Si.

В случае тримеров циклических силоксанов частота  $\nu_{(\text{Si—O—Si})}$  наиболее низка и имеет значение, близкое к 1020  $\text{см}^{-1}$ . Для всех остальных случаев — циклические силоксаны с числом звеньев Si—O—Si больше трех, а также линейные силоксаны и полисилоксаны, частота  $\nu_{(\text{Si—O—Si})}$  близка к 1060—1070  $\text{см}^{-1}$  и достаточно стабильна вне зависимости от заместителей (алкильные, алкенильные, арильные), на атомах кремния.

Весьма интересно и важно то обстоятельство, что большая часть исследователей приходит к выводу, о неравенстве  $180^\circ$  угла Si—O—Si. Наиболее вероятное значение  $\angle \text{SiOSi}$   $150^\circ$ .

Материала по Ge—O—Ge колебаниям пока еще мало и требуется дальнейшее его накопление.

### VIII. СОЕДИНЕНИЯ С Э—Э СВЯЗЬЮ

Соединениям с Э—Э связью посвящено сравнительно небольшое число работ. Дисилан исследован Гутовским и Стейскалом<sup>52</sup>, дигерман исследован Даус и Гекстер<sup>53</sup>, проводились исследования гексаметилдисилана<sup>152, 153, 160</sup>. Данные по гексахлордисилану имеются в работах Морино<sup>161</sup>, Катаяма и других<sup>162</sup>, Ститта и Иоста<sup>163</sup>. Особого внимания заслуживает ранее отмеченная работа Брауна, Картмелла и Фаулеса<sup>109</sup>,

посвященная соединениям типа  $(\text{CH}_3)_3\text{Э}-\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Основные результаты по частотам  $\text{Э}-\text{Э}$  колебаний и силовым коэффициентам  $\text{Э}-\text{Э}$  связей даются в табл. 21.

Расчет дисилана выполнен Ковалевым<sup>54</sup>. В этой работе  $K_{\text{Si-Si}} = 1,75 \cdot 10^5$  дин/см.

Из работ по кремнийорганическим соединениям, не вошедших в предыдущие разделы, мы хотели бы кратко перечислить следующие.

Кларк и другие<sup>164</sup> исследовали ИК-спектры поглощения замещенных арилметилсиланов, Гелкей и Тилер<sup>165</sup> приводят данные по

ТАБЛИЦА 21

Соединение	$\nu_{\text{Э-Э}}, \text{см}^{-1}$	$K_{\text{Э-Э}} \cdot 10^5, \text{дин/см}$	$r_{\text{Э-Э}}, \text{А}$	Ссылки на литературу
$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$	434,5	1,7	2,32	52
$\text{H}_3\text{Ge}-\text{GeH}_3$	—	1,3	2,41	53
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	404	1,3	—	109
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	273	1,34	—	109
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	190	1,01	—	109

ИК-спектрам поглощения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтилтрихлорсиланов. Разбирался<sup>166</sup> вопрос о водородных связях в силанолах; на основании исследования ИК-спектров поглощения для различных классов кремнийорганических соединений<sup>167</sup> даются спектральные признаки отдельных группировок в области 2—10  $\mu$ . Курри<sup>168</sup> отмечает, что  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  группировки могут быть обнаружены по полосам поглощения в 8,85  $\mu$  и 9,50  $\mu$ . Выяснению вопроса о конфигурациях молекул 1,2-дисилилзамещенных этиленов посвящена работа Егорова и других<sup>169</sup>. Для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{N}$  по Губо и Рэйхингу<sup>170</sup>  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2187 \text{ см}^{-1}$ ; эти же авторы<sup>171</sup> исследовали тиоцианаты кремния. Гренобль и Лаунер<sup>172</sup> проводили качественный и количественный анализы фенилхлорсиланов в области призмы  $\text{CsBr}$  (до 40  $\mu$ ). Влиянию природы заместителей у атома кремния на частоту полносимметричного валентного колебания  $\text{Si}-\text{C}$  посвящена работа Егорова<sup>173</sup>. Рао и другие<sup>174</sup> исследовали ИК-спектры поглощения (а также и в ближнем ультрафиолете) полифенильных производных с элементами IV и V Б групп. Частоты колебаний различных группировок в кремнийорганических соединениях отмечены<sup>175</sup>, и проведено спектральное исследование<sup>176</sup> влияния атома кремния на кратные связи в кремнийорганических соединениях.

Дополнительные сведения о силанах можно получить и в работе обзорного характера Янца и Микава<sup>177</sup>.

Работа, посвященная исследованию соединений с кратными связями ( $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}$ <sup>178</sup>, может быть отнесена к разделу III. Туда же следует отнести и работу<sup>179</sup>, в которой исследованы соединения типа  $\text{R}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Sn}$ ).

Яковлева и другие<sup>180</sup> исследовали колебательные спектры ениновых оловоуглеводородов типа  $\text{Alk}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , где  $\text{Alk}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ , обращая внимание на частоты и интенсивности колебаний кратных связей.

Рассмотрен вопрос<sup>181</sup> о зависимости частоты колебаний  $\text{Ge}-\text{C}$  связи в спектрах алкилгерманов от природы заместителей. Эта работа в известной степени напоминает ранее отмеченное сообщение<sup>173</sup>.

Харран и другие<sup>182</sup> посвятили свое исследование вопросу идентификации фенильных производных IV Б и VB групп элементов по ИК-спектрам поглощения в области 2—35  $\mu$ .

Известный интерес представляют исследования колебательно-вращательных спектров соединений с элементами подгруппы углерода. Так, Рандич<sup>183</sup> исследовал колебательно-вращательный спектр  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  в газообразном состоянии, а Эбсворт и другие<sup>184</sup> — колебательно-вращательный спектр  $\text{H}_3\text{SiNCS}$ . Исследуя структуру колебательно-вращательных полос, авторы работы<sup>184</sup> пришли к выводу о линейном расположении тяжелых атомов в молекуле  $\text{H}_3\text{SiNCS}$ . Отсюда следует, что молекула  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  имеет симметрию  $\text{C}_{3v}$  и относится к классу симметричных волчков.

В заключение укажем на одну из последних работ Кригсманна<sup>185</sup>, которая посвящена вопросу измерения интенсивностей полос  $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$  в силиконах, и в которой дан полный перечень работ по колебательным спектрам кремнийорганических соединений самого автора этой работы.

Кроме того, крайне интересна и важна по своим результатам работа Вильсона и Ри<sup>186</sup>, посвященная соединениям типа  $\text{GeH}_3\text{X}$  и  $\text{GeD}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ), а также работа Гольдфарба и Суйюши<sup>187</sup>, которые исследовали ИК-спектры поглощения  $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{S}$ ,  $(\text{D}_3\text{Ge})_2\text{O}$  и  $(\text{D}_3\text{Ge})_2\text{S}$ . На основании данных анализа колебательно-вращательной структуры ряда полос авторы этой работы пришли к заключению, что для  $(\text{H}_3\text{Ge})_2 \rightarrow \text{GeOGe} = 108 \pm 12^\circ$ , а для  $(\text{H}_3\text{Ge})_2 \rightarrow \text{GeSGe} = 112 \pm 10^\circ$ . Полезным может оказаться также и знание работы Смита<sup>188</sup>.

Подводя итог вышесказанному, нужно отметить следующее.

Характеристичность  $\text{Э}—\text{H}$  колебаний ( $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \dots$ ) достаточно высока, что проявляется в стабильности их частот в случае однотипных по числу  $\text{Э}—\text{H}$  связей алкил- и алкилалкенилпроизводных.

Различия в частотах  $\text{Э}—\text{H}$  колебаний ( $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) следует отнести в основном за счет изменения силовых коэффициентов связей  $\text{Э}—\text{H}$ ; изменение массы элементов  $\text{Э}$  будет вносить очень малый вклад.

Интересно, что если для  $\text{SiH}_4$   $K_{q(\text{Si}-\text{H})} = 4,67 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , то для галоидсиланов он несколько выше, а для алкилсиланов несколько ниже, такая же закономерность наблюдается и в изменении частот  $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ . Это же справедливо и для производных германа ( $\text{GeH}_4$ ).

Наиболее специфичной областью проявления влияния центрального атома ( $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) на различные колебания в спектрах кремний-, германий-, олово- и свинецорганических соединений является область частот ниже  $1270 \text{ см}^{-1}$ . В первую очередь следует указать на крайне высокую характеристичность частот колебаний, лежащих в области  $1150—1270 \text{ см}^{-1}$  и связанных с группировками  $\text{Э}—\text{AlK}$  ( $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{AlK} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ). Дополнительным подтверждением наличия  $\text{Э}—\text{CH}_3$  группировок может служить также присутствие в ИК-спектре полос маятниковых колебаний  $\text{CH}_3$ -групп в области  $800—850 \text{ см}^{-1}$ . Для  $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп характерно наличие полос поглощения около  $735—740 \text{ см}^{-1}$ .

Наибольшее аналитическое значение имеют, естественно, полосы поглощения и раман-линии  $\text{Э}—\text{C}$  колебаний. Как было видно (раздел V), большое число работ посвящено молекулам типа  $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$ . Достаточно широко представлены также и работы по метильным производным кремнийорганических соединений, в меньшей степени по другим алкильным производным Si. В случае германий- и оловоорганических соединений материал по исследованию  $\text{Э}—\text{C}$  колебаний представлен значительно беднее по сравнению с кремнийорганическими соединениями. Тем не менее имеющиеся сведения по  $\text{Э}—\text{C}$  связям позволяют достаточно четко выделить для них интервалы частот валентных колебаний. А именно:  $\nu_{\text{Si}-\text{C}} \simeq 550—800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ge}-\text{C}} \simeq 500—650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Sn}-\text{C}} \simeq 450—550 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{Pb}—\text{C}$  в  $420—480 \text{ см}^{-1}$ . Видно,

что частоты  $\text{Э}-\text{С}$  колебаний закономерно снижаются при переходе от Si к Pb, что связано с уменьшением силовых коэффициентов  $\text{Э}-\text{С}$  связей.

Интенсивность раман-линий валентных  $\text{Э}-\text{С}$  колебаний растет при переходе от Si к Pb, это можно объяснить большей поляризуемостью связи Pb—C по сравнению с Si—C, Ge—C и Sn—C.

Что касается  $\text{Э}-\text{X}$  колебаний ( $\text{Э} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br}$ ), то литературный материал наиболее обширен для хлорсиланов.

Для хлоргерманов сведений значительно меньше. Об этом можно судить хотя бы по числу расчетных работ, базирующихся всегда на экспериментальных данных по колебательным спектрам молекул. Если для хлорсиланов (фтор- и бромсиланов также) расчетов колебаний молекул достаточно много, то для хлоргерманов (и вообще для германийорганических соединений) их практически нет, — т. е. несколько лет назад не было достаточного экспериментального материала.

Интервалы частот валентных  $\text{Э}-\text{Cl}$  колебаний ( $\text{Э} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) следующие:  $\nu_{\text{Si}-\text{Cl}} = 450 - 600 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{Ge}-\text{Cl}} = 360 - 440 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}} = 315 - 370 \text{ см}^{-1}$ .

Соединениям с Si—O связью посвящено достаточно большое число работ, из которых следует, что идентификация соединений с группировками Si—O—Si и Si—O—C не вызывает каких-либо затруднений. Очень важно то обстоятельство, что по данным большинства из этих работ угол Si—O—Si в силоксанах можно считать равным  $\sim 150^\circ$ .

Следует обратить внимание на то, что большинство работ посвящено кремнийорганическим соединениям и значительно меньше производным германия и олова.

Данный обзор отнюдь не претендует на совершенно исчерпывающее изложение материала. Бесспорно, что некоторые сообщения могли не войти в обзор, но нам кажется, что изложенный материал может оказать серьезную помощь лицам, работающим с кремний-, германий- и оловоорганическими соединениями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, т. 1, 1949.
3. F. Stitt, D. M. Yost, J. Chem. Phys., **4**, 82 (1936).
4. K. Schäfer, J. M. Gonzales-Barredo, Ztschr. physik. Chem., **193**, 334 (1944).
5. C. H. Tindal, J. W. Straley, H. H. Nielsen, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **27**, 208 (1941).
6. C. H. Tindal, J. W. Straley, H. H. Nielsen, Phys. Rev., **62**, 151 (1942).
7. J. W. Straley, C. H. Tindal, H. H. Nielsen, Там же, **62**, 161 (1942).
8. W. B. Steward, H. H. Nielsen, Там же, **47**, 828 (1935).
9. W. B. Steward, H. H. Nielsen, Там же, **48**, 861 (1935).
10. K. Venkateswarlu, S. Sundaram, J. Chem. Phys., **23**, 2365 (1955).
11. E. Lee, G. B. B. M. Sutherland, Cambr. Phil. Soc. Proc., **35**, 341 (1939).
12. J. W. Straley, C. H. Tindal, H. H. Nielsen, Phys. Rev., **58**, 1002 (1940).
13. J. H. Meal, M. K. Wilson, J. Chem. Phys., **24**, 385 (1956).
14. S. R. Polo, M. K. Wilson, Там же, **22**, 1559 (1954).
15. И. Ф. Ковалев, Материалы X вес. совещ. по спектроскопии, Изд. Львовского ун-та, 1957, т. 1.
16. Н. А. Чумаевский, ДАН, **141**, 168 (1961).
17. D. R. J. Boyd, J. Chem. Phys., **23**, 922 (1955).
18. C. Newman, J. K. O'Loane, S. R. Polo, M. K. Wilson, J. Chem. Phys., **25**, 855 (1956).
19. R. C. Lord, C. M. Steese, Там же, **22**, 542 (1954).
20. R. N. Dixon, M. Sheppard, Там же, **23**, 215 (1955).
21. R. N. Dixon, M. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **53**, 282 (1957).

22. F. A. Andersen, B. Bak, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 738 (1954).
23. A. Monfils, *J. Chem. Phys.*, **19**, 138 (1951).
24. D. M. Mayo, H. E. Opitz, J. S. Peake, Там же, **23**, 1344 (1955).
25. F. François, M.-B. Buissett, *C. r.*, **230**, 1946 (1950).
26. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
27. J. A. Hawkins, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **21**, 360 (1953).
28. C. Newman, S. R. Polo, M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta*, **15**, 793 (1959).
29. Н. А. Чумаевский, Оптика и спектроскопия, **10**, 69 (1961).
30. C. A. Bradley, *Phys. Rev.*, **40**, 908 (1932).
31. M. Hemptine, J. Wouters, *Nature*, **138**, 884 (1936).
32. M.-L. Delwaulle, *C. r.*, **230**, 1945 (1950).
33. M.-L. Delwaulle, F. François, *C. r.*, **211**, 65 (1940).
34. M.-L. Delwaulle, F. François, *C. r.*, **212**, 761 (1941).
35. H. Westermak, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 947 (1955).
36. J. Kaye, S. Tannenbaum, *J. Org. Chem.*, **18**, 1750 (1953).
37. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5880 (1954).
38. R. West, E. Rochow, *J. Org. Chem.*, **18**, 303 (1953).
39. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, А. Д. Петров, ДАН **95**, 805 (1954).
40. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 310.
41. M. C. Harvey, W. H. Nebergall, J. S. Peake, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4555 (1954).
42. А. М. Полякова, Н. А. Чумаевский, ДАН, **130**, 1037 (1960).
43. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, Н. А. Чумаевский, Высокомолекул. соед., **2**, 1360 (1960).
44. И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроск., **4**, 560 (1958).
45. И. Ф. Ковалев, Там же, **8**, 313 (1960).
46. И. Ф. Ковалев, ДАН, **134**, 559 (1960).
47. H. Kriegsmann, W. Förster, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.* **298**, 212 (1959).
48. H. Kriegsmann, Там же, **299**, 138 (1959).
49. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6080 (1953).
50. M. J. Satge, R. Mathis-Noel, M. M. Lesbre, *C. r.*, **249**, 131 (1959).
51. Н. А. Чумаевский, Оптика и спектроск., **13**, 68 (1962).
52. H. S. Gutowsky, E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.*, **22**, 939 (1954).
53. D. A. Dows, R. M. Hexter, Там же, **24**, 1029 (1956).
54. И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроск., **3**, 552 (1957).
55. R. C. Lord, D. W. Mayo, H. E. Opitz, J. S. Peake, *Spectrochim. Acta*, **12**, 147 (1958).
56. E. A. V. Ebsworth, J. R. Hall, M. J. Mackillop, D. C. McKean, N. Sheppard, L. A. Woodward, Там же, **13**, 202 (1958).
57. A. L. Smith, N. C. Angelotti, Там же, **14**, 412 (1959).
58. C. F. Kettering, W. W. Sleator, *Physics*, **4**, № 2, 39 (1933).
59. D. H. Rank, *J. Chem. Phys.*, **1**, 572 (1933).
60. D. H. Rank, E. R. Bordner, Там же, **3**, 248 (1935).
61. A. B. F. Duncan, J. W. Murray, Там же, **2**, 146 (1934).
62. T. F. Anderson, Там же, **4**, 161 (1936).
63. C. W. Young, J. S. Koehler, D. S. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1410 (1947).
64. D. H. Rank, B. D. Saksena, E. R. Shull, *Disc. Faraday Soc.*, **1950**, 187.
65. R. K. Sheline, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 595 (1950).
66. E. R. Lippincott, M. C. Tobbin, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4141 (1953).
67. H. Siebert, *Ztschr. anorg. Chem.*, **268**, 177 (1952).
68. H. Siebert, Там же, **271**, 75 (1952).
69. W. F. Edgell, C. H. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6486 (1955).
70. J. A. Jackson, *Diss. Abstr.*, **16**, 357 (1956).
71. D. N. Waters, L. A. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **246**, № 1244, 119 (1958).
72. N. Wright, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 803 (1947).
73. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Там же, **70**, 3758 (1948).
74. R. E. Richards, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1**, 124 (1949).
75. K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4584 (1952).
76. W. S. Tatlock, E. R. Rochow, *J. Org. Chem.*, **17**, 1560 (1952).
77. М. Нора, В. Шнейдер, В. Базант, *Chem. Listy*, **52** [82] N 11, 2048 (1958).
78. Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, **88**, 647 (1953).
79. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1085.
80. С. Г. Дургарьян, Ю. П. Егоров, Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, ЖОХ,

81. J. G. Noltes, H. A. Budding, G. J. M. Van Der Kerk, *Rec. trav. chem. Pays-Bas*, **79**, 1076 (1960).
82. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, *ДАН*, **92**, 515 (1953).
83. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, А. А. Бугоркова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 50.
84. Ю. П. Егоров, *Там же*, **1957**, 124.
85. В. Ф. Миронов, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, *Там же*, **1959**, 1400.
86. В. Ф. Миронов, Н. А. Чумаевский, *ДАН*, **146**, 1117 (1962).
87. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, В. Ф. Миронов, *Ж. структ. химии*, **2**, 562 (1961).
88. R. E. Scott, R. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2599 (1951).
89. Р. Ш. Малкович, В. А. Колесова, *ЖФХ*, **28**, 926 (1954).
90. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **15**, 360 (1959).
91. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, ИЛ, М., 1957.
92. S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **17**, 412 (1961).
93. С. И. Садыкзاده, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, *ДАН*, **113**, 620 (1957).
94. E. R. Shull, T. S. Oakwood, D. H. Rank, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2024 (1953).
95. I. Simon, H. O. McMahon, *Там же*, **20**, 905 (1952).
96. F. T. Wall, C. R. Eddy, *Там же*, **6**, 107 (1938).
97. S. Silver, *Там же*, **7**, 1113 (1939).
98. S. Silver, *Там же*, **8**, 919 (1940).
99. H. Siebert, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **273**, 170 (1953).
100. И. Ф. Ковалев, *Оптика и спектроск.*, **6**, 594 (1959).
101. Л. А. Игнатьева, П. А. Бажулин, И. К. Баева, *Вестник МГУ, сер. мат., мех., астр., физ., хим.*, **6**, 127 (1959).
102. T. Simanouti, I. Tsuchiya, Y. Mikawa, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1306 (1950).
103. В. А. Колесова, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 294.
104. A. L. Smith, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1997 (1953).
105. H. Murata, R. Okawara, T. Watasi, *Там же*, **18**, 1308 (1950).
106. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1070.
107. *Применение спектроскопии в химии*, ИЛ, М., 1959, глава 4.
108. V. A. Kolesova, M. G. Voronkov, *Chem. listy*, **51** [81], 4 (1957).
109. M. P. Brown, E. Cartmell, G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 506.
110. H. Kriegsmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **294**, 113 (1958).
111. H. Kriegsmann, K.-H. Schowtka, *Ztschr. physik. Chem.*, **209**, 261 (1958).
112. H. Murata, S. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1217 (1951).
113. H. R. Linton, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta*, **12**, 41 (1958).
114. H. Kriegsmann, *Ztschr. Electrochem.*, **62**, 1033 (1958).
115. J. A. Hawkins, S. R. Polo, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1122 (1953).
116. J. Goubeau, H. Sommer, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **289**, 1 (1957).
117. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, Г. Я. Взенкова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 2226.
118. A. Tchakirian, H. Volkringer, *C. r.*, **200**, 1758 (1935).
119. T. G. Gibian, D. S. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1431 (1951).
120. J. Duchesne, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1006 (1948).
121. A. Monfils, *Там же*, **19**, 138 (1951).
122. J. Goubeau, H. Siebert, M. Winterwerb, *Ztschr. anorg. Chem.*, **259**, 240 (1949).
123. R. L. Collins, J. R. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 351 (1955).
124. T. Simanouti, *Там же*, **17**, 848 (1949).
125. K. Shimizu, H. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **32**, 46 (1959).
126. K. Shimizu, H. Murata, *J. Mol. Spectr.*, **4**, 214 (1960).
127. K. Shimizu, H. Murata, *Там же*, **4**, 201 (1960).
128. И. Ф. Ковалев, *Оптика и спектроск.*, **10**, 707 (1961).
129. H. Murata, *Sci. and Ind. (Japan)*, **30**, 164 (1956).
130. И. Ф. Ковалев, *ДАН*, **136**, 1313 (1961).
131. И. Ф. Ковалев, *Оптика и спектроск.*, **12**, 550 (1962).
132. И. Ф. Ковалев, *Там же*, **13**, 64 (1962).
133. И. Ф. Ковалев, *ДАН*, **142**, 1069 (1962).
134. И. Ф. Ковалев, *Оптика и спектроск.*, **13**, 335 (1962).
135. W. F. Edgell, C. H. Ward, *J. Mol. Spectr.*, **8**, 343 (1962).
136. B. Bak, J. Bruhn, J. Rastrup-Andersen, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 367 (1954).
137. R. C. Mockler, J. H. Bailey, W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1710 (1953).
138. P. Venkateswarlu, R. C. Mockler, W. Gordy, *Там же*, **21**, 1713 (1953).
139. R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1327 (1956).

140. D. C. McKean, *Spectrochim. Acta*, **13**, 38 (1958).
141. R. F. Curl, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 237 (1958).
142. K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, U. Ueda, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1414 (1950).
143. H. Kriegsmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **298**, 232 (1953).
144. H. Kriegsmann, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 1088 (1957).
145. H. Kriegsmann, K. Licht, Там же, **62**, 1163 (1958).
146. H. Kriegsmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **299**, 78 (1959).
147. H. Kriegsmann, Там же, **298**, 223 (1959).
148. Г. Г. Кирей, М. П. Лисица, *Оптика и спектроск.*, **11**, 55 (1961).
149. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Т. Ф. Тенишева, Там же, **5**, 365 (1958).
150. А. Н. Лазарев, Там же, **8**, 511 (1960).
151. R. S. Holland, C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 268 (1955).
152. C. C. Cerato, J. L. Lauer, H. C. Beachell, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1 (1954).
153. H. Murata, M. Kumada, Там же, **21**, 945 (1953).
154. J. Goubeau, W. D. Hiersemann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **290**, 292 (1957).
155. H. Kriegsmann, H. Clauss, Там же, **300**, 210 (1958).
156. H. R. Linton, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, **29**, 921 (1958).
157. J. Goubeau, E. Heubach, D. Paulin, I. Widmair, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **300**, 194 (1959).
158. A. Simon, H. Arnold, *J. prakt. Chem.*, **8**, 241 (1959).
159. H. Johnson, H. E. Fritz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 718 (1953).
160. H. Murata, K. Shimizu, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1968 (1955).
161. Y. Morino, Там же, **24**, 164 (1956).
162. M. Katayama, T. Simanouti, Y. Morino, San-ichiro Mizushima, Там же, **18**, 506 (1950).
163. F. Stitt, D. M. Yost, Там же, **5**, 90 (1937).
164. H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
165. J. W. Gelkey, L. J. Tyler, Там же, **73**, 4982 (1951).
166. В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильбербранд, Д. А. Кочкин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **1954**, 726.
167. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, *ЖФХ*, **28**, 537 (1954).
168. J. W. Curry, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1686 (1956).
169. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, В. Ф. Миронов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 510.
170. J. Goubeau, J. Reyhing, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **294**, 92 (1958).
171. J. Goubeau, J. Reyhing, Там же, **294**, 96 (1958).
172. M. E. Grenoble, P. J. Launer, *Appl. Spectr.*, **14**, № 4, 85 (1960).
173. Ю. П. Егоров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1553.
174. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, A. Balasubramanian, *Canad. J. Chem.*, **39**, 171 (1961).
175. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 441.
176. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, Н. Г. Толстикова, Е. А. Чернышев, Там же, **1961**, 445.
177. G. J. Janz, Y. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1495 (1961).
178. R. Mathis-Noel, P. Mazerolles, F. Mathis, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1955.
179. Le Quan Minh, J. C. Billote, P. Cadot, *C. r.*, **252**, 1630 (1961).
180. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, В. С. Завгородний, *Оптика и спектроск.*, **12**, 200 (1962).
181. Л. А. Лейтес, Ю. П. Егоров, Г. Я. Зуева, В. А. Пономаренко, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 2132.
182. L. A. Harran, M. T. Ryan, C. Tamborski, *Spectrochim. Acta*, **18**, 21 (1962).
183. M. Randic, Там же, **18**, 115 (1962).
184. E. A. V. Ebsworth, R. Mould, R. Taylor, G. R. Wilkinson, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1069 (1962).
185. H. Kriegsmann, *Abhandl. kl. Math. Phys. und Techn.*, **1962**, № 3, 11.
186. M. Kent Wilson, K. H. Rhee, *Internat. Sympos. Molec. Struct. and Spectrosc.* Tokyo, 1962.
187. T. D. Goldfarb, S. Sujushi, Там же.
188. A. L. Smith, *Spectrochim. Acta*, **16**, № 1/2, 87 (1960).

Ин-т элементоорганических соединений

АН СССР

Оптическая лаборатория