

УДК 543.42 : 535.349 : 547.24

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА**

H. A. Чумаевский

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1152
II. Соединения, содержащие связь Э—Н (Э=Si, Ge, Sn)	1152
1. Соединения типа ЭН ₄ (Э=C, Si, Ge)	1152
2. Связь Э—Н в галоидпроизводных	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 ₃ , C ₂ H ₅ , n-C ₃ H ₇ , n-C ₄ H ₉)	1159
IV. Группировки с кратными связями	1161
1. Соединения с группировками Э—CH=CH ₂ и Э—CH ₂ —CH=CH ₂ . Связь C=C и концевые метиленовые группы (=CH ₂)	1161
2. Ацетиленовые производные. Связь C≡C	1162
V. Связь Э—С (Э=Si, Ge, Sn, Pb)	1162
VI. Связь Э—Х (Э=Si, Ge, X=F, Cl, Br, J)	1166
VII. Связь Э—О (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, SiH₄, HGeCl₃ и т. п.

Рассмотрение материала в работе проведено на примере отдельных связей и группировок, характеризующих замещение на кремний, германий, олово и свинце.

**II. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Э—Н
(Э=Si, Ge, Sn)**

1. Соединения типа ЭН₄ (Э=C, Si, Ge)

Молекулы CH₄, SiH₄ и GeH₄ принадлежат к точечной группе симметрии T_d . 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^{1,2}, а несколько слов скажем лишь о SiH₄ и GeH₄.

Результаты по исследованию колебательных спектров силана и германа приведены в ряде работ различных авторов. Из этих исследований следует отметить по раман-спектру SiH₄ работу Ститта и Иоста³, по раман-спектру GeH₄ работу Шеффера и Барредо⁴.

Инфракрасные спектры поглощения этих соединений исследованы Тиндалем и другими⁵⁻⁷. Данные по колебательным спектрам SiH₄ и GeH₄ имеются и в работах⁸⁻¹².

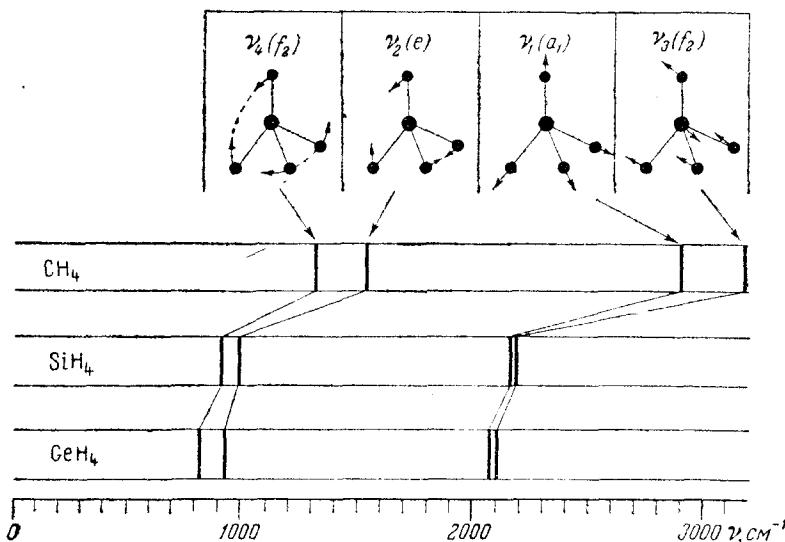
ТАБЛИЦА 1

Частоты колебаний молекул типа EH_4 (симметрия T_d)

$\nu, \text{см}^{-1}$	CH_4		SiH_4		GeH_4	
	(Р и ИК) ¹	(Р) ¹⁶	(ИК) ^{5,6}	(Ра) ⁴	(ИК) ^{5,7}	
$\nu_1 (a)$	2914 (Р)	2180	—	2089 (10)	—	
$\nu_2 (e)$	1526	970	975 ⁸	920 ⁶ (3)	932 ⁸	
$\nu_3 (f_2)$	3020 (ИК) (Р)	2183	2191	2106 (2)	2114	
$\nu_4 (f_2)$	1306 (ИК)	910	910	816 ⁶ (0)	818	

^a Съемка GeH_4 проводилась при -100° .^b Интерпретация авторов работы⁴ 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^{6,7} больше подходит интерпретация, показанная в табл. 1.^c Авторы дают объяснение появления запрещенной в ИК-спектре частоты $\nu_2(e)$.

Данные табл. 1 и рис. 1 в основном и базируются на этих работах. С результатами исследования колебательных спектров дейтеропроизводных силана можно ознакомиться в работе Мила и Вильсона¹³, Поля и Вильсона¹⁴. Первая из работ посвящена ИК-спектрам поглощения SiD_4 , HSiD_3 и SiH_2D_2 , а вторая (SiH_3D).

Рис. 1. Молекулы типа EH_4 (симметрия T_d)

Имеются также расчеты колебательных спектров метана² и силана¹⁵.

Из расчетов следует, что для соединений типа EH_4 по ряду $\text{E}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ значение силового коэффициента связи $\text{E}-\text{H}$ уменьшается (расчет полносимметричного колебания) (см. рис. 2).

E	$K_g(\text{E}-\text{H}), \text{см}^{-1}$	$r_{\text{E}-\text{H}}, \text{А}$	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

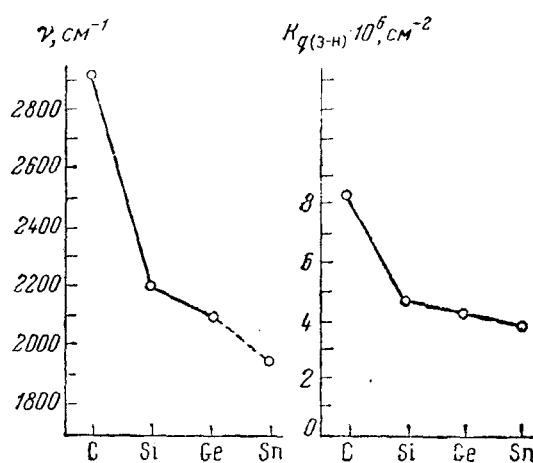


Рис. 2. Частоты колебаний и силовые коэффициенты Э—Н связей молекул типа ЭН₄ (Э=С, Si, Ge, Sn)

2. Связь Э—Н в галоидпроизводных (Э=С, 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 ЭН₃ в молекулах типа ЭН₃Х
(Э=С, Si, Ge; X=F, Cl, Br, J) (симметрия C_{3v})*

	CH ₃ F ¹	SiH ₃ F ^{1a}		CH ₃ Br ¹	SiH ₃ Br ^{1a}
$\nu_s (a_1)$	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 ₃ Cl ¹	SiH ₃ Cl ^{1a}	GeH ₃ Cl ^{1a}	CH ₃ J ¹	SiH ₃ J ^{20,21}
$\nu_s (a_1)$	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 Бака²² рассмотрены ИК-спектры поглощения SiD₃Cl, SiH₃F и SiD₃F. Колебательно-вращательный спектр моногалоидсилана рассмотрен в работе²³. Съемка спектра SiH₃Cl производилась в области 650—2200 cm^{-1} .

Мэйо, Опитц и Пик²⁴ исследовали ИК-спектры поглощения SiH₃Br и SiH₂Br₂, раман-спектры этих соединений были исследованы ранее²⁵.

Что касается дигалоидзамещенных, то здесь мы приводим результаты по молекулам CH₂X₂ и SiH₂X₂ (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 ЭНХ₃ можно судить по рис. 6.

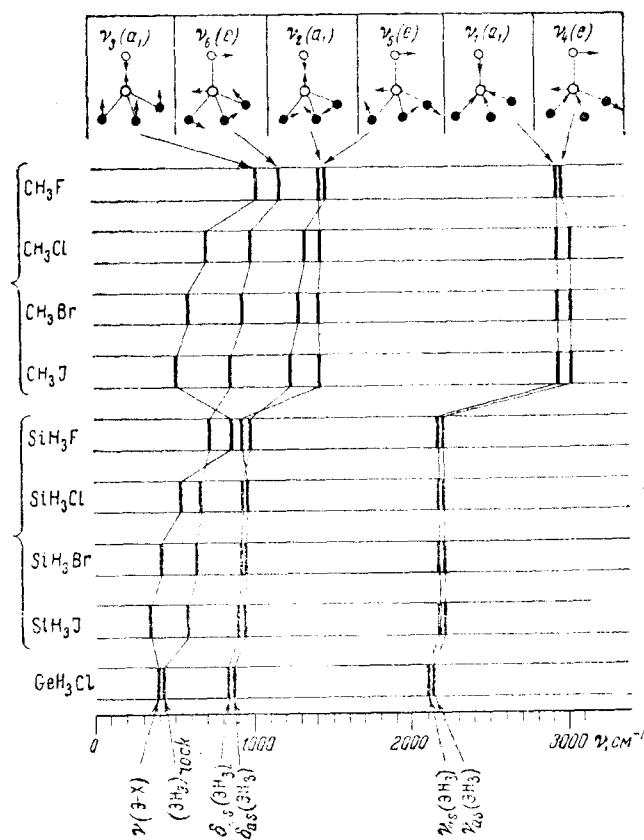


Рис. 3. Молекулы типа $\text{ЭH}_3\text{X}$ (симметрия C_{3v})

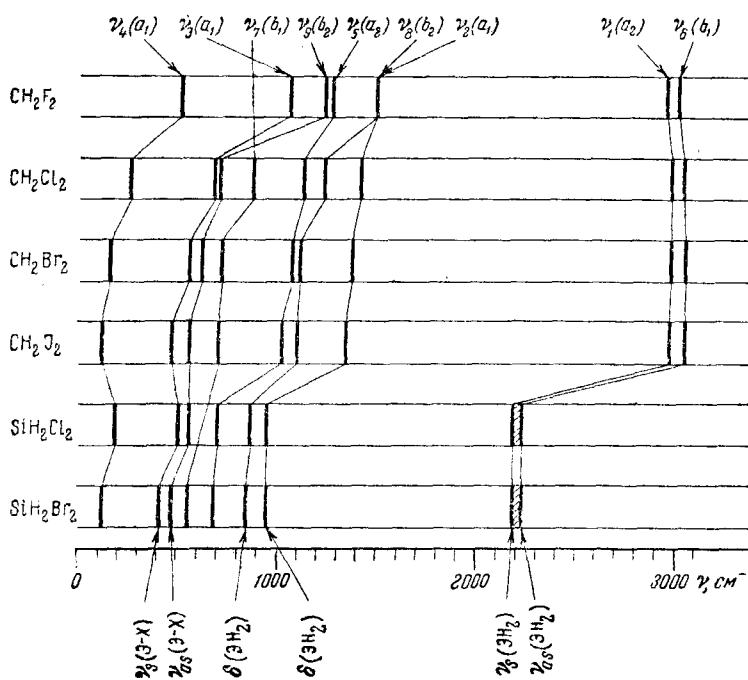


Рис. 4. Молекулы типа $\text{ЭH}_2\text{X}_2$ (симметрия C_{2v})

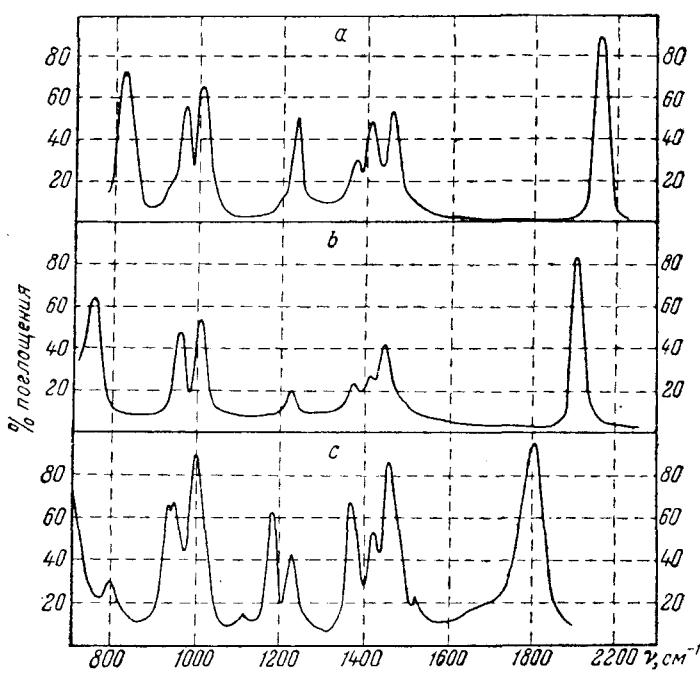


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения соединений типа $(C_2H_5)_3 - \mathcal{E}H$, где $\mathcal{E} = Si, Ge, Sn$ (a — $(C_2H_5)_3SiH$, b — $(C_2H_5)_3GeH$, c — $(C_2H_5)_3SnH_3$)

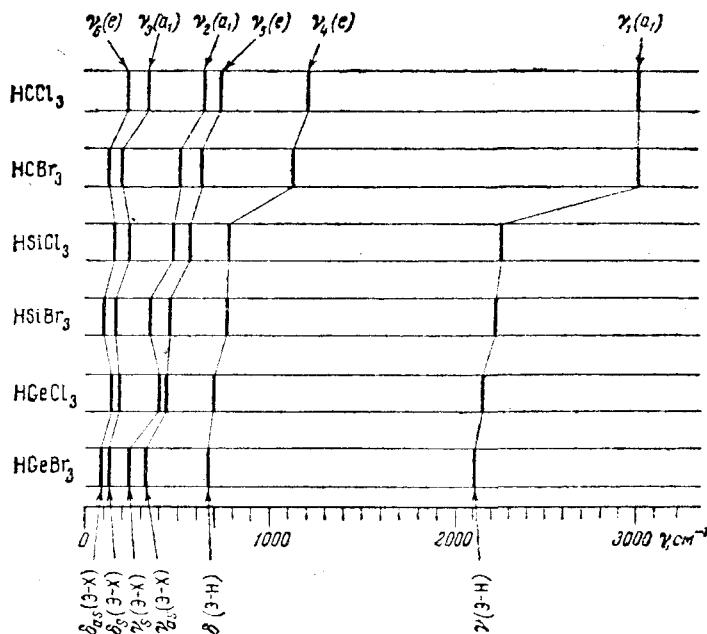


Рис. 6. Молекулы типа $\mathcal{E}H_3$ (симметрия C_{3v})

ТАБЛИЦА 3

Частоты колебаний группировок ЭH_2 в молекулах типа $\text{ЭH}_2\text{X}_2$ (симметрия C_{2v}). $\text{X}=\text{F, Cl, Br, J}$

	$\text{CH}_2\text{F}_2(\text{P})^{26}$		$\text{CH}_2\text{Br}_2(\text{P})^{28}$	(ИК) $^{24}\text{SiH}_2\text{Br}_2(\text{P})$	
$\nu_s (a_1)$	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
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{1}$	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{ИК})^{27}$	$\text{CH}_2\text{J}_2^{26}$		
$\nu_s (a_1)$	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 $\text{Э}-\text{H}$ колебаний в молекулах типа ЭH_3 *
($\text{Э}=\text{C, Si, Ge; X}=\text{F, Cl, Br}$) (симметрия C_{3v})

	$\text{CHF}_3(\text{P})^{26}$	$\text{SiHF}_3(\text{ИК})^{28}$	$(\text{ИК})^1\text{CH}_3\text{Cl}_3(\text{P})$	$(\text{ИК})^{29}\text{SiHCl}_3(\text{P})^{30,31}$	$\text{GeHCl}_3(\text{P})^{32}$
ν	3062	2315	3033	3019	2262
δ	1376	851	1205	1215	802
	$\text{CHBr}_3(\text{P})^{26}$	$\text{SiHBr}_3(\text{P})^{28}$	$\text{GeHBr}_3(\text{P})^{32}$		
ν	3022	2236	2116		
δ	1143	770	674		

* К сожалению, не могут быть использованы результаты работ по раман-спектрам^{33,34} SnH_3 , так как в них не даны частоты для $\text{Sn}-\text{H}$ связи.

3. Алкил- и алкилалкилпроизводные, содержащие связь $\text{Э}-\text{H}$ ($\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$)

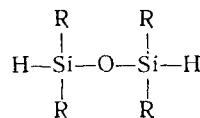
Алкилсиланы исследованы в работах ряда авторов. Вестермарком³⁵ показано, что $\text{Si}-\text{H}$ группировкам отвечают интенсивные ИК-полосы поглощения в области 2109 см^{-1} , SiH_2 в $2132-2136 \text{ см}^{-1}$ и $-\text{SiH}_3$ в 2164 см^{-1} . В случае $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2155 \text{ см}^{-1}$, для $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2136 \text{ см}^{-1}$ *. ИК-спектры алкилсиланов, содержащих те же самые группировки исследованы и в других работах³⁶. ИК-спектры поглощения трифенилсилана ($\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2135 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Si}-\text{H}} = 805 \text{ см}^{-1}$) и трипропилсилана ($\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2108 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Si}-\text{H}} = 820 \text{ см}^{-1}$) исследованы Капланом³⁷. Диалкилсиланы ($\text{RR}'\text{SiH}_2$) исследовали Вест и Рохов³⁸ — для соединений с R — алифатическим радикалом $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2083-2096 \text{ см}^{-1}$, с R — ароматическим $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2096-2118 \text{ см}^{-1}$. Исследовались^{39,40} также раман-спектры ряда соединений с группировками SiH , SiH_2 и $-\text{SiH}_3$. Из этих работ сле-

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

дует, что $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ для SiH лежат около 2120 см^{-1} , $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ для SiH_2 около 2135 см^{-1} и для SiH_3 $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2155 \text{ см}^{-1}$. Результаты работы⁴¹ по ИК-спектрам поглощения диалкилсиланов типа $\text{RR}'\text{SiH}_2$ совпадают с результатами предыдущей работы³⁸.

Что касается алкилалкиленилсиланов, содержащих $\text{Si}-\text{H}$ связь, то для них $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ лежат практически в тех же самых областях, что и для алкилсиланов²⁹.

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 дигидриддисилоксанов¹ с диалкенами^{29,42,43}.

Из расчетов следует отметить работы Ковалева⁴⁴⁻⁴⁶, из которых следует, что для алкилсиланов прочность связи $\text{Si}-\text{H}$ ниже, чем в SiH_4 . На примере ряда $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n = 0 \div 4$) показано⁴⁶, что с увеличением числа CH_3 -групп на атоме кремния прочность связи $\text{Si}-\text{H}$ уменьшается, — соответствующий силовой коэффициент $K_{q(\text{Si}-\text{H})}$ понижается (этим следует объяснить сдвиг $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ в сторону меньших частот).

Для галоидсиланов наблюдается обратная закономерность — частоты $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ по мере увеличения числа атомов галоида на Si растут по сравнению с SiH_4 ($K_{q(\text{Si}-\text{H})}$ для них также несколько выше). Материал по $\text{Si}-\text{H}$ колебаниям имеется также в ряде других работ, в частности у Кригманна^{47,48}.

По соединениям, содержащим $\text{Ge}-\text{H}$ и $\text{Sn}-\text{H}$ связи имеется сравнительно небольшое число работ. Так например, Вест⁴⁹ для трифенилгермана дает $\nu_{\text{Ge}-\text{H}} = 2040 \text{ см}^{-1}$, а для $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ $\nu_{\text{Ge}-\text{H}} = 2060 \text{ см}^{-1}$. Исследованы ИК-спектры поглощения некоторых алкилгерманий-гидридов⁵⁰ типа R_3GeH (1), R_2GeH_2 (2) и RGeH_3 (3) [R (1)=этил, пропил; R (2)=этил, бутил, гексил, гептил, октил; R (3)=амил, гексил, гептил, октил]. Для GeH группировок $\nu_{\text{Ge}-\text{H}} = 2010 \text{ см}^{-1}$; для GeH_2 $\nu_{\text{Ge}-\text{H}} = 2035 \text{ см}^{-1}$ и для GeH_3 $\nu_{\text{Ge}-\text{H}} = 2065 \text{ см}^{-1}$.

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

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

Следует указать также на работы, посвященные соединениям типа $\text{H}_3\text{Э}-\text{ЭH}_3$ — дисилану и дигерману. Дисилан исследован Гутовским и Стейскалом⁵², для него $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ лежат в области $2154 \div 2181 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Si}-\text{H}}$ — лежат в области $843 \div 910 \text{ см}^{-1}$.

В случае дигермана⁵³ $\nu_{\text{Ge}-\text{H}}$ лежат в области $2078 \div 2114 \text{ см}^{-1}$. Авторы этой работы отмечают закономерное снижение частот колебаний при переходе от этана к дисилану и дигерману.

Расчет дисилана выполнен Ковалевым⁵⁴, $K_{q(\text{Si}-\text{H})}$ для дисилана равен $4,51 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, т. е. он весьма близок к $K_{q(\text{Si}-\text{H})}$ в силене. Результаты по $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ для дисилилацетиlena⁵⁵ близки к данным по дисилану⁵².

Трисилиламин исследован Эбсвортом и другими⁵⁶, а в⁴⁷ найдено для $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2168 \text{ см}^{-1}$.

В работе Смита и Ангелотти⁵⁷ делаются попытки корреляций частот $\text{Si}-\text{H}$ колебаний с молекулярной структурой. Из этой работы следует,

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

В заключение интересно отметить следующее.

Полосы Э—H колебаний (Э = Si, Ge, Sn) изолированы от остальной части спектра и достаточно интенсивны. Они лежат в области частот, изолированной как от валентных колебаний C—H, так и от колебаний, связанных с другими функциональными группами (связями). Такая изолированность Э—H колебаний в значительной мере облегчает задачу идентификации соединений, содержащих данные связи (группировки). В области 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 Si—H колебаний лежат в интервале частот 2100—2300 см^{-1} , Ge—H колебаний около 2000—2200 см^{-1} и Sn—H около 1800—2000 см^{-1} .

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

В случае галоидпроизводных частоты 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 Э—H связи в галоидсиланах.

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

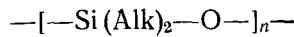
III. СОЕДИНЕНИЯ С ГРУППИРОВКАМИ Э—Alk и Э— C_6H_5 (Э=Si, Ge, Sn, Pb; Alk= CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$)

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

Прежде всего следует отметить работы, посвященные исследованию молекул типа Э(Alk)₄. Сюда нужно отнести из ранних экспериментальных исследований работы Кеттеринга и Слэтора⁵⁸ (правда, авторы приводят здесь лишь записи ИК-спектров поглощения $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, не давая отнесений и интерпретации полученных результатов); Ранка^{59,60} [первая работа по раман-спектру $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, вторая по $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]; Дункана и Мюррея⁶¹ по раман-спектру $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и Андерсона⁶², исследовавшего раман-спектры $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. К более поздним исследованиям относятся работы Юнга, Колера, Маккинни⁶³ (исследованы ИК-спектры поглощения $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$); Ранка, Саксены и Шулла⁶⁴, посвященная колебательным спектрам $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и их монодейтеропроизводных. Результаты по исследованию ИК-спектра поглощения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ приведены в работе Шелине и Питцера⁶⁵.

Липпинкот и Тоббин⁶⁶ исследовали ИК-спектры поглощения и раман-спектры $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, произведя расчет термодинамических функций для этих молекул. Данные по соединениям типа Э(CH_3)₄ имеются также в ряде других работ^{67—71}.

Большое число работ имеет отношение к исследованию соединений, содержащих группировки $\text{Э} - \text{Alk}$. К ним следует отнести исследования⁷² по $\text{Si} - \text{CH}_3$, и по ИК-спектрам циклических силоксанов⁷³ 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 Томпсон⁷⁴, Ранк и другие⁶⁴, Фриш, Гудвин и Скотт⁷⁵, Татлок и Рохов⁷⁶, Горак, Шнайдер и Бажант⁷⁷, Егоров и Бажулин⁷⁸ и мы⁴². 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 в²⁹, Кэем и Танненбаумом³⁶, Харвэем и др. гими⁴¹, Платэ и др. гими⁷⁹, а также Другарьян и др. гими⁸⁰. Исследованы⁸¹ 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 группировками¹⁶ $\text{Sn} - \text{CH}_3, \text{Sn} - \text{C}_2\text{H}_5$. 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 $1250 - 1258 \text{ см}^{-1}$ (в случае метилхлорсиланов²⁹ частота повышается до $1265 - 1267 \text{ см}^{-1}$), для $\text{Ge} - \text{CH}_3$ в случае алкил- и алкилалкенилгерманов частота лежит около $1240 - 42 \text{ см}^{-1}$ (также несколько повышаясь для метилхлоргерманов)⁵¹, для $\text{Sn} - \text{CH}_3$ в $1190 - 95 \text{ см}^{-1}$ и для $\text{Pb} - \text{CH}_3$ в 1170 см^{-1} .

ТАБЛИЦА 5

Частоты колебаний $\text{Э} - \text{Alk}$ и $\text{Э} - \text{C}_6\text{H}_5$ группировок^{16, 28, 51}

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	$\text{Pb} - \text{C}_6\text{H}_5$	$- (1055)^*$

* По Нолтес и др.⁴¹.

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 С—Н колебаний. Полная ясность в этот вопрос может быть внесена лишь при помощи достаточно тщательных расчетов.

Следует заметить²⁹, 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 Э—CH=CH₂ и Э—CH₂—CH=CH₂ (Э=Si, Ge, Sn)

Связь C=C и концевые метиленовые группы (=CH₂). Следует отметить, что большая часть работ по алкенилпроизводным Si, Ge, Sn выполнена советскими исследователями. К ним следует отнести работы Егорова и других^{78,82-85} по раман-спектрам. Исследовались также ИК-спектры поглощения некоторых алкенилпроизводных^{16, 29, 43, 51, 86, 87}. Некоторые аллильные производные Si исследованы ранее Скоттом^{75, 88} (ИК).

Раман-спектр метилтриаллилсилана исследован Малкович и Колесовой⁸⁹. Имеется работа⁹⁰ 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) ₃ C—CH=CH ₂	1645	(CH ₃) ₃ C—CH ₂ —CH=CH ₂	1648
(CH ₃) ₃ Si—CH=CH ₂	1595	(CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —CH=CH ₂	1633
(CH ₃) ₃ Ge—CH=CH ₂	1590	(CH ₃) ₃ Ge—CH ₂ —CH=CH ₂	1633
(CH ₃) ₃ Sn—CH=CH ₂	1583	(CH ₃) ₃ Sn—CH ₂ —CH=CH ₂	1628

* В случае олефинов⁹¹ изолированной двойной связи отвечают ИК-полосы поглощения в области 1620—1680 см^{-1} .

Весьма интересно изменение интенсивностей полос C=C колебаний. По ряду C→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 авторов⁸³⁻⁸⁷.

Перфторвинильные производные Si, Ge, Sn исследованы Страффордом и Стоуном⁹². Атомы F при C=C связи заметно увеличивают $\nu_{C=C}$ — вплоть до 1700—1800 см^{-1} .

Что касается метиленовых групп (=CH₂), то валентные колебания C—H (ν_{as}) для группировок Э—CH=CH₂ лежат в интервале 3040—3050 см^{-1} , для Э—Si, Ge, Sn. В случае группировок Э—CH₂—CH=CH₂ $\nu_{as(C-H)} = 3070$ —3080 см^{-1} .

Данные по частотам и интенсивностям ИК-полос поглощения и раман-линий колебаний C=C и групп =CH₂ 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))⁵⁵; $(CH_3)_3SiCH_2 - CH_2C \equiv CH$ (II)⁹³; $C_2H_5(CH_3)_2SiC \equiv CH$ (III)²⁹; $(CH_3)_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ (IV)²⁹ и $CH_3(C_2H_5)HSiC \equiv CSiH(C_2H_5)CH_3$ (V)²⁹ (ИК).

Для I $\nu_{C \equiv C} = 2132 \text{ см}^{-1}$, для II — 2116 см^{-1} и для III — 2050 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-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 α -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 $\mathcal{E} - C$ ($\mathcal{E} = Si, Ge, Sn, Pb$)

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

ТАБЛИЦА 7

Частоты скелетных колебаний молекул типа⁶³ $\mathcal{E}(CH_3)_4$
($\mathcal{E} = C, Si, Ge, Sn, Pb$)

$\nu, \text{ см}^{-1}$	$C(CH_3)_4$	$Si(CH_3)_4$	$Ge(CH_3)_4$	$Sn(CH_3)_4$	$Pb(CH_3)_4$
$\nu (a_1)$	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 $\mathcal{E}(CH_3)_4$. Среди них работы Уолла и Эдди⁹⁶, Сильвера^{97, 98} (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^{65, 67, 69, 99}. Наиболее полным представляется расчет молекулы $Si(CH_3)_4$, выполненный Ковалевым¹⁰⁰.

* В работе⁶³ использованы данные по раман-спектрам из других работ.

ТАБЛИЦА 8
Силовой коэффициент $K_{\text{Si}-\text{C}}$ для $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

	$10^5 \text{ дин}/\text{см}^{-1}$	10^6 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 Зиберту⁹⁹

Соединение	$10^5 \text{ дин}/\text{см}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	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 $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$ Зиберт⁹⁹ дает для $K_{\text{Э}-\text{C}}$ значения, приведенные в табл. 9. Имеются данные по ИК-спектрам поглощения¹⁰¹ и по раман-спектрам¹⁰². 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	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$	640	700	103
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	—**	696	104
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	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. также⁴⁸.

** Линии трудно отнести достаточно четко.

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

Таким образом, для $\text{Si}-\text{C}$ связи в метильных производных интервал частот валентных колебаний равен 600—800 см^{-1} . В случае метильных производных германийорганических соединений $\nu_{\text{Ge}-\text{C}}$ лежат в интервале⁵¹: $\nu_s=570-600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}=610-650 \text{ см}^{-1}$. Для оловоорганических метильных производных¹⁶ частоты $\text{Sn}-\text{C}$ колебаний еще ниже, $\nu_s=510-525$ 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 ($\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$) 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	$512 \nu_s$
E	701	602	$527 \nu_{as}$ $\text{Э}(\text{CH}_3)_3$

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

Японские авторы¹⁰⁵ относят к $\nu(f_2)$ частоту $736(3) \text{ см}^{-1}$. А в работах^{89,106} взяты частоты 640 (3ш) и 630 (3ш) см^{-1} соответственно. Пра-

ТАБЛИЦА 12

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

Тип колебаний	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{62}$	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^*$	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{16*}$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{16*}$
<i>A</i>	553 (10)	530 (80) (Р)	475 (125) (Р)	443 (320) (Р)
<i>F</i>	625 (3)	577 (40) (Р и ИК)	500 (84) (Р и ИК)	458 (200) (Р и ИК)

* Интенсивности (цифры в скобках) измерялись относительно линии CCl_4 в 458 см^{-1} , интенсивность которой принималась за 100.

вильность интерпретации⁶² 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^{29, 35}, правда в области $2-15 \mu$, сведения по ИК-спектру $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ приведены в¹⁰⁷.

Из данных Колесовой и Воронкова¹⁰⁸ следует, что частота $\text{Si} - \text{C}$ колебания понижается по ряду CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ для $\text{Si} - \text{Alk}$ 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 $\text{Si} - \text{C}$ колебаний¹⁰⁸

Соединение	$\nu_{\text{Si}-\text{C}}$ (I)
CH_3SiCl_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)
$n\text{-C}_4\text{H}_{15}\text{SiCl}_3$	695 (0)

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

Авторы некоторых работ по инфракрасным спектрам поглощения кремнийорганических соединений^{72, 74, 91} считают, что валентные колебания $\text{Si} - \text{C}$ лежат в области $800-900 \text{ см}^{-1}$ — это неверно. В этой области лежат маятниковые колебания (*rocking*) CH_3 -групп в группировках $\text{Si} - \text{CH}_3$ и др. Опыт показывает, что для четкого отнесения частот $\text{Э} - \text{C}$ колебаний необходимы данные, как по ИК-спектрам поглощения, так и по раман-спектрам. Частоты деформационных колебаний $\text{Э} - \text{C}$ лежат в области $100-300 \text{ см}^{-1}$, закономерно снижаясь по ряду¹⁰⁹ Si , Ge , Sn , Pb .

Вопрос об $\text{Э} - \text{C}$ колебаниях является наиболее существенным вопросом в деле идентификации кремний-, германий- и оловоорганических соединений потому, что $\text{Э} - \text{C}$ связь и характеризует вышеназванные

Si—X	SiX ²				SiX ²			
Coeffициенте	v, cm ⁻¹	Coeffициенте	v _s	v _{as}	Coeffициенте	v _s	v _{as}	Coeffициенте
на кинети- ческой реакции								

H ₃ SiCl	551	18	H ₂ SiCl ₂	—	531	592	115	HSiCl ₃	493	589	29
(CH ₃) ₂ SiCl	487	104	—	—	—	—	—	DSiCl ₃	489	555	48
(CH ₃) ₃ SiCl	467	102	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	—	469	538	29	CH ₃ SiCl ₃	450	572	29
(CH ₃) ₃ SiCl kinnik.	464	105	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	—	458	?	106	CH ₃ SiCl ₃	447	580	105
(CH ₃) ₃ SiCl	481	29	(CH ₃) ₂ HSiCl ₂	—	467	540	29	i-C ₃ H ₇ SiCl ₃	458	586	29
(CH ₃) ₂ n-C ₃ H ₇ SiCl	484	29	(CH ₃) ₂ HSiCl ₂	—	462	562	86	CH ₃ —CHSiCl ₃	448	588	108
(CH ₃) ₂ (CH ₂)SiCl	477	86	CH ₃ (CH ₂)—CHSiCl ₃	—	—	—	—	n-C ₄ H ₉ SiCl ₃	453	599	86
(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ SiCl	476	86	CH ₃ (CH ₂)—CH—CH ₂)SiCl ₂	—	462	562	86	CH ₂ —CH—CH ₂ SiCl ₃	470	590	86
(CH ₃) ₃ SiCl pacetroop	550	111	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	—	—	—	—	CH ₃ SiCl ₃ pacetroop	553	593	111
(CH ₃) ₃ SiCl pacetroop	550	111	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	—	—	—	—	CH ₃ SiCl ₃ pacetroop	518	593	111
H ₃ SiBr	430	18	H ₂ SiBr ₂	—	393	456	115	HSiBr ₃	360	468	26
H ₃ SiBr	374	112	(CH ₃) ₂ SiBr ₂	—	355	426	112	CH ₃ SiBr ₃	314	453	112
H ₃ SiI	355	20	—	—	—	—	—	—	331	113	116
D ₃ SiI	351	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH ₃) ₃ SiI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Насотови балетирик когедаинт Si—X

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 лишний раз указывает, что область частот 800—900 cm^{-1} , есть область маятниковых колебаний CH_3 групп. Кстати говоря, частоты этих колебаний очень близки для группировок, как Si—CH₃, так и Ge—CH₃ и лежат около 800 cm^{-1} . В то же время в областях 550—800 и 500—600 cm^{-1} различие в частотах Si—C и Ge—C колебаний измеряется $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$.

Небольшой пример: для CH_3SiCl_3 $\nu_{\text{Si—C}} = 760 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CH}_3) \text{ rock}} = 800 \text{ cm}^{-1}$, а для CH_3GeCl_3 $\nu_{\text{Ge—C}} = 633 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{(\text{CH}_3) \text{ rock}} = 824 \text{ cm}^{-1}$ (rocking — маятниковые колебания).

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

В табл. 15 приводятся частоты валентных колебаний Si—X для группировок SiX, SiX₂, SiX₃; там же даются ссылки на работы, из которых брались эти сведения. Результаты по соединениям с GeX, GeX₂ и GeX₃ группировками даны в табл. 16. Остановимся на некоторых из работ. По спектрам HSiCl_3 см. ^{118, 119} trimетилхлорсилан исследован Дюшеном ¹²⁰ (по монохлорсилану см. ¹²¹). Метилхлорсиланы исследованы Губо и другими ¹²², Симаноути и другими ¹⁰², Смитом ¹⁰⁴ и Игнатьевой и другими ¹⁰¹. Метилбромсиланы исследованы Мурата и Хайаши ¹¹². Данные по трифторметилхлорсилану имеются у Коллинза и Нильсена ¹²³. Раман-спектры этилхлорсиланов исследованы ¹⁰⁶, а также Мурата, Окавара, Ватаси ¹⁰⁵.

ТАБЛИЦА 16

Частоты валентных колебаний Ge—X

GeX		Ссылки на литературу	GeX ₂			Ссылки на литературу	GeX ₃			Ссылки на литературу
Соединение	ν , cm^{-1}		Соединение	ν_s	ν_{as}		Соединение	ν_s	ν_{as}	
H_3GeCl	423	19	BrHGeCl_2	350	432	32	HGeCl_3	409	438	32
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	360—70	117	$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$	385	428	51	$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_3$	393	427	51
Br_2HGeCl	419	32	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$	380	420	51	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_3$	397	423	51
Cl_2HGeBr	309	32	ClHGeBr_2	290	320	32	HGeBr_3	235	325	32
—	—	—	$(\text{CH}_3)_2\text{GeBr}_2$	272	297	117	CH_3GeBr_3	263	314	117

Валентные колебания Sn—X (X=Cl, Br) следовало бы искать в области ^{33, 34, 118} 300—400 cm^{-1} .

Различными авторами выполнен ряд расчетных работ, например Симаноути ¹²⁴ определил $K_{\text{Si—X}}$ для молекул типа SiX_4 (X=F, Cl, Br)*: Расчеты Шимицу и Мурата посвящены CH_3SiCl_3 ¹²⁵, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ¹²⁶ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ¹²⁷. Губо и другие ¹²² определили силовые коэффициенты Si—Cl связей для

* В данном разделе мы не разбираем тетрагалондпроизводных (об этом см. ²⁶).

ряда $(CH_3)_n SiCl_{4-n}$ ($n=0 \div 4$). Расчет Ковалева¹²⁸ 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 $(CH_3)_n SiF_{4-n}$ и $(CH_3)_n SiBr_{4-n}$ даны у Мурата¹²⁹, а также⁴⁸. K_{Si-F} примерно равен $5,8 \div 6,4 \cdot 10^5$ дин/см, $K_{Si-Cl}=2,5 \div 3,2 \cdot 10^5$ дин/см и $K_{Si-Br}=2,0 \div 2,5 \cdot 10^5$ дин/см (по данным разных авторов для различных соединений).

В последнее время в печати появился ряд расчетных работ Ковалева^{130, 134}, в которых дан достаточно подробный анализ колебательных спектров метилхлор- и метилбромсиланов строения $(CH_3)_n SiX_{4-n}$ ($X=Cl, Br; n=1 \div 4$).

ИК-спектры поглощения и раман-спектры полной серии метилхлорстананов $(CH_3)_n SnCl_{4-n}$ ($n=0 \div 4$) исследованы Эджеллом и Уордом¹³⁵. Из работы следует, что для $(CH_3)_3 SnCl$ валентное колебание $\nu_{Sn-Cl}=318 \text{ см}^{-1}$, для $(CH_3)_2 SnCl_2$ $\nu_{S \text{ и } as(Sn-Cl)}=344 \text{ см}^{-1}$, и для $(CH_3)_2 SnCl_3$ $\nu_{S \text{ и } as(Sn-Cl)}=363 \text{ см}^{-1}$.

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-линий лежат в интервале $465 \div 485 \text{ см}^{-1}$ и их довольно легко обнаружить. Для соединений с двумя связями $Si—Cl$ (группировки $SiCl_2$) характерно наличие двух довольно интенсивных полос поглощения: ν_s в интервале $460 \div 470 \text{ см}^{-1}$ и ν_{as} в интервале $460 \div 470 \text{ см}^{-1}$ и ν_{as} в интервале $540 \div 565 \text{ см}^{-1}$. Соединения с группировками $SiCl_3$ также имеют две полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями $Si—Cl$ связей, — ν_s в интервале $445 \div 460 \text{ см}^{-1}$ и ν_{as} в интервале $580 \div 600 \text{ см}^{-1}$. Следует заметить, что различие в ИК-полосах поглощения группировок $SiCl_2$ и $SiCl_3$ довольно заметное. Прежде всего это различие видно в величине $\Delta\nu=\nu_{as}-\nu_s$. Для $SiCl_3$ $\Delta\nu$ больше, чем для $SiCl_2$, для $SiCl_3$ $\Delta\nu \simeq 140 \text{ см}^{-1}$, а для $SiCl_2$ $\Delta\nu \simeq 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в раман-спектрах $\nu_{as(Si-Cl)}$ для $SiCl_3$ проявляются несколько более четко, чем для $SiCl_2$. Для германневых производных в случае соединений с группировками $GeCl_2$ $\nu_s(Ge-Cl)=380 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(Ge-Cl)=420 \div 430 \text{ см}^{-1}$, а для соединений с группировками $GeCl_3$ $\nu_s(Ge-Cl)=390 \text{ см}^{-1}$ и выше, $\nu_{as}(Ge-Cl)=420 \div 430 \text{ см}^{-1}$ (ближе к 430 см^{-1}). В раман-спектрах ν_{as} в случае группировок $GeCl_3$ также проявляется четче, чем для $GeCl_2$ группировок.

Для молекул типа ЭН_3X и ЭН_2X_2 зависимость в ходе частот Э—X колебаний достаточно хорошо видна из рис. 3 и 4. Для молекул типа ЭН_3X 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 спектрам¹³⁶⁻¹³⁸.

ТАБЛИЦА 17*

Соединение	$K_{Si-Cl} \cdot 10^5 \text{ дин/см}$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$(CH_3)_3 SiCl$	2,4	2,59	2,54
$(CH_3)_2 SiCl_2$	3,7	2,59	2,69
$CH_3 SiCl_3$	3,8	2,59	2,87

* *a* — из работы¹¹⁶; *b* — по работам¹²⁵⁻¹²⁷;
c — из работы¹²⁸.

ТАБЛИЦА 18

Длины Э—Х связей в Å

Соединение	$r_{\text{Э—X}}, \text{ Å}$ ($X=F, Cl$)	Ссылки на литературу
$H_3 SiF$	$1,593 \pm 0,002$	136
$H_3 SiCl$	$2,050 \pm 0,001$	136
$D_3 SiCl$	2,0486	136
$(CH_3)_3 SiCl$	2,03	137
$HSiCl_3$	$2,021 \pm 0,002$	137
$CH_3 SiCl_3$	2,021	137
$HGeCl_3$	$2,1139 \pm 0,0010$	138

Для молекул типа ЭН_3X и ЭН_2X_2 зависимость в ходе частот Э—X колебаний достаточно хорошо видна из рис. 3 и 4. Для молекул типа ЭН_3X эта зависимость представлена на рис. 6 (типы колебаний для молекул симметрии C_{3v} даны на рис. 3).

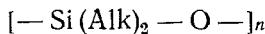
В табл. 18 приведены длины связей $Si—X$ и $Ge—X$ в некоторых молекулах. Эти данные взяты нами из работ по микроволновым спектрам¹³⁶⁻¹³⁸.

VII. СВЯЗЬ Э — О (Э=Si, Ge)

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

К ранним исследованиям следует отнести работы Райта и Хантера⁷², Юнга и других⁷³. Авторы первой работы отмечают, что для метилполисилоксанов валентные колебания Si—O лежат в области 1052 см^{-1} .

Показано⁷³, что для дизамещенных циклических силоксанов типа

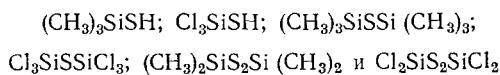


в случае тримеров ($n=3$) $\nu_{\text{Si}-\text{O}}=1020 \text{ см}^{-1}$, а в случае тетramerов $\nu_{\text{Si}-\text{O}}=1081 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектры поглощения некоторых алкилсилоксанов исследовал Мак Магон⁹⁵; для группировки Si—O—Si он дает частоту $\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}=1075 \text{ см}^{-1}$. Лорд, Робинсон и Шумб¹³⁹ исследовали колебательные спектры и структуру дисилоксана (I) и дисилоксана — d_6 (дейтерированного) (II). По их данным $\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ лежат в областях 606 и 1107 см^{-1} для (I) и в 555 и 1094 см^{-1} для (II). Авторы делают вывод о том, что SiOSi равен или близок к 180° . МакКин же¹⁴⁰ считает, что SiOSi лежит в пределах $135-155^\circ$. Величина угла¹⁴¹ SiOSi оценена в 155° . Исследование структуры $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ методом электронной дифракции¹⁴² также говорит о том, что $\text{SiOSi}=130^\circ \pm 10^\circ$.

Значительное число работ по рассматриваемому вопросу принадлежит Кригманну. Он исследовал колебательные спектры циклических силоксанов¹⁴³ типа $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ ($n=4,5,6$), соединения¹⁴⁴ типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiXSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2, \text{S}$). Кригманн и Лихт¹⁴⁵ исследовали аллоксисоединения типа $\text{Si}(\text{OAlk})_4$ и $\text{Ti}(\text{OAlk})_4$, где $\text{Alk}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$. Исследовались соединения¹⁴⁶ строения $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{OH}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$). Имеются данные по ИК-спектрам поглощения и раман-спектрам¹⁴⁷ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}]_3$. Из перечисленных выше работ Кригманна следует, что для различных соединений ν_{SiOSi} лежит в области $500-550 \text{ см}^{-1}$, а $\nu_{\text{as(SiOSi)}}$ в области $1070-1080 \text{ см}^{-1}$.

К такому же результату приводит работа Кирей и Лисицы¹⁴⁸ по ИК-спектру поглощения гексаэтилдисилоксана, а так же работа Лазарева и других¹⁴⁹. Общий вывод по работам, имеющим отношение к кремниорганическим соединениям со связью Si—O, таков, что $\nu_{\text{SiOSi}}=500-550 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as(SiOSi)}}=1060-1080 \text{ см}^{-1}$ (для циклических полисилоксанов частота несколько снижается), $\delta_{\text{SiOSi}}=250 \text{ см}^{-1}$ и $\text{SiOSi} \neq 180^\circ$.

Губо и Хиршеманн¹⁵⁴ исследовали раман-спектры



Кригманн и Клаусс¹⁵⁵ исследовали $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_2$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$. Дисилилсульфид и дисилилсульфид — d_6 исследованы Линтоном и Никсоном¹⁵⁶.

ТАБЛИЦА 19

Соединение	$\nu_{\text{Si}(\text{O})}$, см^{-1}	$\nu_{\text{as}(\text{Si}-\text{O})}$, см^{-1}	$\nu_{\text{Si}(\text{C}_2)}$, см^{-1}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	522	1055	660
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$	768	1254	614

Из этих работ следует, что $\nu_s(\text{SiSSi}) \approx 400-450 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{SiSSi}) = 480-520 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Si}-\text{S}} \approx 175 \text{ см}^{-1}$ и SiSSi близок к 100° . Цианаты кремния $[(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}]$, где $n=0 \div 4$ исследованы Губо и другими¹⁵⁷. Симон и Арнольд¹⁵⁸ 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 частот¹⁵⁸ колебаний $\text{Si}-\text{O}$ 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.

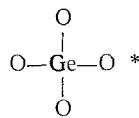
Весьма интересны данные по величинам углов и силовых коэффициентов $\text{Si}-\text{X}$ связей группировок SiXSi ($\text{X}=\text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2, \text{S}$), полученные Кригманном¹⁴⁴.

По производным германия следует отметить работу Джонсона и Фритца¹⁵⁹. Эти авторы исследовали ИК-спектры поглощения некоторых аллоксигерманов:

$\text{Ge}(\text{OAlk})_4$ ($\text{Alk}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) и тетрациклогексоксигерман. Для исследованных соединений характерно наличие сильных полос поглощения в 1040 и 680 см^{-1} , которые связаны, по мнению авторов, с группировкой.

Силовые коэффициенты и углы¹⁴⁴ для группировок SiXSi ($\text{X}=\text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2, \text{S}$)

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



Известно²⁹, что для соединений с группировками $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ (на примере тетраэтоксисилана) $\nu_{(\text{Si}-\text{O}-\text{C})} = 1090-1100 \text{ см}^{-1}$. По всей вероятности, частоту 1040 см^{-1} , также можно связать с группировкой $\text{Ge}-\text{O}-\text{C}$ в (*). В случае группировки $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ на примере⁵¹ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ $\nu_{\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}} = 855 \text{ см}^{-1}$.

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 (ν_{as}) колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

В случае тримеров циклических силоксанов частота $\nu_{(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})}$ наиболее низка и имеет значение, близкое к 1020 см^{-1} . Для всех остальных случаев — циклические силоксаны с числом звеньев $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ больше трех, а также линейные силоксаны и полисилоксаны, частота $\nu_{(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})}$ 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° угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Наиболее вероятное значение $\angle \text{SiOSi} 150^\circ$.

Материала по $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ колебаниям пока 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 Стейскалом⁵², дигерман исследован Даус и Гекстер⁵³, проводились исследования гексаметилдисилана^{152, 153, 160}. Данные по гексахлордисилану имеются в работах Морино¹⁶¹, Катаяма и других¹⁶², Ститта и Иоста¹⁶³. Особого внимания заслуживает ранее отмеченная работа Брауна, Картмелла и Фаулеса¹⁰⁹,

посвященная соединениям типа $(CH_3)_3\mathcal{E} - \mathcal{E}(CH_3)_3$ ($\mathcal{E} = Si, Ge, Sn$). Основные результаты по частотам $\mathcal{E} - \mathcal{E}$ колебаний и силовым коэффициентам $\mathcal{E} - \mathcal{E}$ связей даются в табл. 21.

Расчет дисилана выполнен Ковалевым⁵⁴. В этой работе $K_{Si-Si} = 1,75 \cdot 10^5$ дин/см.

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

Кларк и другие¹⁶⁴ исследовали ИК-спектры поглощения замещенных арилметилсиланов, Гелкей и Тилер¹⁶⁵ приводят данные по

ТАБЛИЦА 21

Соединение	$\nu_{\mathcal{E}-\mathcal{E}}, \text{см}^{-1}$	$K_{\mathcal{E}-\mathcal{E}} \cdot 10^5$, дин/см	$r_{\mathcal{E}-\mathcal{E}}$, А	Ссылки на литературу
$H_3Si-SiH_3$	434,5	1,7	2,32	52
$H_3Ge-GeH_3$	—	1,3	2,41	53
$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$	404	1,3	—	109
$(CH_3)_3Ge-Ge(CH_3)_3$	273	1,34	—	109
$(CH_3)_3Sn-Sn(CH_3)_3$	190	1,01	—	109

ИК-спектрам поглощения α - и β -нафтилтрихлорсиланов. Разбирался¹⁶⁶ вопрос о водородных связях в силанолах; на основании исследования ИК-спектров поглощения для различных классов кремнийорганических соединений¹⁶⁷ даются спектральные признаки отдельных группировок в области 2—10 μ . Курри¹⁶⁸ отмечает, что $SiCH_2CH_2Si$ группировки могут быть обнаружены по полосам поглощения в 8,85 μ и 9,50 μ . Выяснению вопроса о конфигурациях молекул 1,2-дисилилзамещенных этиленов посвящена работа Егорова и других¹⁶⁹. Для $(CH_3)_3SiC \equiv N$ по Губо и Рэйхингту¹⁷⁰ $\nu_{C \equiv N} = 2187 \text{ см}^{-1}$; эти же авторы¹⁷¹ исследовали тиоцианаты кремния. Гренобль и Лаунер¹⁷² проводили качественный и количественный анализ фенилхлорсиланов в области призмы $CsBr$ (до 40 μ). Влиянию природы заместителей у атома кремния на частоту полносимметричного валентного колебания $Si - C$ посвящена работа Егорова¹⁷³. Рао и другие¹⁷⁴ 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 отмечены¹⁷⁵, и проведено спектральное исследование¹⁷⁶ влияния атома кремния на кратные связи в кремнийорганических соединениях.

Дополнительные сведения о силанах можно получить и в работе обзорного характера Янца и Микава¹⁷⁷.

Работа, посвященная исследованию соединений с кратными связями ($C \equiv C$ и $C = C$)¹⁷⁸, может быть отнесена к разделу III. Туда же следует отнести и работу¹⁷⁹, в которой исследованы соединения типа $R_3M - C \equiv C - R$ ($M = Si, Sn$).

Яковлева и другие¹⁸⁰ исследовали колебательные спектры ениновых оловоуглеводородов типа $Alk_3SnC \equiv C - CH = CH_2$, где $Alk = CH_3, C_2H_5$, обращая внимание на частоты и интенсивности колебаний кратных связей.

Рассмотрен вопрос¹⁸¹ о зависимости частоты колебаний $Ge - C$ связи в спектрах алкилгерманов от природы заместителей. Эта работа в известной степени напоминает ранее отмеченное сообщение¹⁷³.

Харран и другие¹⁸² посвятили свое исследование вопросу идентификации фенильных производных IV Б и VБ групп элементов по ИК-спектрам поглощения в области 2—35 μ .

Известный интерес представляют исследования колебательно-вращательных спектров соединений с элементами подгруппы углерода. Так, Рандич¹⁸³ исследовал колебательно-вращательный спектр CH_3SiH_3 в газообразном состоянии, а Эбсворт и другие¹⁸⁴ — колебательно-вращательный спектр H_3SiNCS . Исследуя структуру колебательно-вращательных полос, авторы работы¹⁸⁴ пришли к выводу о линейном расположении тяжелых атомов в молекуле H_3SiNCS . Отсюда следует, что молекула H_3SiNCS имеет симметрию C_{3v} и относится к классу симметричных волчков.

В заключение укажем на одну из последних работ Кригсманна¹⁸⁵, которая посвящена вопросу измерения интенсивностей полос $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ в силоксанах, 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 Ри¹⁸⁶, посвященная соединениям типа GeH_3X и GeD_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), а также работа Гольдфарба и Суюши¹⁸⁷, 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 $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{O}\text{GeOGe} = 108 \pm 12^\circ$, а для $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{S}\text{GeSGe} = 112 \pm 10^\circ$. Полезным может оказаться также и знание работы Смита¹⁸⁸.

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 Э будет вносить очень малый вклад.

Интересно, что если для 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 (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 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 CH_3 -групп в области $800 — 850 \text{ см}^{-1}$. Для C_2H_5 -групп характерно наличие полос поглощения около $735 — 740 \text{ см}^{-1}$.

Наибольшее аналитическое значение имеют, естественно, полосы поглощения и раман-линий $\text{Э}—\text{C}$ 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: $\nu_{\text{Si}-\text{C}} \approx 550 — 800 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Ge}-\text{C}} \approx 500 — 650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Sn}-\text{C}} \approx 450 — 550 \text{ см}^{-1}$ и $\text{Pb}—\text{C}$ в $420 — 480 \text{ см}^{-1}$. Видно,

что частоты Э—С колебаний закономерно снижаются при переходе от Si к Pb, что связано с уменьшением силовых коэффициентов Э—С связей.

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

Что касается Э—X колебаний (Э = Si, Ge, Sn; X = 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 Э—Cl колебаний (Э = Si, Ge, Sn) следующие: $v_{Si-Cl} = 450 - 600 \text{ см}^{-1}$; $v_{Ge-Cl} = 360 - 440 \text{ см}^{-1}$; $v_{Sn-Cl} = 315 - 370 \text{ см}^{-1}$.

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. Бессспорно, 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, ГИТЛ, 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 всес. 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. Buisset, *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. Delwaille, *C. r.*, **230**, 1945 (1950).
33. M.-L. Delwaille, F. François, *C. r.*, **211**, 65 (1940).
34. M.-L. Delwaille, F. François, *C. r.*, **212**, 761 (1941).
35. H. Westermak, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 947 (1955).
36. J. Kaye, S. Tappenberg, *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. Hague, 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, *Высокомол. 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. Lesbvre, *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. McKeon, N. Shepard, 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. Murgay, *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. Ногак, B. Schneider, V. Bazant, *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. Н. Д. Каэз, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **15**, 360 (1959).
91. Л. Белами, *Инфракрасные спектры молекул*, ИЛ, М., 1957.
92. S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **17**, 412 (1961).
93. С. И. Садыхзаде, 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 спектроскоп.*, **6**, 594 (1959).
101. Л. А. Игнатьев, 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. Н. Мигата, R. Okawaga, 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. Voropokov, *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. Volkinger, *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 спектроскоп.*, **10**, 707 (1961).
129. Н. Мигата, *Sci. and Ind. (Japan)*, **30**, 164 (1956).
130. И. Ф. Ковалев, *ДАН*, **136**, 1313 (1961).
131. И. Ф. Ковалев, *Оптика и спектроскоп.*, **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 спектроскоп.*, **13**, 335 (1962).
135. W. F. Edgell, C. H. Ward, *J. Mol. Spectr.*, **8**, 343 (1962).
136. B. Bak, J. Bruhn, J. Rastup-A 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. Segato, J. L. Lauper, 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. Widmaier, 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. Кречков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, ЖФХ, **28**, 537 (1954).
 168. J. W. Currey, 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. Lauper, 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. Harrap, 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