

УДК 678.84.044

## КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВУЮ СВЯЗЬ

*М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский*

Рассмотрена способность различных классов кремнийорганических соединений, содержащих силоксановую связь (Si—O), к образованию внутри- и межмолекулярных комплексов, в том числе за счет водородной связи. Обсуждаются некоторые физико-химические свойства указанных комплексов. Библиография — 264 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2253
II. Комплексы без участия водородной связи	2254
III. Водородная связь	2260

### I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения кремния, содержащие силоксановую связь, занимают главное место в химии этого элемента. Рассмотрению физических и химических свойств названных соединений, а также вопросам их практического использования посвящен ряд монографий и обзоров<sup>1-3</sup>. Тем не менее до сих пор не появилось обзора, в котором рассматривалась бы способность различных классов кремнийорганических соединений, содержащих силоксановую связь, к комплексообразованию, и были бы обсуждены свойства таких комплексов. Причина заключается, по-видимому, в том, что, большинство работ в области комплексов кислородсодержащих соединений кремния выполнено в последнее десятилетие, хотя первые соединения такого типа были получены еще в начале нашего века<sup>4-6</sup>. Комплексы кремнийорганических соединений, содержащих силоксановую связь, представляют не только очевидный теоретический интерес, но в последнее время обратили на себя внимание и как продукты, перспективные в практическом отношении — некоторые из них являются специфическими катализаторами<sup>7</sup>, биологически активными веществами<sup>8, 9</sup>, полупродуктами при получении силоксановых олигомеров и полимеров<sup>10-12</sup>.

Оба атома, составляющие силоксановую связь Si—O, могут быть центрами комплексообразования, в отличие от связи C—O. Наличие у атома кремния пяти свободных  $3d$ -орбиталей определяет возможность существования пяти- и шестикоординационных соединений кремния. Вероятно, по стерическим причинам из пяти  $d$ -орбиталей для образования  $\sigma$ -связей используются только  $d_{z^2}$ -орбитали ( $3d_{z^2}$  и  $3d_{z^2-y^2}$ ). В пятикоординационных соединениях кремния, имеющих структуру тригональной бипирамиды, реализуется связывание  $p$ -орбиталей других атомов с  $d_{z^2}$ -орбиталью атома кремния (гибридизация последнего  $sp^3d$ ). В шестикоординационных комплексах с октаэдрической структурой атом кремния имеет  $sp^3d^2$ -гибридизированные орбитали<sup>13, 14</sup>.

Помимо  $\sigma$ -связывания,  $d$ -орбитали атома кремния ( $d_{xy}$ -орбитали) могут быть использованы для образования  $p_{\pi} - d_{\pi}$ -связей с  $\pi$ -системами

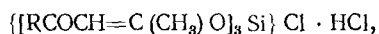
или с атомами элементов, имеющих неподеленные  $p$ -электроны (галогены, кислород, азот и др.). Последний тип связывания весьма характерен для самой силоксановой связи<sup>2</sup>, что, однако, как будет показано ниже, не мешает некоторым соединениям, содержащим силоксановую связь, образовывать внутри- и межмолекулярные комплексы за счет дополнительного  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия.

Другим центром комплексообразования силоксановой связи является атом кислорода. Из-за  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия с соседним атомом кремния основность атома кислорода силоксановой связи, как правило, невысока. Степень  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия существенно зависит от строения молекулы, содержащей силоксановую связь. Например, в ряду соединений  $\text{H}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{SiOCH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  угол  $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{C}, \text{Si}$ ) составляет соответственно  $111,43^\circ$ ;  $120,6^\circ$ ;  $144^\circ$ , в связи с чем гибридизация атома кислорода в метоксисилане может быть оценена как средняя между  $sp^3$  и  $sp^2$ , а в дисилоксане — между  $sp^2$  и  $sp$ . В последнем случае возможно участие в  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействии обеих неподеленных пар электронов атома кислорода с  $d$ -орбиталями двух связанных с ним атомов кремния<sup>2</sup>. Естественно, что указанные соединения проявляют разную склонность к комплексообразованию как с электроноакцепторами, так и с электронодонорами, а также с веществами, содержащими активный водород или дейтерий. Рассмотрение таких закономерностей является одной из главных задач данного обзора.

## II. КОМПЛЕКСЫ БЕЗ УЧАСТИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

### 1. Внутримолекулярные комплексы

Первые внутримолекулярные кислородсодержащие кремнийорганические соединения были получены в 1903 г. Дилтеем<sup>4, 5</sup>. Он нашел, что при взаимодействии четыреххлористого кремния с ацетилацетоном или его метилзамещенным образуются кристаллические вещества, которым была приписана структура с шестивалентным атомом кремния («соли силикония»):



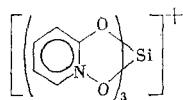
где  $\text{R}=\text{CH}_3$  (I),  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Эти соединения были далее превращены в соли типа  $[\text{A}_3\text{Si}]^+\text{M}^n\text{Cl}_{n+1}^-$ , где  $\text{M}=\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{5+}$ ;  $\text{A}=\text{RCOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$ <sup>4-6</sup>. Позднее были получены аналогичные производные других  $\beta$ -дикетонатов<sup>6, 15-17</sup>. Октаэдрическая структура соединения (I) доказана разделением его рацемата на оптически активные стереоизомеры<sup>15, 18</sup>. О хелатном строении (I) свидетельствует также его ИК-спектр, в котором не содержится полосы поглощения карбонильной группы в области  $1700\text{ см}^{-1}$ ; вместо нее наблюдается широкая полоса с максимумом при  $1555\text{ см}^{-1}$ <sup>19</sup>. Поглощение в области  $1500-1600\text{ см}^{-1}$ , характерное для всех хелатных ацетилацетонатов металлов, вызвано валентными колебаниями связей  $\text{C} \equiv \text{C}$ , а в некоторых случаях и  $\text{C}=\text{O}$ <sup>20-24</sup>.

В спектре ПМР соединения (I) сигналы протонов, связанных с атомами углерода, сдвинуты в сторону более низкого поля по отношению к енольной форме чистого ацетилацетона, что первоначально было истолковано как доказательство бензонидного резонанса в хелатном кольце<sup>25</sup>. Позднее, однако, было показано, что аналогичный сдвиг характерен и при переходе от хелатных дикетонатных катионных комплексов различных металлов (включая Si) к соответствующим нейтральным дикетонатам<sup>26, 27</sup>. Таким образом, это явление не указывает на проявление ароматической структуры ацетилацетонатов и может быть удов-

летворительно объяснено влиянием электрического поля, вызванного зарядом на ионе <sup>26</sup>.

Кроме указанных выше, описаны β-дикетонатные катионные комплексы, имеющие строение  $[\text{RSi}(\text{dik})_2]^+[\text{M}^n\text{Cl}_{n+1}]^-$ , где  $\text{M} = \text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и R — углеводородный радикал <sup>19, 24, 28</sup>, и неионные соединения типа  $(\text{dik})_2\text{SiX}_2$ , где X — органический заместитель <sup>19</sup>, хлор <sup>19, 23, 24, 29</sup>, ацилоксигруппа <sup>21, 22, 30</sup>, а также  $(\text{dik})\text{SiR}_3$ , где R — углеводородный радикал <sup>21, 31–33</sup>. Валентность атома кремния в его β-дикетонатах существенно зависит от их состава. Хелатные кольца присутствуют в катионных комплексах  $[(\text{dik})_3\text{Si}]\text{X}$  или  $[\text{RSi}(\text{dik})_2]\text{X}$ , а также в дикетонатах типа  $(\text{dik})_2\text{SiX}_2$  и  $(\text{dik})_2\text{Si}(\text{R})\text{X}$  (X — хлор, ацилоксигруппа) <sup>21–24, 28–30, 34, 35</sup>. При наличии у атома кремния двух или трех органических заместителей R устойчивые хелатные связи в обычных условиях не образуются <sup>19, 31–33</sup>. Таким образом, расширение электронного октета с образованием дополнительных σ-связей реализуется только при наличии у атома кремния достаточного числа электроотрицательных заместителей. Валентность атома кремния в хелатных соединениях с двумя дикетонатными лигандами равна пяти (тригонально-бипирамидальная структура) для ионных соединений или шести (октаэдрическая структура) при ковалентном характере всех связей в молекуле. Для соединений  $(\text{dik})\text{SiR}_3$  хелатная структура может оказаться только промежуточной в процессе *цис* — *транс*-перегруппировки <sup>31, 32</sup>.

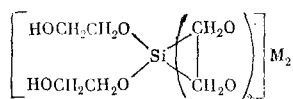
Сходное с катионными β-дикетонатами кремния строение имеют также ионы силикония с трополонатными лигандами  $[(\text{C}_7\text{H}_5\text{C})_3\text{Si}]^+$  <sup>36, 37</sup> и ионы *трис* (2-оксипиридин-N-окси) силикония <sup>34</sup>



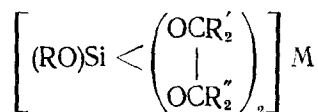
Известен ряд других устойчивых ионных комплексов, в которых электронный октет атома кремния расширен за счет образования дополнительных связей SiO. Центральный атом кремния в них связан лишь с электроотрицательными атомами, либо в крайнем случае может быть связан с одним органическим радикалом.

Типичными комплексами этого типа являются производные О-арилendioлов, имеющие строение  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{NH}_4^+$  <sup>38, 39</sup>, K,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$  <sup>38</sup>,  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  <sup>40</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]\text{H}_2$  или  $[\text{RSi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{H}$  и их щелочные соли <sup>41</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]\text{Mg} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]\text{Mg}^{40}$ ,  $[\text{RSi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot \text{NR}_4^+$  <sup>34, 42, 43</sup>,  $[\text{RSi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{--}n\text{R}')_2]\text{PR}_4''^+$ . При наличии у атома кремния органического заместителя он находится в пятикоординационном состоянии, а в остальных случаях — в шестикоординационном. Молярная электропроводность водных растворов комплексов с Si (V) указывает, что они являются солями, образованными одновалентным анионом и катионом <sup>44</sup>.

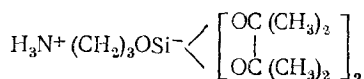
В 1929 г. Меервейн обнаружил <sup>45</sup>, что ортокремниевые эфиры гликолей и глицерина при титровании едкими щелочами дают соли внутримолекулярных алкоксикислот, для которых была предложена структура типа



Позднее были получены другие комплексы подобного типа:



где R, R', R''—H или алкил, M—щелочной металл или аммониевый катион<sup>46, 47</sup>, соединения подобного строения с *бис* (бициклогексил-1,1-диокси)-, тетраметилэтилендиокси-заместителями у атома кремния<sup>48</sup> и ряд алкиламмониевых цвиттер-ионов на основе производных 1,2-диолов<sup>49</sup>, например:

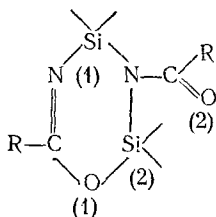


Все такого рода комплексы плохо растворимы в неполярных органических растворителях. Некоторые из них весьма стабильны (например, указанный выше цвиттер-ион имеет т. пл. 190°), другие разлагаются уже при 100°. Образование комплексов энергетически выгодно и часто идет с выделением тепла.

Соли сходного строения получены также на основе ортокремневых эфиров  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот<sup>50</sup>.

Нестойкие кристаллические аддукты с пентакоординированным атомом кремния на основе производных одноатомных спиртов, например  $[(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Si}]\text{K}$ ,  $\{[(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}]_2\text{O}\}\text{K}_2$ , устойчивы лишь при низких температурах<sup>51</sup>.

В качестве других примеров внутримолекулярного комплексообразования за счет дополнительных связей Si—O можно привести цикло-*бис* (бензамидодиметилсилан)

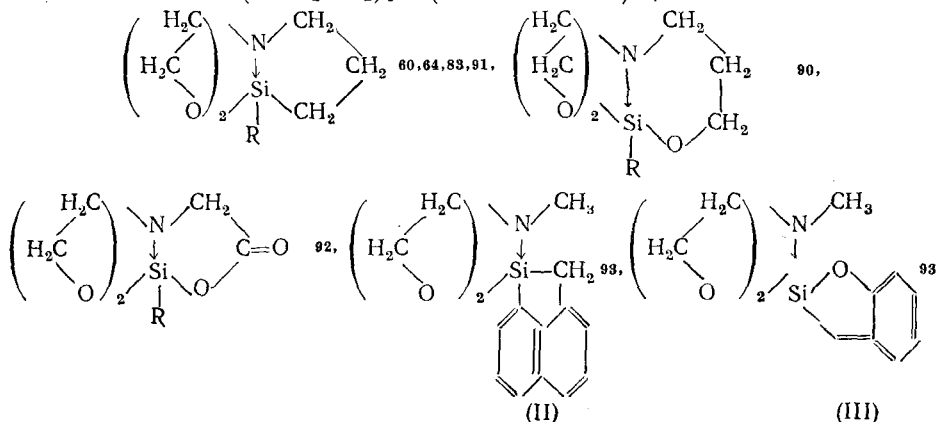


с расстоянием Si(2)—O(2) = 2,613 Å<sup>52</sup>, а также 5-нитро-2,2,5-триметил-2-сила-1,3-диоксан, кресловидная структура которого, как предполагается, стабилизирована трансаннулярным Si←O-взаимодействием<sup>53</sup>.

Таким образом, несмотря на ярко выраженную склонность силоксановой связи к  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействию, которое приводит к уменьшению электронной ненасыщенности атома кремния, наличие таких связей в молекуле не препятствует вовлечению  $d$ -орбиталей атома кремния в образование внутримолекулярных координационных связей с атомами кислорода или азота.

Характерным примером внутримолекулярных комплексов последнего типа является силатран  $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  и его производные типа  $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (X—алкил, арил, галоген и др.)<sup>54–80</sup>. Обычно эти соединения представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества (т. пл. силатрана 253°), хотя в последнее время получен ряд жидких силатранов<sup>72, 74, 75</sup>. Наличие в молекулах силатранов трансаннулярной связи Si←N доказано с помощью измерения дипольных моментов<sup>59–62</sup>,

Дативная связь Si←N образуется также в молекулах карбозамещенных производных силатрана типа  $XSi(OR)_n(OR')_{3-n}N$ , где  $n=0-2$ ,  $R=-CH_2CH_2-$ ,  $R'=-CH(CH_3)CH_2-$ <sup>60, 75, 82, 87</sup> и др.<sup>75</sup>, органил(трибензо)силатранов  $XSi(OC_6H_4)_3N$ <sup>75, 88, 89</sup>, других родственных гетероциклических систем:  $XSi(\overset{\uparrow}{ZCH_2CH_2})_3N$  ( $Z=S$  или  $NH$ )<sup>90</sup>,



Существование дативной связи  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  предполагается также для фталоцианиновых производных силоксанов<sup>94-97</sup>.

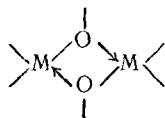
В алкил(2-аминоэтокси)силанах  $R_n\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2')_{4-n}$  трансаннулярное взаимодействие  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  практически отсутствует<sup>98-101</sup>.

Подавляющее большинство соединений, содержащих силоксановые связи (кроме силанолов), в растворах неполярных растворителей мало склонны к аутоассоциации или к донорно-акцепторному взаимодействию с растворителем. Об этом свидетельствуют весьма многочисленные результаты определения молекулярных весов и данных других физико-химических исследований.

Систематические отклонения от этого правила присущи многим гетеросилоксанам, т. е. соединениям, содержащим в силоксановой цепи «посторонние» атомы. Межмолекулярная координация таких соединений обусловлена дативным взаимодействием атомов кислорода с гетероатомами. Прочность аутокомплексов гетеросилоксанов колеблется в широких пределах. В ряде случаев комплексообразование подобного типа

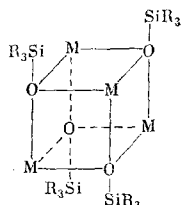
отчетливо не проявляется и обнаруживается лишь по некоторому возрастанию молекулярного веса. При ассоциации молекул гетеросилоканов решающее значение имеют природа гетероатома и его валентное состояние. Однако иногда заметно проявляется влияние остальных заместителей у гетероатома и у атома кремния.

Например, соединения типа  $[R_3SiOMX_2]_2$  ( $R$  — органический радикал или  $H$ ,  $X$  — органический радикал, галоген,  $H$ ;  $M=Al, Ga, In$ )<sup>102–111</sup> и  $[(R_3SiO)_3M]_2$  ( $R$  — органический радикал;  $M=Al, Ga, Fe$ )<sup>112–115</sup> образуют устойчивые димеры с почти планерным четырехчленным кольцом:



Об устойчивости координационных связей свидетельствует стабильность кольца в  $[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$  (до  $200^\circ$ )<sup>108</sup>. Аналогичная циклическая структура предполагается для  $[(CH_3)_3SiOAu(CH_3)_2]_2$ <sup>116</sup>,  $[(CH_3)_3SiOTl \cdot (CH_3)_2]_2$ <sup>117</sup>,  $\{[(CH_3)_3SiO]_4Zr\}_2$ <sup>118, 119</sup>. Наличие трех связей у мостиковых атомов кислорода в молекулах димеров уменьшает силу  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия между атомами кремния и кислорода и придает системам координационно-ненасыщенный характер. Поэтому указанные соединения при взаимодействии с силанолятами щелочных и псевдощелочных металлов образуют соли типа  $[(R_3SiO)_4M]M'$ , в молекулах которых содержатся только некоординированные атомы кислорода, а гетероатомы  $M$  сохраняют свое высокое координационное число<sup>112, 114, 115, 120–125</sup>. Соединения  $(CH_3)_3POM[OSi(CH_3)_3]_3$  и  $(CH_3)_3NOM[OSi(CH_3)_3]_3$  ( $M=Al, Ga$ ) имеют, по видимому, строение цвиттер-ионов типа  $\text{>}\bar{M}-O-\overset{+}{P}<$ <sup>123</sup>.

В кристаллической фазе триметилсиланоляты калия, рубидия и цезия, подобно  $[(CH_3)_3COM]_4$ , находятся в тетрамерной форме; угол  $Si-O-M$  равен  $123 \pm 2^\circ$ <sup>126</sup>. Аналогичное строение имеют триалкилсилоксипроизводные ртути, цинка и кадмия:



$M=K, Pb, Cs$ <sup>126</sup>, или  $HgR, ZnR, CdR$ <sup>119</sup>

Триметилсиланоляты калия, рубидия и цезия почти нерастворимы в органических растворителях<sup>127–129</sup>. Силаноляты натрия и лития в органических растворителях ассоциированы, степень ассоциации возрастает с уменьшением диэлектрической постоянной среды<sup>128–134</sup>. Триметилсиланолят калия при его добавлении к раствору триметилсиланолята лития или натрия моментально растворяется. Из образовавшихся растворов удаётся выделить чистые кристаллические двойные соли  $K\{M[OSi(CH_3)_3]_2\}$ , где  $M=Na$  или  $Li$ , с узким интервалом температур плавления<sup>127</sup>.

Ряд перметилсилоксипроизводных металлов имеют в растворах повышенный молекулярный вес (степень ассоциации как правило не более 1,5–1,7). Однако при замене метильных групп на этильные степень ассоциации уменьшается до 1,0 — по-видимому, из-за стерических фак-

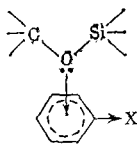
торов<sup>132</sup>. Это типично для соединений типа  $U(OSiR_3)_5$ <sup>132</sup>,  $Zr(OSiR_3)_4$ <sup>118</sup>,  $Ti(OSiR_3)_4$ <sup>118, 133</sup>.

В то время, как триалкилсилоксипроизводные бора, фосфора, мышьяка — мономеры, силоксановые полимеры, содержащие атомы этих элементов, судя по необычным вязкостным свойствам, образуют нестойкие ассоциаты донорно-акцепторного типа, которые полностью распадаются при растворении<sup>134–138</sup>.

Помимо рассмотренных выше аутоассоциатов, известны также комплексы содержащих силоксановые связи соединений с рядом посторонних лигандов. Образование таких комплексов систематически изучалось с помощью различных физико-химических методов (главным образом рефрактометрически)<sup>139–160</sup>. Было показано, что соединения, содержащие группировку  $Si-O-Si$ , мало склонны к образованию комплексов как с донорными, так и с акцепторными растворителями. Склонность алкоксисиланов  $R_{4-n}Si(OR')_n$  к комплексообразованию зависит от количества и строения заместителей  $R$  и  $R'$ . В общем, при увеличении числа алкоксигрупп в молекуле, а также при усложнении их строения способность алкоксисиланов образовывать лабильные комплексы с лигандами любого типа падает. Наблюдаемое ослабление электронодонорных свойств атомов кислорода в молекулах алкоксисиланов с ростом  $n$  связано с уменьшением их стерической доступности и, главным образом, с уменьшением полярности связей  $Si-O(C)$ , вызванным введением в молекулы новых электроотрицательных алкоксизаместителей. Последнее сопряжено с одновременным увеличением  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия в связях  $Si-O$ . Ослабление связей алкоксисиланов с электронодонорными лигандами с увеличением  $n$  вызвано, по-видимому, в основном уменьшением стерической доступности атома кремния.

Феноксисиланы, имеющие более электроотрицательные, чем алкоксисиланы, заместители у кремния, более склонны к комплексообразованию с органическими основаниями и менее — с кислотами<sup>141, 146, 155</sup>. Оксалил-оксисиланы образуют устойчивые (до 80–100°) комплексы с тетрагидрофураном, диоксаном, пиридином общей формулы  $[Si(C_2O_4)_2 \cdot 2X]_n$ , а с диоксаном также  $[C_6H_5Si(C_2O_4H)(C_2O_4) \cdot 1,5 \text{ dio } x]_n$ <sup>161</sup>.

Алкоксисиланы образуют ассоциаты с некоторыми производными бензола типа  $C_6H_5X$ . Прочность таких ассоциатов увеличивается с увеличением электроноакцепторных свойств ароматического ядра в молекуле  $C_6H_5X$ . Следовательно, в образующихся комплексах с переносом заряда донором служит атом кислорода алкоксигруппы, а акцептором — ароматическое соединение<sup>141, 144, 146, 162</sup>.



Различными физико-химическими методами доказано образование комплексов алкоксисиланов с тетрахлоридами олова<sup>157, 163–168</sup>, титана<sup>169, 170</sup>, кремния<sup>171</sup>, но не с галогенидами фосфора<sup>172, 173</sup>. Величина теплот комплексообразования  $q$ , приходящаяся на одну донорно-акцепторную связь в комплексах  $SnCl_4$  с  $R'Si(OR)_3$  удовлетворительно коррелирует с суммой  $\sigma^*$ -полярных констант Тафта заместителей  $R'$ <sup>166, 167</sup>:

$$q = 7,849 - 1,03 \sum \sigma^*; r = 0,95 \quad (1)$$

Увеличение  $+I$ -эффекта заместителей у атома кремния приводит к уменьшению теплоты комплексообразования. Такая же тенденция прояв-

ляется в системах  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$  с хлоралкоксисиланами  $\text{Cl}_{4-n}\text{Si}(\text{OR})_n$ , в которых склонность к комплексообразованию падает с уменьшением  $n$ <sup>164, 166, 170</sup>.

Силатраны  $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  образуют с  $\text{TiCl}_4$  комплексы состава 1:1 и 2:1, а с  $\text{AlBr}_3$  — состава 1:1. Предполагается, что эти комплексы имеют октаэдрическую структуру<sup>174</sup>.

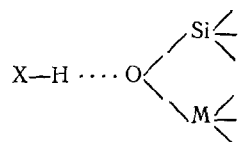
Лабильные комплексы образуются при взаимодействии  $(\text{CH}_3\text{O})_4\cdot\text{SiCSO}_3$ <sup>175</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)\text{Si}$ <sup>176</sup> или  $(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{PO}$  (где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>177</sup> с диоксаном, алкоксисиланов — с иодом<sup>141, 156, 178</sup>, алкилалкокси- или ацетоксисиланов — с *трис*(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октадионатом)европия и другими парамагнитными сдвигающими реагентами<sup>179</sup>. Аминоалкоксисиланы<sup>180–182</sup> и алкоксиаминосиланы<sup>183, 184</sup> образуют с галогенидами металлов<sup>181–184</sup> или с силтианами<sup>180</sup> комплексы за счет атомов азота, а не кислорода.

Донорно-акцепторное взаимодействие с участием фосфорильной группы проявляется в смесях *трис*(триорганилсилил)фосфатов с тетра-хлоридом олова или теллура<sup>185, 186</sup>, а также с хлороформом<sup>177, 186</sup>.

### III. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

#### 1. Межмолекулярная ассоциация силоксанов и органооксисиланов с донорами протонов

Энергия водородной связи в ассоциатах типа



( $\text{M}=\text{Si}$  или  $\text{C}$ ) не превышает 5–6 ккал/моль. Изучение водородной связи этого типа проводилось методами ИК-спектроскопии<sup>187–220</sup>, ЯМР<sup>221</sup>, рефрактометрии<sup>140, 141, 146, 152, 155, 170, 199</sup>, диэлькометрии<sup>199, 220, 222, 223</sup>, вискозиметрии<sup>140, 220</sup>. В качестве протонодоноров использовались фенол<sup>187–212</sup>, пиррол<sup>188, 189, 198, 212, 215</sup>, хлороформ<sup>141, 221, 223</sup> или дейтерохлороформ<sup>214, 217</sup>, спирты<sup>140, 141, 146, 198–200, 215, 220, 222</sup> и другие соединения, содержащие подвижный водород<sup>141, 144, 211, 216</sup>.

Наиболее чувствительным методом изучения водородной связи является ИК-спектроскопия. В этом случае прочность водородной связи оценивается по величине сдвига  $\Delta\nu_{\text{X}-\text{H}}$  валентных колебаний связи  $\text{X}-\text{H}$  или  $\text{X}-\text{D}$  ( $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}$  и др.), обусловленного взаимодействием атома водорода (или дейтерия) этой группы с силоксановым кислородом. По абсолютной величине сдвига частоты  $\Delta\nu_{\text{X}-\text{H}}$  протонодоноры можно расположить в ряд: парабромфенол > фенол > 2,3-диметилфенол > индол > бензиловый спирт > пиррол<sup>189</sup>. При расшифровке ИК-спектров необходимо, однако, иметь в виду, что протонодоноры могут образовывать водородную связь не только с силоксановым атомом кислорода, но и с входящими в состав молекулы протоноакцептора  $\pi$ -электронными системами (ароматические ядра, кратные связи) и атомами галогена<sup>188, 224</sup>.

Выборочные значения  $\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$  для систем фенола с силоксановыми соединениями приведены в табл. 1; в таблицу для сравнения включены также данные для некоторых изоструктурных органических соединений.

Из табл. 1 следует, что алкоксисиланы — более слабые основания, чем соответствующие диалкиловые эфиры. Еще более слабыми основаниями являются силоксаны. Таким образом, основность кислородных соединений кремния много меньше, чем можно было ожидать, исходя из индукционного эффекта менее электроотрицательного, чем углерод, ато-



ТАБЛИЦА 1

Величины сдвигов полосы валентных колебаний гидроксильной группы фенола при образовании им водородной связи с органосилонами и силоксанами

№ п.п.	Формула	$\Delta\nu_{\text{O-H}}$ см <sup>-1</sup>	Ссылка на литературу	№ п.п.	Формула	$\Delta\nu_{\text{O-H}}$ см <sup>-1</sup>	Ссылка на литературу
1	$\text{H}_3\text{SiOCH}_3$	183	196	36	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	169	187
		185	200			170	194
2	$\text{CH}_3\text{SiH}_2(\text{OCH}_3)$	224	196			162	204
3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}(\text{OCH}_3)$	251	200	37	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2n\text{-C}_3\text{H}_7$	164	204
4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	278	200	38	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2i\text{-C}_3\text{H}_7$	159	204
5	$(\text{CH}_3)_2\text{COC}_2\text{H}_5$	300	187	39	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	154	192
6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	271	187	40	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$	147	192
		281	203	41	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	170	192
7	$n\text{-C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	286	203	42	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	53	194
8	$i\text{-C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	285	203	43	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$	*	192
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	270	205	44	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}$	156	187
10	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	255	192	45	$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	190	194
11	$\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	238	187	46	$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	145	192
12	$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	235	192	47	$[\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	59	187
13	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	210	192			65	194
14	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	222	187	48	$[\text{Cl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	55	194
15	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$	177	209	49	$[\text{BrCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	75	194
16	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	227	209	50	$[\text{ICH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	85	194
17	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	257	187	51	$[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$	*	192
18	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	257	187	52	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	200	194
19	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	249	202			*	189
20	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	217	192	53	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	375	211
21	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	154	209	54	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}]_2\text{O}$	210	194
22	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	226	209	55	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	142	187
23	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	201	187	56	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	137	187
24	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	237	187	57	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	167	204
25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	232	212	58	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[\text{CH}_3\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO}]$	167	204
26	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	214	212	59	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}](\text{CH}_3\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO})_2$	170	204
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	224	212	60	$[\text{CH}_3\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO}]_3$	172	204
28	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	229	202	61	<i>цис</i> - $[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$	131	192
29	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	115	209	62	<i>транс</i> - $[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$	129	192
30	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	164	187	63	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	144	187
31	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	219	187			145	204
32	$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$	105	209	64	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[\text{CH}_3\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO}]_2$	149	204
33	$(\text{H}_2\text{Si})_2\text{O}$	*	200			160	204
34	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}]_2\text{O}$	329	187	65	$[\text{CH}_3\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO}]_4$	*	192
35	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$	261	187	66	$[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4$	147	187
				67	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6$	141	187
				68	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6$		

\* В условиях определения основные свойства атома кислорода не проявляются.

ма кремния. Это объясняется существованием в кислородных соединениях кремния донорно-акцепторной  $\pi$ -связи, понижающей основность силоксанового кислорода.

Основность изоструктурных кислородсодержащих соединений элементов IVб группы иллюстрируется данными табл. 2; видно, что для соединений с  $\text{M}=\text{Si}$  из-за существенного вклада эффекта  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения значения  $\Delta\nu$  являются минимальными. В то же время, в соответствии с изменением электроотрицательности атома М следовало ожидать, что основность будет закономерно возрастать при переходе от  $\text{M}=\text{C}$  к  $\text{M}=\text{Sn}$ . Падение основности от соединений с  $\text{M}=\text{C}$ , Ge, Sn к изоструктурному соединению с  $\text{M}=\text{Si}$  особенно велико в ряду  $[(\text{CH}_3)_3\text{M}]_2\text{O}$ .

Отклонение от указанной закономерности для соединений ряда  $\text{R}_{4-n}\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ , где  $\text{M}=\text{C}$ , Si,  $\text{R}=\text{CH}_3$ , наблюдаемое при  $n=3,4$

ТАБЛИЦА 2

Значения  $\Delta\nu_{C-D}$ ,  $\Delta\nu_{O-H}$  и  $\Delta\nu_{N-H}$  в системах основание — протоно(дейтеро)донор при образовании соединениями элементов IVб группы водородной связи с дейтерохлороформом<sup>214</sup>, фенолом<sup>216</sup> и пирролом<sup>215</sup>

Общая формула	$\Delta\nu_{C-D}$ , см <sup>-1</sup>				$\Delta\nu_{O-H}$			$\Delta\nu_{N-H}$ , см <sup>-1</sup>	
	C	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Si	Ge
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MOCH <sub>3</sub>	—	—	—	—	153	245	329	163	258
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29	21	38	56	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> M <sub>2</sub> O	33	13	55	84	73	274	—	76	285

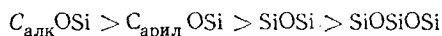
ТАБЛИЦА 3

Параметры уравнения Тафта (2) для комплексов фенола с алкоксисиланами и дисилоксанами

Формула	$\Delta\nu_0$	$a$	Коэффициент корреляции	Ссылка на литературу
R <sub>3</sub> SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	275±2	-61,3±3,9	0,980	205
RSi(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	237	-24,7	0,992	212
RSi(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	266	-31,8	0,965	212
(R <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O	162±3	-42,9±3,2	0,954	205

(№№ 23, 24, 30, 31 в табл. 1), следует объяснить создаваемыми этокси-группами большими стерическими препятствиями для образования водородной связи в соединениях с M=C<sup>198</sup>.

В зависимости от природы соединений, основность силоксанового кислорода падает в ряду (см. табл. 1):



Такая последовательность обусловлена, по-видимому, ростом электроотрицательности заместителей, связанных с кислородом, а также увеличением степени  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия в молекулах соответствующих соединений. Обращает на себя внимание повышенная, по сравнению с ожидаемой, основность циклотрисилоксанов (№№ 57—62 в табл. 1), что подтверждается также данными ЯМР<sup>221</sup>. Причиной этого является меньшая степень  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения в плоских напряженных молекулах циклотрисилоксанов<sup>188</sup>, а также большая стерическая доступность атомов кислорода в них, по сравнению с высшими циклосилоксанами или линейными силоксанами<sup>192</sup>.

В рядах соединений с одинаковым числом силоксановых связей в молекуле определяющее влияние на их основность оказывает индуктивный эффект заместителей у атома кремния. Результаты статистической обработки экспериментальных данных для триорганилэтоксисиланов, органилтриалкоксисиланов и гексаорганилдисилоксанов по уравнению Тафта типа:

$$\Delta\nu_i = \Delta\nu_0 + a\Sigma\sigma_i^* \quad (2)$$

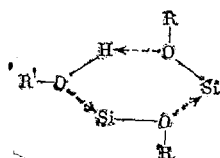
приведены в табл. 3.

Хорошая линейная зависимость между величинами  $\Delta\nu_i$  и  $\Sigma\sigma_i^*$  для комплексов фенола с соединениями общей формулы (CH<sub>3</sub>)<sub>2-m</sub>·(X<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4-n</sub>)<sub>m</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> показана графически в работе<sup>207</sup>. Судя по изменению величины параметра  $a$  (табл. 3), в наибольшей степени влия-

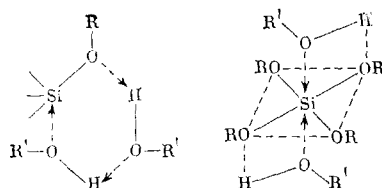
ние индуктивного эффекта заместителей сказывается на основности триорганилэтоксисиланов, в наименьшей — на основности органилтриалкоксисиланов; дисилоксаны занимают промежуточное положение. Следовательно, способность атома кремния передавать индуктивное влияние заместителей на кислород уменьшается с ростом числа силоксановых связей в молекуле. При изучении водородной связи фенола и пиррола с соединениями общей формулы  $R_{4-n}M(OC_2H_5)_n$ , где  $R=CH_3$ ,  $C_3H_7$ ,  $n=1-4$ ,  $M=C$ ,  $Si$ ,  $Ge$  установлено, что наклон линий в координатах  $\Delta\nu_i-n$  для соединения с  $M=C$  или  $Ge$ , т. е. в случае, когда  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжение отсутствует или незначительно, оказывается большим, чем для производных кремния<sup>198</sup>. Таким образом, есть основание предположить, что уменьшение чувствительности к влиянию индуктивного эффекта заместителей при переходе от простых эфиров или алкоксигерманов к алкоксисиланам, либо при увеличении числа силоксановых связей в молекуле, связано с увеличением степени  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения в той же последовательности<sup>205</sup>.

При образовании водородной связи фенола с силоксанами достаточно отчетливо проявляется стерический эффект заместителей<sup>189, 192, 204</sup>. Влияние стерических факторов на процесс ассоциации с фенолом при переходе от алкоксисиланов к дисилоксанам проявляется также и в уменьшении количества связанных водородной связью гидроксильных групп<sup>192, 204</sup>. Различия в склонности к образованию водородной связи в зависимости от стерических особенностей заместителей в молекулах силоксанов и алкоксисиланов наблюдались также при исследованиях с помощью рефрактометрии<sup>139, 141, 144</sup> и спектроскопии ЯМР<sup>221</sup>.

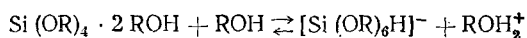
Молекулярный состав комплексов силоксанов и алкоксисиланов с донорами протонов в зависимости от природы компонентов может быть равным 1:2, 1:1, 2:1<sup>145, 199, 213, 220, 223</sup>. Так, например, тетраалкоксисиланы образуют с соответствующими спиртами только ассоциаты состава 1:2<sup>220</sup>, метилтриалкоксисиланы и диметилдиалкоксисиланы — 2:1 и 1:1<sup>199, 213, 220</sup>, триметилэтоксисилан — 2:1<sup>195, 213</sup>. Обычная водородная связь несомненно существует в комплексах состава 1:1. В других случаях возможно также вовлечение в комплексообразование и атомов кремния, что приводит к увеличению его координационного числа до 5 или даже 6. Например, комплексу состава 2:1 приписывается строение<sup>199</sup>



а комплексу состава 1:2 — строение



Подтверждением последней структуры является способность комплексов тетраалкоксисиланов со спиртами диссоциировать как очень слабые одноосновные кислоты<sup>199</sup>:



Энергетические характеристики водородной связи в системах протонодоноров с кислородными соединениями кремния немногочисленны и противоречивы<sup>190, 191, 195</sup>. В табл. 4 приведены имеющиеся данные по энтальпии образования водородной связи.

ТАБЛИЦА 4

Энтальпия образования водородной связи силоксанов и алкоксисиланов с фенолом

Основание	— $\Delta H$ , ккал/моль		
	эксперимент	ссылка на литературу	вычислено по уравнению (4)
$[(CH_3)_3Cl_2O]$	5,9	190	5,9
$[(CH_3)_3Si]_2O$	7,4	191	
	2,9	190	3,3
	4,0	191	
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$	4,3	191	—
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_3$	4,3	191	—
$[(CH_3)_2SiO]_3$	4,4	191	3,3
$[(CH_3)_2SiO]_4$	3,2	190	2,9
	3,8	191	
$(CH_3)_3SiOC(CH_3)_3$	6,7	191	4,8
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	6,0	191	5,0

Между сдвигами частоты поглощения  $\nu_{OH}$  фенола и энтальпией образования водородной связи, вычисленной из констант равновесия реакции ассоциации, существует линейная зависимость<sup>190 \*</sup>:

$$-\Delta H (\pm 0,5 \text{ ккал/моль}) = 0,016 \Delta \nu_{OH} + 0,63 \quad (4)$$

## 2. Водородные связи, образованные силанолами

Силанолы ассоциированы за счет водородных связей даже в очень разбавленных растворах<sup>225–228</sup>, так что полного отсутствия ассоциации можно ожидать лишь для молекул, находящихся в газовой фазе<sup>225, 229</sup>.

Частоты валентных колебаний групп OH в ИК-спектрах разбавленных растворов силанолов в малоактивных растворителях ( $CS_2$ ,  $CCl_4$ ) находятся в области  $3670–3695 \text{ см}^{-1}$  и мало зависят от природы заместителей у атома кремния<sup>201, 225, 229–238</sup>. По сравнению со спиртами частоты поглощений свободной гидроксильной группы силанолов сдвинуты на  $60–80 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область<sup>230, 239</sup>, т. е. ближе к области колебаний иона гидроксила ( $4200 \text{ см}^{-1}$ )<sup>240</sup>. Этот факт, наряду с большей интенсивностью полосы поглощения силанольного гидроксила по сравнению с карбинольным<sup>238</sup>, указывает на большую прочность связи O—H в силанолах, по сравнению с их углеродными аналогами. Гидроксильные группы газообразного триметилсиланола<sup>225</sup>, а также аэросила или стекла<sup>241–244</sup>, поглощают при  $3735–3749 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах концентрированных растворов, жидкостей или кристаллов силанолов частота  $\nu_{OH}$  перемещается в область  $3200–3300 \text{ см}^{-1}$ <sup>225, 226, 229, 238, 245</sup>. Эта полоса поглощения связанных водородной связью силанольных групп характеризуется значительной шириной и большей интегральной интенсивностью, чем у соответствующих карбинолов<sup>228</sup>. Сдвиг этой полосы ( $\Delta \nu_{OH}$ ) за счет ассоциации составляет  $200–400 \text{ см}^{-1}$ , т. е. значительно больше, чем у карбинолов, и обусловлен повышенной кислотностью силанолов<sup>187, 225, 230, 231, 235, 238–240, 245</sup>. В ИК-спектрах дейтеросиланолов

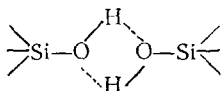
\*Приведенные в<sup>191</sup> значения величин  $-\Delta H$  существенно отличаются от, по-видимому, более достоверных данных<sup>190</sup> и от вычисленных по уравнению (4).

$R_3SiOD$  частоты поглощения свободных и ассоциированных групп  $OD$  составляют соответственно 2710—2730 и 2435—2455  $cm^{-1}$  <sup>225, 226, 246</sup>.

Интересным примером ассоциации за счет водородной связи силанольных групп является гептациклогексилтрицикло [7, 3, 3, 1] гептасилоксантриол-3,7,14, образующий сильно ассоциированный димер с  $K_{дмс} = 3.7 \cdot 10^{-3}$ . Этот димер растворим в бензоле и четыреххлористом углероде. В его ИК-спектре не проявляются колебания свободных гидроксильных групп, но имеется широкая полоса с максимумом при 3230  $cm^{-1}$ . Предполагается, что все шесть гидроксильных групп двух ассоциированных молекул этого триола связаны попарно водородной связью <sup>226</sup>.

Еще более сильные водородные связи существуют в кристаллах многих неорганических гидросиликатов <sup>241, 247—251</sup>.

В ИК-спектрах кристаллических и жидких силанолов имеется только одна широкая полоса связанных водородной связью силанольных групп <sup>228, 235, 238, 239, 245, 252</sup>, что свидетельствует о кольцевом характере ассоциации молекул, при которой практически все группы  $OH$  участвуют в ассоциации <sup>228, 252</sup>.



По данным рентгеноструктурного <sup>253, 254</sup> или электронографического <sup>255</sup> анализа, кристаллические диорганилсиландиолы  $R_2Si(OH)_2$  ( $R$  — этил, аллил) состоят из молекулярных слоев и цепей, соединенных с помощью водородных связей. Схематическое расположение гидроксильных групп в молекулах диэтилсиландиола показано на рисунке. Расстояние  $Si-O(H)$  сравнимо с длиной силановой связи в полисилоксанах. Некоторое укорочение связи  $O_1-O_2$  (2,56 Å) по сравнению с суммой радиусов Ван-дер-Ваальса может быть объяснено образованием фрагмента с фиксированными водородной связью диполями <sup>255</sup>.

В ИК-спектрах разбавленных растворов некоторых триорганилсиланолов, содержащих акцепторы протонов  $\pi$ -типа ( $C_6H_5$ ,  $CH_2=CH$ ) и всех диорганилсилан- и силоксандиолов в области поглощения групп  $OH$  наблюдаются две или более перекрывающиеся полосы <sup>232—235, 245, 252, 256</sup>. Их наличие удовлетворительно объясняется в пределах представлений

изомерии вращения <sup>233—235</sup>. В молекулах  $HO(R_2SiO)_nH$  (где  $n=1, 2, 3$ ,  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $CH_2=CH$ ) при  $n=1, 2$  и  $R$  — алкил, *анти*-изомеры преобладают над *гош*-изомерами (как правило, интенсивность более высокочастотных полос больше, чем низкочастотных), в то время как для соединений с  $R=C_6H_5$ ,  $CH_2=CH$  преобладающая *гош*-структура стабилизирована слабым взаимодействием одной из групп  $OH$  с  $\pi$ -электронами указанных заместителей  $R$ . Существование поворотных изомеров приводит к определенному ограничению свободы вращения в молекулах силоксандиолов. Наиболее прочная внутримолекулярная связь у 1,5-диоксигексафенилтрисилоксана обусловлена стерическим эф-

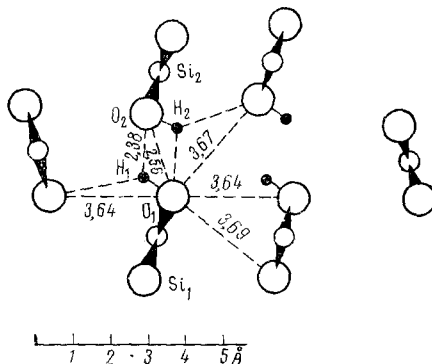


Рисунок 1. Схематическое расположение групп  $OH$  в структуре диэтилсиландиола <sup>255</sup>

фектом фенильных групп, которые способствуют образованию циклических, а не линейных молекул. Межмолекулярная ассоциация полидиорганилсилоксандиолов определяется размерами заместителей, и в случае ди- и три-силоксан- $\alpha,\omega$ -диолов она падает в ряду:  $(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5) > > \text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH}) > (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Помимо аутоассоциатов, известны комплексы силанолов с другими протонодонорными соединениями: фенолом<sup>187, 231, 232, 257</sup>, спиртами<sup>242, 243</sup>, водой<sup>242, 244</sup>, а также с рядом электронодоноров: эфирами<sup>200, 201, 218, 219, 230-232, 257, 258</sup>, аминами<sup>10-12, 243, 248, 258</sup>, производными бензола<sup>218, 219, 242, 243</sup>, диметилсульфоксидом<sup>201, 259, 260</sup>, кетонами<sup>219, 243</sup> и др.<sup>218, 219, 242, 261, 262</sup>. Изучение ассоциатов силанолов с диэтиловым эфиром и фенолом дало ценную информацию об их кислотно-основных свойствах. Экспериментальные данные для наиболее представительных серий ассоциатов силанолов приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Величины  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  в спектрах систем силанолов (и некоторых их аналогов) с эфиром или фенолом

№№ п.п.	Формула	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	
		$\Delta\nu_{\text{M-OH...O}}$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылка на литературу	$\Delta\nu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH...O}}$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5	6
1	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	122	230	271	187
2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	238	230	216	230
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	230	230	216	230
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	317	201	228	231
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	174	231	175	—
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOH}$	196	201	—	—
7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$	10	231	288	231
8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HSiOH}$	332	230	477	231
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	280	230	194	230
10	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	270	232	132	230
11	$[\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	275	257	230	232
12	$\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{H}$	274	232	268	257
13	$\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{H}$	274	232	291	232
14	$\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{H}$	270	232	291	232
15	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OH})_2$	290	257	230	232
16	$\text{HO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_2\text{H}$	291	257	—	—
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	328	257	226	257
18	$\text{HO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2\text{OH}$	328	232	—	—
19	$\text{HO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3\text{OH}$	325	232	190	257
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OH})_2$	275	257	243	232
21	$\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_2\text{H}$	271	257	—	—
22	$\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_3\text{H}$	275	257	249	257
23	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	272	257	292	257
24	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	270	257	—	—
25	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	302	257	169	257

Ассоциаты силанолов с эфирами и подобными соединениями несомненно образованы при участии атома водорода гидроксильной группы силанола, и поэтому прочность их прямо зависит от степени протонизации силанола. Из данных табл. 5 следует, что силанолы являются су-

щественно более сильными кислотами, чем другие аналогично построенные гидроксильные производные углерода, германия и олова. Сходные результаты получены при изучении ассоциатов этих соединений с диметилсульфоксидом или тетрагидрофураном<sup>200, 231</sup>. Аномально высокая кислотность силанолов свидетельствует о наличии в их молекулах  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения между атомами кремния и кислорода, приводящего к повышению полярности связи  $O-H$ <sup>187, 196, 200, 201, 230, 231, 251, 263</sup>.

Изменение величин  $\Delta\nu_{OH}$  при образовании силанолами водородной связи с эфиром свидетельствуют, что с увеличением  $+I$ -эффекта заместителя, связанного с атомом кремния (например, с ростом длины алкильных групп) кислотность силанолов уменьшается, а с повышением  $-I$ -эффекта — возрастает. Для диорганисиландиолов  $R_2Si(OH)_2$  ( $R$ -алкил, арил) зависимость  $\log[\Delta\nu_{OH}(\text{диол-эфир})]/\Delta\nu_{OH}(\text{диметилсиландиол-эфир})$  от  $\sigma$ -констант Тафта является линейной. Наличие такой зависимости подтверждает, что для большинства замещенных дифенилсиландиолов вклад эффекта сопряжения сравнительно мал<sup>257</sup>.

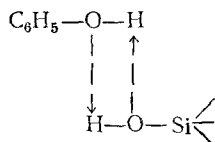
При переходе от триорганисиландиолов к соответствующим диорганисиландиолам прочность их комплексов с эфиром несколько возрастает, что согласуется с замещением органического радикала на более электроотрицательную гидроксильную группу. Переход от диорганисиландиолов к соответствующим силоксандиолам-1,3 не вызывает (для фенильных производных) или вызывает очень малое (для метильных производных) увеличение кислотности, которая при дальнейшем росте длины силоксановой цепи остается практически постоянной. Судя по этим данным, суммарное индуктивное и мезомерное влияние групп  $R_2SiO$  ( $R=CH_3, C_6H_5$ ) в ряду соединений  $HO(R_2SiO)_nH$  ( $n=1-5$ ) близко к нулю<sup>232</sup>.

Величины  $\Delta\nu_{OH}$  для аддуктов фенола с гидроксилсодержащими соединениями (см. табл. 5) свидетельствуют, что основность атома кислорода в силанольной группе только несколько ниже, чем в карбинольной, хотя силанолы являются существенно более сильными кислотами, чем соответствующие спирты. Основность трифенилгерманола и трифенилстannoла заметно выше, чем трифенилсиланола, что соответствует расположению элементов в IV группе периодической системы. Таким образом, и в этом случае данные для соединений кремния выпадают из общей закономерности, по-видимому, из-за  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения<sup>201</sup>.

При ассоциации фенола с триорганисиланолами увеличение длины алкильного радикала, связанного с атомом кремния, вызывает увеличение основности силанольного атома кислорода и, соответственно, увеличение сдвига  $\Delta\nu_{OH}$  фенола. Замена алкильных групп на более электроотрицательные ( $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$ ) приводит к уменьшению основности. Следовательно, в этом ряду соединений более кислые силанолы являются, как и можно было ожидать, более слабыми основаниями.

Основность силанолов не оказывается обратно пропорциональной их кислотности, как это всегда наблюдается в случае спиртов<sup>257, 264</sup>, при введении в молекулу силанола новых силоксановых связей. Так, замена групп  $CH_3$  или  $C_6H_5$  в триорганисиланоле на группу  $OH$  приводит к более кислым силандиолам, которые, однако, обладают и большей основностью. В рядах  $HO(R_2SiO)_nOH$  кислотность остается примерно постоянной, в то время как основность растет от  $n=2$  к  $n=3$  (см. табл. 5). При этом, судя по величине сдвига  $\Delta\nu_{OH}$  ( $C_6H_5OH$ ), водородная связь образуется именно за счет атомов кислорода силанольных групп, поскольку ассоциация фенола со связями  $Si-O-Si$  вызывает сдвиги не более, чем на  $150-160\text{ см}^{-1}$ . Эти результаты интерпретировались на основании представлений о многоцентровом  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжении, развитие которого с ростом силоксановой цепи может привести к ослаблению

$p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия кислородных атомов гидроксильных групп с конечными атомами кремния<sup>232, 257</sup>. Однако причиной кажущихся необычных соотношений кислотности и основности силоксан- $\alpha,\omega$ -диола может быть изменение кислотности самого фенола, вследствие координации атома кислорода его группы OH с гидроксильными группами силоксандиола, которые обладают более сильными кислотными свойствами, чем сам фенол (см. табл. 5):



## ЛИТЕРАТУРА

1. Библиографический указатель обзорной литературы по кремнийорганическим соединениям, ред. В. Ф. Миронов, вып. 1—5, НИИТЭХИМ, М., 1973—1975.
2. М. Г. Воронков, Ю. А. Южелевский, В. П. Милешкевич, Успехи химии, 44, 715 (1975).
3. М. Шетц, Силиконовый каучук, «Химия», Л., 1975.
4. W. Dilthey, Chem. Ber., 36, 923 (1903).
5. W. Dilthey, Там же, 36, 1595 (1903).
6. W. Dilthey, Ann., 344, 300 (1906).
7. Пат. США 3518292, (1970), РЖХим., 1971, 9Н217.
8. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, Кремний и жизнь, Изд-во «Зинатне», Рига, 1971.
9. M. G. Voronkov, XXIV Internat. Cong. of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, v. IV, 1974, p. 45.
10. Франц. пат. 1374620 (1964); С. А., 62, 14858 (1965).
11. Пат. США 3317578 (1967); С. А., 67, 22724 (1967).
12. Пат. ФРГ 1568720 (1970), Auszuge off., 1970, № 10, 35.
13. J. W. Linnett, C. E. Mellish, Trans. Faraday Soc., 50, 655 (1954).
14. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, гл. I.
15. S. K. Dhar, V. Daron, S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 80, 753 (1958).
16. J. A. S. Smith, E. J. Wilkins, J. Chem. Soc., A, 1966, 1749.
17. H. Kelling, H. U. Kibbel, Z. anorg. allg. Chem., 386, 59 (1971).
18. S. K. Dhar, V. Daron, S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., 81, 6372 (1959).
19. R. West, Там же, 80, 3246 (1958).
20. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», 1966, стр. 294.
21. R. M. Pike, R. R. Luongo, J. Am. Chem. Soc., 88, 2972 (1966).
22. R. M. Pike, R. R. Luongo, Там же, 87, 1403 (1965).
23. D. W. Thompson, Inorg. Chem., 8, 2015 (1969).
24. G. Schott, K. Goltz, Z. anorg. allg. Chem., 383, 314 (1971).
25. R. E. Hester, Chem. Ind., 1963, 1397.
26. R. C. Fay, N. Serpone, J. Am. Chem. Soc., 90, 5701 (1968).
27. I. C. Hammel, J. A. S. Smith, J. Chem. Soc., A, 1970, 1852.
28. G. Schott, K. Goltz, Z. anorg. allg. Chem., 399, 7 (1973).
29. N. Serpone, K. A. Hersh, J. Organomet. Chem., 84, 177 (1975).
30. C. E. Holloway, R. R. Luongo, R. M. Pike, J. Am. Chem. Soc., 88, 2061 (1966).
31. T. J. Pinnaia, W. T. Collins, J. J. Howe, Там же, 92, 4544 (1970).
32. J. J. Howe, T. J. Pinnaia, Там же, 91, 5378 (1969).
33. Л. Соммер, см.<sup>14</sup>, стр. 19.
34. H. Meyer, G. Nagorsen, Z. Naturforsch., 29-b, 72 (1974).
35. T. Inoue, J. Fujita, K. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1228 (1975).
36. E. L. Muettterties, C. M. Wright, J. Am. Chem. Soc., 86, 5132 (1964).
37. E. L. Muettterties, C. M. Wright, Там же, 87, 21 (1965).
38. A. Rosenheim, B. Raibman, G. Schendel, Z. anorg. allg. Chem., 196, 160 (1931).
39. D. W. Barnum, Inorg. Chem., 9, 1942 (1970).
40. D. W. Barnum, J. M. Kelly, Inorg. Chem., 12, 497 (1973).
41. H. Meyer, G. Nagorsen, A. Weiss, Angew. Chem., 80, 849 (1968).
42. C. L. Frye, J. Am. Chem. Soc., 86, 3170 (1964).
43. Л. А. Май, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, 1975, стр. 50.



44. Л. А. Май, Б. Г. Паваре, О. К. Лукевиц, Совещание Влияние высших орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов, Тезисы докладов, Изд-во «Зинатне», Рига, 1971, стр. 85.
45. H. Meerwein, T. Bersin, Ann., 476, 113 (1929).
46. H. Meerwein, Angew. Chem., 63, 489 (1951).
47. Франц. пат. 1547945 (1968); Bull. off. propr. ind., 9, (48), 16521 (1968).
48. R. Muller, L. Heinrich, Chem. Ber., 94, 1943 (1961).
49. C. L. Frye, J. Am. Chem. Soc., 92, 1205 (1970).
50. Пат. ФРГ 2040093; Auszuge off., 1971, № 9, 70.
51. O. Schmitz-DuMont, D. Merten, D. Eiding, Z. anorg. allg. Chem., 319, 362 (1963).
52. F. P. Boer, F. P. Remoortere, J. Am. Chem. Soc., 92, 801 (1970).
53. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. П. Ромадан, Химия гетероцикл. соед., 1969, 178.
54. C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 83, 996 (1961).
55. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероцикл. соед., 1965, 51.
56. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Там же, 1965, 210.
57. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Там же, 1966, 511.
58. M. G. Woronkow, G. I. Seltschan, A. F. Lapsina, W. A. Pestunowitsch, Z. Chem., 8, 214 (1968).
59. М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан, Химия гетероцикл. соед., 1965, 58.
60. M. G. Voronkov, Pure Appl. Chem., 13, 35 (1966).
61. И. Б. Мажейка, Л. И. Либерт, Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Химия гетероцикл. соед., 1968, 561.
62. В. А. Четвериков, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, О. А. Осипов, Химия гетероцикл. соед., 1969, 444.
63. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 39, 1784 (1969).
64. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, А. Н. Егорочкин, Химия гетероцикл. соед., сб. 2, 1970, 339.
65. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, О. А. Осипов, см. 44, стр. 82.
66. Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, Химия гетероцикл. соед., 1973, 617.
67. М. Г. Воронков, В. В. Кейко, В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, Г. И. Зелчан, Там же, 1974, 613.
68. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, Л. И. Губанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 657.
69. М. Г. Воронков, М. С. Сорокин, В. М. Дьяков, М. В. Сигалов, В. А. Пестунович, Ж. общей химии, 44, 456 (1974).
70. Е. Е. Шестаков, В. О. Рейхсфельд, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Там же, 43, 308 (1973).
71. S. Lukasiak, A. Radecki, Z. Jamrogiewicz, Roczn. Chem., 47, 1973 (1973).
72. М. Г. Воронков, М. С. Сорокин, В. М. Дьяков, Ф. П. Клецко, Н. Н. Власова, Ж. общей химии, 45, 1649 (1975).
73. М. Г. Воронков, М. С. Сорокин, В. М. Дьяков, Там же, 45, 1394 (1975).
74. М. Г. Воронков, М. С. Сорокин, Ф. П. Клецко, В. М. Дьяков, Н. Н. Власова, С. Н. Гандура, Там же, 45, 1395 (1975).
75. В. М. Дьяков, М. С. Сорокин, М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. П. Барышок, Г. А. Самсонова, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 2, 1975, стр. 4.
76. И. Г. Кузнецов, М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, А. Т. Платонова. Там же, т. 1, вып. 1, 1975, стр. 187.
77. Б. Н. Стрепаненко, В. И. Копков, А. П. Лузин, Там же, т. 1, вып. 1, 1975, стр. 195.
78. A. Radecki, Z. Lukasiak, Z. Ganowiak, S. Vogel, Там же, т. 1, вып. 2, 1975, стр. 12.
79. A. Daneshrad, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem., 90, 139 (1975).
80. A. Daneshrad, C. Eaborn, D. R. M. Walton, Там же, 85, 35 (1975).
81. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, В. Ф. Сидоркин, В. А. Шагун, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 189.
82. Э. А. Ишмаева, О. А. Самарина, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 222, 876 (1975).
83. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, А. Ф. Лапсина, Э. Я. Лукевиц, Химия гетероцикл. соед., сб. 2, 1970, 348.
84. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, М. Г. Воронков, Э. Т. Липпмаа, Т. И. Пехк, Г. Ангельгардт, М. Витановский, В. М. Дьяков, Г. И. Зелган, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 191.
85. J. W. Turley, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc., 91, 4129 (1969).
86. J. W. Turley, F. P. Boer, Там же, 90, 4026 (1968).
87. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, В. П. Барышок, Ж. общей химии, 45, 1650 (1975).
88. C. L. Frye, G. A. Vincent, G. L. Hauschildt, J. Am. Chem. Soc., 88, 2727 (1966).
89. F. P. Boer, J. W. Turley, J. J. Flynn, Там же, 90, 5102 (1968).

90. Г. И. Зелчан, И. И. Соломенникова, Э. Я. Лукевиц, Н. С. Янковска, И. Б. Мажейка, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 193.
91. F. P. Boer, J. W. Turley, J. Am. Chem. Soc., 91, 4134 (1969).
92. E. Porowski, M. Michalik, H. Kelling, J. Organomet. Chem., 88, 157 (1975).
93. О. А. Дьяченко, Л. О. Атовмян, С. М. Алдошин, IV Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 197.
94. W. J. Kroenke, L. E. Sutton, R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).
95. R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 717 (1962).
96. R. D. Joyner, J. Cekada, R. G. Linck, M. E. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 387 (1960).
97. Chem. Eng. News, 40, № 17, 42 (1962).
98. Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 362.
99. М. Г. Воронков, Л. И. Либерт, Э. Я. Лукевиц, Ж. общей химии, 37, 1673 (1967).
100. Э. Я. Лукевиц, Изв. АН ЛССР. сер. хим., 1974, 351.
101. Э. Я. Лукевиц, И. Ф. Ковалев, В. А. Игнатова, И. С. Янковская, И. Б. Мажейка, Ю. Ю. Папелик, Л. И. Симченко, Там же, 1974, 339.
102. M. Bonamico, G. Dessy, J. Chem. Soc., A, 1967, 1786.
103. H. Schmidbaur, B. Armer, Chem. Ber., 100, 1521 (1967).
104. H. Schmidbaur, F. Schindler, Chem. Ber., 99, 2178 (1966).
105. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 84, 1069 (1962).
106. H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem., 1, 28 (1963).
107. H. Schmidbaur, F. Schindler, Chem. Ber., 97, 952 (1964).
108. H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, Chem. Ber., 97, 255 (1964).
109. H. Schmidbaur, Angew. Chem., 77, 169 (1965).
110. J. F. Salmon, S. J. Evers, E. C. Evers, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2787 (1966).
111. C. B. Roberto, D. D. Toner, Inorg. Chem., 9, 2361 (1970).
112. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 84, 3600 (1962).
113. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Angew. Chem., 74, 328 (1962).
114. H. Schmidbaur, Chem. Ber., 97, 836 (1964).
115. H. Schmidbaur, Там же, 97, 459 (1964).
116. H. Schmidbaur, M. Beagfeld, Inorg. Chem., 5, 2069 (1966).
117. H. Schmidbaur, F. Schindler, Angew. Chem., 77, 865 (1965).
118. D. C. Bradley, I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1959, 3404.
119. F. Schindler, H. Schmidbaur, Angew. Chem., 79, 697 (1967).
120. H. Schmidbaur, Там же, 75, 137 (1963).
121. H. Schmidbaur, Chem. Ber., 97, 842 (1964).
122. H. Schmidbaur, J. Adlkofer, A. Shiotani, Там же, 105, 3389 (1972).
123. F. Schindler, H. Schmidbaur, Там же, 101, 1656 (1968).
124. H. Schmidbaur, Angew. Chem., 75, 683 (1963).
125. H. Schmidbaur, W. Richter, Chem. Ber., 107, 2427 (1974).
126. E. Weiss, K. Hoffmann, H. Grutzmacher, Там же, 103, 1190 (1970).
127. H. Schmidbaur, S. Waldmann, Angew. Chem., 76, 793 (1964).
128. H. Schmidbaur, J. A. Perec-Garcia, H. S. Arnold, Z. anorg. allg. Chem., 328, 105 (1964).
129. R. H. Baney, O. K. Johansson, F. M. Koski, G. E. Vogel, Abstracts of Papers 137-th Meeting Am. Chem. Soc., 1961, 2M.
130. W. S. Tatlock, E. G. Rochow, J. Org. Chem., 17, 1555 (1952).
131. В. В. Пчелинцев, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Ж. общей химии, 43, 1200 (1973).
132. D. C. Bradley, R. H. Kapoor, B. C. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 204.
133. C. G. Barrachlogh, D. C. Bradley, J. Lewis, I. M. Thomas, Там же, 1961, 2601.
134. M. Wick, Kunstst., 50, 433 (1960).
135. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Кремнеэлементоорганические соединения, «Химия», Л., 1966.
136. Л. А. Митрофанов, А. В. Карлин, Химия и практические применения кремнеорганических соединений, Труды конференции, «Химия», Л., 1968, стр. 146.
137. Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин, А. И. Марей, Высокомолекул. соед., А-11, 782 (1969).
138. Т. И. Зацепина, М. Л. Бродский, Е. А. Фролова, А. А. Трапезников, В. Н. Грубер, Г. А. Круглова, Там же, А-12, 2559 (1970).
139. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 431.
140. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Там же, 1963, 417.
141. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Ж. структ. химии, 1964, 482.
142. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков, Труды РИИГ, Рига, 1964, вып. 48, 3.
143. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Изв. ЛатвССР, сер. хим., 1965, 52.
144. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Теор. эксп. химия, 1, 663 (1965).
145. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 145.

146. A. Deich, M. G. Voronkov, International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, 252.
147. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1965, 689.
148. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков, Там же, 1966, 558.
149. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков, Там же, 1967, 34.
150. А. Я. Дейч, Ю. Я. Боровиков, Там же, 1967, 250.
151. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков, Там же, 1966, 39.
152. А. Я. Дейч, Там же, 1968, 757.
153. А. Я. Дейч, Ю. Я. Боровиков, Там же, 1969, 45.
154. А. Я. Дейч, Там же, 1969, 290.
155. А. Я. Дейч, Там же, 1970, 152.
156. А. Я. Дейч, Г. А. Любимова, Труды РИИГ, Рига, 1970, вып. 114, 18.
157. А. Я. Дейч, Г. А. Любимова, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, 502.
158. В. Е. Леликова, В. Н. Князев, Е. Г. Власова, В. А. Дроздов, Ж. общей химии, 43, 1300 (1973).
159. А. Я. Дейч, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1974, 580.
160. А. Я. Дейч, Ж. общей химии, 45, 492 (1975).
161. G. Schott, G. Henneberg, Z. anorg. allg. Chem., 352, 36 (1967).
162. А. Я. Дейч, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1973, 167.
163. Ю. Н. Вольнов, Ж. физ. химии, 29, 1646 (1955).
164. Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Г. Чечская, Ж. общей химии, 36, 2189 (1966).
165. R. Piekos, Roczn. Chem., 40, 1805 (1966).
166. Ю. В. Колодяжный, К. С. Пушкарева, А. С. Гриценко, О. А. Осипова, см.<sup>44</sup>, стр. 55.
167. Ю. В. Колодяжный, А. С. Гриценко, К. С. Пушкарева, О. А. Осипов, Ж. общей химии, 42, 1351 (1972).
168. К. С. Пушкарева, Ю. В. Колодяжный, Н. Е. Дранкина, О. А. Осипов, Там же, 45, 759 (1975).
169. Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, О. Е. Каширенинов, Ж. физ. химии, 39, 1771 (1965).
170. Ю. В. Колодяжный, О. Е. Каширенинов, О. А. Осипов, Ж. неорг. химия, 11, 348 (1966).
171. Ю. Н. Вольнов, Там же, 4, 2287 (1959).
172. R. Piekos, A. Radecki, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2589 (1965).
173. R. Piekos, A. Radecki, Roczn. Chem., 39, 969 (1965).
174. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, О. А. Осипов, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 40, 1282 (1970).
175. R. C. Paul, S. P. Narula, H. S. Makhni, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3122 (1970).
176. И. Я. Штраус, Л. А. Май, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1971, 416.
177. Ю. В. Колодяжный, В. Г. Ткаленко, А. П. Садименко, Н. А. Карданов, О. А. Осипов, Ж. общей химии, 45, 749 (1975).
178. J. Vele, J. Hetflejs, V. Vaisarova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 4111 (1971).
179. В. В. Ястребов, А. И. Чернышев, Ж. общей химии, 44, 1963 (1974).
180. Е. П. Лебедев, В. А. Бабурина, Там же, 45, 1648 (1975).
181. В. В. Орлов, В. Б. Лосев, Н. Г. Ключников, Ф. И. Карабаджак, Там же, 42, 623 (1972).
182. Авт. свид. СССР № 348572 (1972); Бюл. изобр., 1972, № 25, 92.
183. R. C. Paul, K. C. Dhindsa, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1813 (1972).
184. R. C. Paul, K. C. Dhindsa, Там же, 34, 2969 (1972).
185. Ю. В. Колодяжный, В. Г. Ткаленко, О. А. Осипов, Н. А. Карданов, Н. Н. Цапкова, Ж. общей химии, 45, 754 (1975).
186. Ю. В. Колодяжный, В. Г. Дерендяева, Н. А. Карданов, Н. Н. Цапкова, О. А. Осипов, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений. Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 157.
187. R. H. Baney, K. J. Lake, R. West, L. S. Whatley, Chem. Ind., 1959, 1129.
188. R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, J. Am. Chem. Soc., 83, 761 (1961).
189. M. Horak, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 2822 (1960).
190. M. D. Joesten, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 84, 3817 (1962).
191. L. S. Whatley, Diss. Abstr., 22, 3388 (1962).
192. Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, Ж. общей химии, 35, 1060 (1965).
193. Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1965, 113.
194. G. Engelhardt, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 336, 286 (1965).
195. R. West, Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr., Tokyo, 1962; C. A., 61, 4193b (1964).
196. J. T. Wang, C. H. Van Dyke, Inorg. Chem., 6, 1741 (1967).
197. Н. И. Шергина, Н. Н. Шпанина, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2037.

198. K. Ulbricht, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 1693 (1968).
199. J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, R. Farkas, T. Gabor, Z. anorg. allg. Chem., 377, 328 (1970).
200. N. Viswanathan, C. H. Van Dyke, J. Chem. Soc., A, 1968, 487.
201. N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, J. Organomet. Chem., 3, 393 (1965).
202. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Ж. общей химии, 42, 643 (1972).
203. С. Н. Борисов, Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, Там же, 42, 382 (1972).
204. С. Н. Борисов, Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, Там же, 42, 873 (1972).
205. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, А. В. Карлин, Л. П. Паршина, Реакц. способн. орг. соед. (Тарту), 9, 805 (1972).
206. Т. Н. Баратова, В. П. Милешкевич, А. В. Карлин, В. А. Липищ, И. А. Зевакин, Ж. общей химии, 45, 2650 (1975).
207. Ю. А. Ларионова, Н. В. Козлова, А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, Там же, 42, 2477 (1972).
208. Л. И. Дорофеенко, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, В. Ф. Гридина, Там же, 43, 298 (1973).
209. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, Н. В. Страшникова, О. Г. Ярош, Э. И. Косицина, Там же, 45, 558 (1975).
210. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, Н. В. Страшникова, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., т. 1, вып. 1, 1975, стр. 162.
211. С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, А. М. Скланова, Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 44, 1925 (1974).
212. N. I. Sergina, M. G. Voronkov, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1740 (1974).
213. J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, R. Farkas, T. Gabor, Period. Polytechn. Chem. Eng. (Budapest), 15, 155 (1971).
214. E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Bradley, Trans. Faraday Soc., 62, 3459 (1966).
215. A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff, J. Valade, J. Organomet. Chem., 17, 379 (1969).
216. К. К. Попков, Пласт. массы, 1964, № 2, 28.
217. Э. Я. Лукивич, В. А. Игнатова, И. Ф. Ковалев, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2431.
218. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Watanabe, T. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 923 (1971).
219. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Tachi, Там же, 43, 3716 (1970).
220. J. Nagy, S. Ferenczi-Gress, Period. Polytechn., Chem. Ebg. (Budapest), 7, 108 (1963).
221. C. M. Huggins, J. Phys. Chem., 65, 1881 (1961).
222. L. Holzapfel, Z. Elektrochem., 47, 321 (1941).
223. В. А. Четверикова, А. С. Гриценко, В. А. Коган, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Г. И. Зелман, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 40, 1285 (1970).
224. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971, стр. 253.
225. K. Licht, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 323, 239 (1963).
226. L. H. Vogt, J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., 87, 4313 (1965).
227. В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильберман, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, 726 (1954).
228. В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильберман, Д. А. Кочкин, Ж. физ. химии, 29, 730 (1955).
229. K. Licht, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 323, 190 (1963).
230. R. West, R. H. Baney, J. Am. Chem. Soc., 81, 6145 (1959).
231. R. West, R. H. Baney, D. L. Powele, Там же, 82, 6269 (1960).
232. G. J. Harris, J. Chem. Soc., 1963, 5978.
233. G. J. Harris, Там же, B, 1970, 488.
234. G. J. Harris, Там же, B, 1970, 493.
235. A. W. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, J. Organomet. Chem., 11, 623 (1968).
236. R. West, R. H. Baney, J. Phys. Chem., 64, 822 (1960).
237. H. Kriegsmann, K. H. Schowtka, Z. Phys. Chem., 209, 261 (1958).
238. R. E. Richards, H. W. Thomson, J. Chem. Soc., 1949, 124.
239. Я. И. Рыскин, М. Г. Воронков, Ж. физ. химии, 30, 2275 (1956).
240. М. И. Батцев, М. Ф. Шостаковский, В. И. Беляев, А. Д. Матвева, Е. В. Дублова, ДАН СССР, 95, 531 (1954).
241. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Опт. спектроск., 8, 606 (1960).
242. R. S. Mc Donald, J. Am. Chem. Soc., 79, 850 (1957).
243. А. Н. Сидоров, ДАН СССР, 95, 1235 (1954).
244. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Карякин, Ж. физ. химии, 30, 117 (1956).

245. K. Damm, W. Noll, *Kolloid Zeitschr.*, **158**, 97 (1958).  
246. Я. И. Рыскин, М. Г. Воронков, З. И. Шабарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1019.  
247. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Н. А. Торопов, Ж. неорг. химии, **5**, 2727 (1960).  
248. Я. И. Рыскин, *Опт. спектроск.*, **7**, 278 (1959).  
249. H. Megaw, *Acta Cryst.*, **5**, 477 (1952).  
250. G. L. Kolousck, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**, 236 (1957).  
251. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», Л., 1968, стр. 196.  
252. M. Kakudo, P. N. Kasai, T. Watase, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1874 (1953).  
253. N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 605 (1954).  
254. M. Kakudo, T. Watase, *Technology Repts. Osaka Univ.*, **2**, 247 (1952).  
255. M. Kakudo, T. Watase, *J. Chem. Phys.*, **21**, 167 (1953).  
256. A. W. P. Jarvie, A. Holt, J. Homer, H. J. Hickton, *J. Chem. Soc., B*, 1966, 978.  
257. G. I. Harris, Там же, **B**, 1971, 2083.  
258. Я. И. Рыскин, *Опт. спектроск.*, **4**, 532 (1958).  
259. J. F. Hampton, C. W. Lacefield, J. F. Hyde, *Inorg. Chem.*, **4**, 1659 (1965).  
260. A. G. Brook, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 179 (1967).  
261. V. D. Lobkov, A. L. Klebanskii, E. V. Kogan, *Internat. Symposium on Organosilicon Chemistry*, Prague, 1965, p. 178.  
262. Н. Г. Ярославский, А. В. Карякин, *ДАН СССР*, **85**, 1103 (1952).  
263. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. А. Шихиев, *Успехи химии*, **28**, 741 (1959).  
264. L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).

ИРИОХ СО АН СССР, Иркутск  
ВНИИСК им. Лебедева, Ленинград