

УДК 547.927.41+548.737

СТРОЕНИЕ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков

На основании рентгеноструктурных данных обсуждена стереохимия моноциклических силоксанов — мономеров для получения полиорганосилоксанов, а также строение более сложных полициклических силоксанов — простейших олигомеров этого вида полимеров.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	518
II. Моноциклические силоксаны	519
III. Спироциклические силоксаны	530
IV. Циклолинейные силоксаны	534
V. Другие полициклические силоксаны	540
VI. Кристаллическая структура органоциклосилоксанов	544
VII. Заключение	553

I. ВВЕДЕНИЕ

Два класса полимеров с неорганическими главными цепями — полисилоксаны и полифосфазены — занимают прочное место среди практически используемых полимеров. Химия и органосилоксанов, и органофосфазенов достаточно подробно изучена как в ее элементоорганическом, так и высокомолекулярном аспектах.

Из основных направлений, вокруг которых концентрируются усилия исследователей, работающих в области создания новых полимеров с неорганическими главными цепями, с темой настоящего обзора непосредственно связаны три. Это, во-первых, создание полимерных молекул с нетрадиционной структурой (циклолинейные, спироциклические и т. д.)^{1, 2}. Во-вторых, переход к полимерам с другим составом главных цепей (полисилазаны, полиэлементосилоксаны, полифосфоксаны, полисилтианы, полиборазены и т. д.)¹⁻⁴. И, в-третьих, изучение влияния обрамления как на характер связи и конформацию неорганического ядра, так и на свойства полимерного продукта в целом (см., например,⁵).

Важность структурных исследований для этих трех направлений не вызывает сомнения. Увеличивающееся число структурных работ, обусловленное в основном ростом инструментальных возможностей физико-химических методов, посвящено изучению структуры на разных уровнях, начиная от строения простейших молекул, содержащих всего один атом кремния (или фосфора и т. д.) в органическом обрамлении, и кончая строением полимерных макромолекул с молекулярной массой $\sim 10^6$. Авторы этих работ, как правило, стремятся связать получаемую ими структурную информацию с наблюдаемыми (или предполагаемыми) свойствами изучаемых соединений. Естественно, что переносимость таких выводов на реальные объекты зависит от уровня, на котором ведется структурное исследование. Исследования строения полимеров «ближе к жизни», чем исследования строения простых молекул, но информация, получаемая в первом случае, значительно сложнее для интерпретации, чем во втором. Поэтому в первых работах преобладает качественная, а во вторых — количественная сторона.

Предлагаемый обзор обобщает результаты рентгеноструктурных исследований молекул органоциклосилоксанов. Этот класс соединений

наиболее хорошо изучен в отношении связи с полимерами по сравнению с другими видами элементоорганических мономеров (хотя в численном отношении преимущество на стороне органофосфазенов), что позволяет выявить ряд закономерностей, полезных при анализе структуры других классов мономеров.

Анализ и сопоставление структур проведены с учетом того, что рассматриваемые соединения служат либо мономерами, либо олигомерами соответствующих полимеров, содержащими общие с ними структурные элементы. При выявлении корреляций между свойствами низкомолекулярных мономерных (или олигомерных) структур и свойствами полимеров необходимо, разумеется, учитывать следующие ограничения.

1. Свойства полимеров зависят от их структуры на всех уровнях, т. е. от первичной, вторичной и третичной структур (криSTALLохимический анализ строения мономера дает информацию только о первичной и отчасти вторичной структурах).

2. Кристаллохимический анализ относится к молекулам, находящимся в кристаллическом поле, которое может изменять равновесную конформацию свободной (реагирующей) молекулы.

3. В отношении полимеризации силоксанов в твердой фазе — мало вероятно, что она протекает по чисто топохимическому механизму: скорее всего, это полимеризация в аморфных зонах с сохранением элементов кристаллического порядка.

Эти и, возможно, другие ограничения кристаллохимических выводов о строении полимерных продуктов и реакционной способности в твердой фазе необходимо принимать во внимание при чтении данного обзора. Однако, как нам кажется, указанные ограничения не столько снижают практическую ценность кристаллохимического подхода, сколько подчеркивают сложность затронутых вопросов и тем самым оправдывают использованный в обзоре идеализированный подход.

Химия органосилоксанов — это во многом химия органосилоксанных циклов. Циклы $(SiO)_n$ характеризуются очень большой вариацией размерности * и могут быть как изолированными (моноциклические силоксаны), так и конденсированными, причем способы конденсации весьма разнообразны (спироциклические, циклолинейные и другие полициклические силоксаны) ¹. Порядок обсуждения структур циклосилоксанов, принятый в данном обзоре (вначале моноциклические, а затем более сложные конденсированные полициклические системы), представляется естественным и позволяет анализировать строение сложных полициклов на основе результатов структурных исследований их более простых составляющих.

II. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИЛОКСАНЫ

В табл. 1 приведены важнейшие структурные параметры трисилоксанных циклов D_3 ** в моноциклических производных циклотрисилок-

* Данные о существовании дисилоксанных циклов $(SiO)_2$ ^{6, 7} рентгеноструктурно еще не подтверждены. Практическое значение имеют, вероятно, циклы $(SiO)_n$ с n до 10–15, хотя есть указания на существование циклов с n до 400⁸.

** В обзоре использовано обозначение конфигурации органосилоксанов путем комбинации символов следующих четырех структурных единиц⁸:

Функциональность	Символ	Формула единицы
Моно-	<i>M</i>	$R'R''SiO_{1/2}$
Ди-	<i>D</i>	$R'R''SiO_{2/2}$
Три-	<i>T</i>	$RSiO_{3/2}$
Тетра-	<i>Q</i>	$SiO_{4/2}$

Индекс при атоме кислорода означает число атомов O, приходящиеся на один атом кремния (например, $3/2$ означает, что атом Si связан с тремя атомами O, каждый из которых связан еще с одним атомом Si).

ТАБЛИЦА 1

Параметры трисилоксановых циклов моноциклотрисилоксанов

Номер соединения	Формула	$r_{\text{Si}-\text{O}}$, Å	α_{SiOSi}	Δ , Å	Ссылки
(I)*	$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$	1,61	136°	0**	9
(II)	$(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$	1,64	131,9°	0,07	10
(III)	<i>цикло</i> - $(\text{MePhSiO})_3$	1,65	132,3°	0,10	11
(IV)	<i>транс</i> - $(\text{MePhSiO})_3$	1,65	132°	0,05	12
(V)	$\text{Na}_3[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_3$	1,647	133,5°	0,029	***

* Эта структура определена неточно, и не учитывается при сопоставлении с другими.

** Молекула в частном положении (см. текст).

*** Соединение кристаллизуется в виде октагидрата $\text{Na}_3[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Часть результатов этого исследования содержится в работе¹³.

сана, исследованных методом рентгеноструктурного анализа. Эти циклы имеют приблизительно плоское строение, максимальный выход атомов (Δ) из плоскостей циклов не превосходит 0,01 Å. Такое плоское строение — свидетельство некоторой стерической напряженности указанных циклов. В самом деле, валентные углы SiOSi в трисилоксановых циклах (131—134°) относятся к наименьшим из известных значений этих валентных углов. Однако нарушение планарности циклов означало бы еще большее уменьшение углов SiOSi, что, как будет показано ниже, привело бы к уменьшению прочности связей Si—O и понижению стабильности циклов. Даже в сложных стерически напряженных конденсированных полициклических системах выход атомов из плоскостей трисилоксановых циклов не превосходит 0,4 Å (см. ниже).

Идеально плоское строение имеет молекула (I). Ее высокая собственная симметрия (D_{3h}) сохраняется и в кристалле, где молекулы (I) занимают частные положения (пространственная группа $R\bar{3}m$, $Z=1$). Реализации в кристалле потенциально допустимой высокой собственной симметрии молекулы (II), по-видимому, препятствует невозможность упаковки в достаточно высокосимметричной пространственной группе большого числа объемистых фенильных заместителей. Молекулы (III) и (IV) представляют пример геометрической изомерии циклосилоксанов. Органосилоксаны часто образуются в виде смесей геометрических изомеров. В некоторых случаях задача четкой идентификации изомеров становится практически важной, например, в случае изомеров (III) и (IV), которые резко отличаются своими полимеризационными свойствами¹⁴. В обзоре имеются и другие примеры использования рентгеноструктурного анализа для решения вопросов идентификации изомеров.

Большой интерес представляет строение силоксанового аниона в *цикло*-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан-1,3,5-триолате натрия (V). Впервые определено расстояние Si—O⁻ до ионизированного атома кислорода (в среднем 1,586(2) Å). Цикл T_3 в структуре (V) заметно «уплощен» по сравнению с циклами D_3 в случаях молекул (II)—(IV) и имеет хорошо выраженную симметрию C_{3v} (конформация короны), причем плоскость трех атомов кислорода цикла расположена дальше от экзоциклических атомов кислорода, чем параллельная ей плоскость трех атомов кремния. Если конформацию цикла можно объяснить T -характером образующих его атомов кремния (симметрия C_{nv} свойственна циклам T_n и большей размерности, см. ниже), то большая «плоскость», вероятно, связана со взаимным электростатическим расталкиванием Si—O⁻ групп. При этом длины связей Si—O в цикле (V) имеют такие же значения, как и в других трисилоксановых циклах.

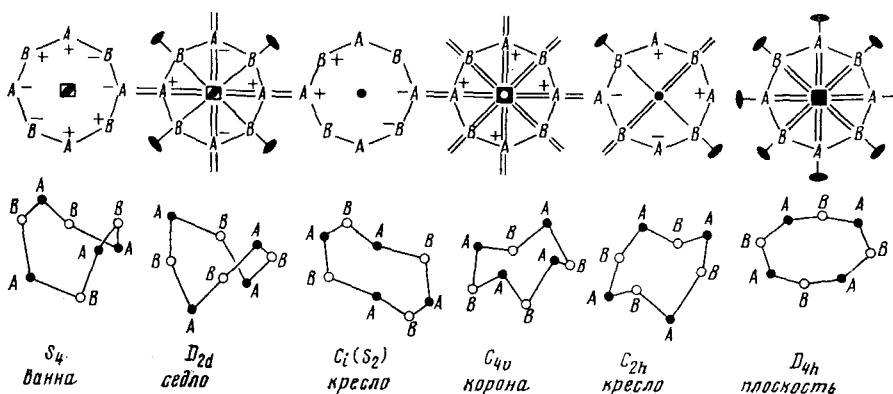


Рис. 1. Схемы возможных идеальных конформаций циклов $(AB)_4$ из альтернирующих атомов¹⁶. Знаки «+» и «-» показывают отклонения атомов вверх и вниз от средней плоскости цикла

В молекулах органических силикоксанов $(RR'SiO)_n$ при $n > 3$ циклы не-плоские. Соответственно можно ожидать существования различных конформаций этих циклов. В табл. 2 приведены сведения о структурах с восьмичленными тетрасиликсовыми циклами. Как видно из сопоставления * результатов, приведенных в табл. 1 и 2, тетрасиликсовым цик-

ТАБЛИЦА 2

Параметры тетрасиликсовых циклов моноциклотетрасиликсанов *

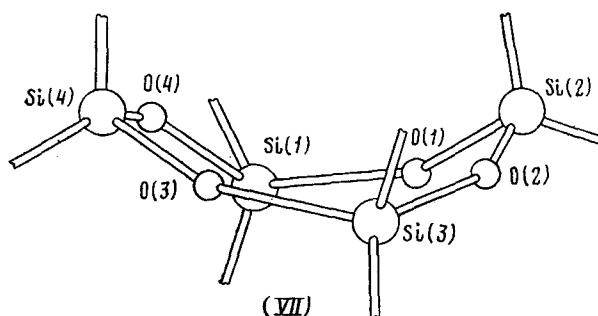
№ соединения	Формула	l_{Si-O} , Å	α_{SiOSi}	Симметрия цикла	Конформация цикла	Углы перегиба цикла	Ссылки
(VI)	$(Me_2SiO)_4$ (β-форма)	1,65	142,5°	C_i	кресло	31,3°	15
(VII)	$[(Mc_2SiO)(Ph_2SiO)_2]_2$	1,62	148,5°	S_4	ванна	27,5° и 31	16
(VIII)	цис- $[(MePhSiO)(Me_2SiO)]_2$	1,63	144,2°	C_2	ванна	35,5°	17
(IX)	транс- $[(MePhSiO)(Me_2SiO)]_2$	1,622	145,2°	C_i	кресло	31°	18
(X)	$(R_2SiO)_4$	1,62	149°	C_i	кресло	34,2°	19, 20
(XI)	цис- $[(Me(OH)SiO(Ph_2SiO)]$	1,622	144°	S_4	ванна	40,2°	см.*
(XII)	$\begin{array}{c} R' \\ \diagup \quad \diagdown \\ [Si(Me)OSi(Me)O]_2 \end{array}$	1,636	140°	C_i	кресло	24°	см.*

* Примечания: угол перегиба цикла для (IX) близок к найденному для структуры (VI); конформация кресла в структуре (X) отличается (см. текст) от конформации кресла в (VI); структура (XI) — см. работу: В. Е. Шкаловер, И. Л. Дубчак, Ю. Т. Стручков, В. П. Милешевич, Т. А. Николаев, Ю. В. Цыганов, Ж. структ. химия, в печати; структура (XII) — см. работу: И. Л. Дубчак, В. Е. Шкаловер, Ю. Т. Стручков, Э. А. Кацутчина, О. И. Щеголихина, А. А. Жданов, ДАН СССР, 246, 1133 (1979); $R_2=-(CH_2)_4-$; $R'=-(CH_2)_2-C(CO_2Et)_2-CH_2-$.

лам присущи меньшие, чем трисиликсовым, значения длин связей $Si-O$ (в среднем соответственно 1,62 и 1,65 Å) и большие значения валентных углов $SiOSi$ (соответственно 142—149° и 131—134°). Таким образом, связи $Si-O$ в циклах D_4 прочнее, чем в циклах D_3 .

На рис. 1 показаны схемы возможных конформаций циклических систем $(AB)_4$ из альтернирующих атомов, к которым относятся и тетрасиликсовые циклы. При значениях валентных углов $SiOSi$ (142—149°), обнаруженных в тетрасиликсанах, возможны все приведенные на рис. 1 конформации (кроме D_{4h}), а также конформационные переходы между ними.

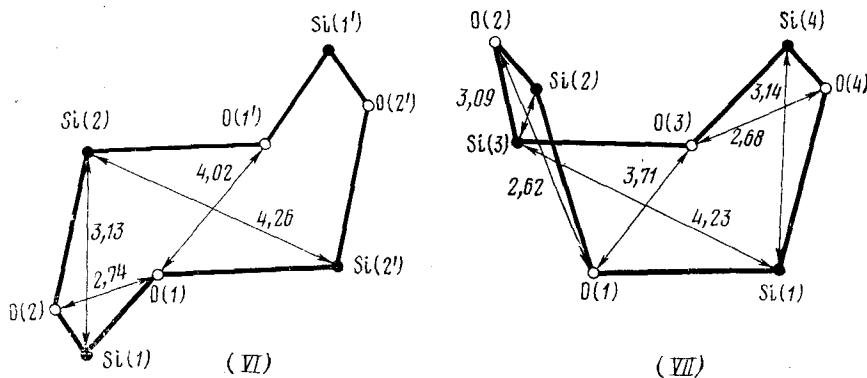
* При сопоставлении следует учесть, что структуры (I) и (VI) определены с низкой точностью.

Рис. 2. Конформация цикла D_4 молекулы (VII)¹⁶

Рентгеноструктурным методом изучена низкотемпературная β -модификация октаметилциклотрасилоксана, переходящая при $-16,3^\circ\text{C}$ в высокотемпературную α -модификацию с т. пл. $17,5^\circ\text{C}$. В кристалле β -модификации молекулы располагаются в центрах симметрии, и цикл D_4 имеет конформацию кресла (рис. 1)¹⁵. В кристалле α -модификации молекула также находится в частном положении, но уже на оси $\bar{4}$, т. е. она может иметь конформацию ванны или седла¹⁵. Первоначально предполагали¹⁵, что фазовый переход сопровождается появлением ориентационной неупорядоченности, поскольку по аналогии с органическими циклами считали, что теплота перехода слишком мала для изменения конформации молекулы. Более позднее спектроскопическое исследование²¹ показало, что превращение в высокотемпературную модификацию представляет конформационный переход с изменением собственной симметрии молекулы.

Цикл D_4 молекулы (VII) имеет некристаллографическую симметрию, промежуточную между S_4 и D_{2d} (ближе к S_4), и конформацию ванны (рис. 2). Плоскость $\text{Si}(1)\text{O}(1)\text{Si}(3)\text{O}(3)$, которая образует «дно» ванны, составляет с плоскостями $\text{Si}(1)\text{O}(4)\text{Si}(4)\text{O}(3)$ и $\text{O}(1)\text{Si}(2)\text{O}(2)\text{Si}(3)$ двугранные углы $27,5$ и 31° соответственно.

В идеале изомерия кресло — ванна характеризуется поворотом только одной двухатомной группировки $-\text{Si}-\text{O}$ относительно остальной части цикла. Однако, как видно из рис. 3, реальные молекулы (VI) и (VII) различаются и геометрией центральной части цикла D_4 («дно» ванны). Так, в частности, в (VI) различие диагональных расстояний $\text{Si} \dots \text{Si}$ и $\text{O} \dots \text{O}$ центрального фрагмента ($4,26$ и $4,02$ Å) меньше, чем в (VII) ($4,23$ и $3,71$ Å). Кроме того, в (VI) этот фрагмент плоский (моле-

Рис. 3. Невалентные внутрициклические расстояния в циклах D_4 молекул (VI) и (VII)¹⁶

кула в центре симметрии), тогда как в (VII) отклонение атомов центрального четырехчленного фрагмента от его средней плоскости составляет $\pm 0,11 \text{ \AA}^{16}$.

Дальнейшее обсуждение геометрии силоксановых циклов требует использования представлений о характере связи Si—O в этом классе соединений. Подробно эти вопросы в настоящем обзоре не рассматриваются, поскольку они исчерпывающе освещены в ряде работ, цитированных, например, в обзорах^{4, 22}. Хотя концепция p_{π} — d_{π} -взаимодействия Si—O в последние годы все чаще подвергается критике со стороны ряда специалистов по квантовой химии^{23–25}, в данном обзоре все же использован этот подход по двум причинам.

1) Этот подход хорошо объясняет наблюдающуюся геометрию молекул органоциклоксилоксанов, вплоть до весьма сложных. Правда, серьезную проблему для концепции p_{π} — d_{π} -взаимодействия представляла молекула $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}^{26}$, в которой валентный угол SiOSi увеличен до 180° (молекула в центре симметрии), а длина связи Si—O сокращена лишь до $1,616(1) \text{ \AA}^*$.

2) Альтернативный подход, который предполагает постоянство длины связей Si—O (принимаемой равной сумме ковалентных радиусов с учетом поправки на разность электроотрицательностей атомов Si и O) и объясняет значения валентных углов SiOSi расталкиванием электронных пар, находящихся на валентных орбиталах (метод VSEPR²⁷) **; этот подход фактически применим лишь к узкому кругу соединений^{27, 28}, в частности к силикатам, строительным элементом которых служит Q-звено. Существуют и другие квантовохимические трактовки особенностей связей элементов IV β группы (в том числе связей Si—O)^{23, 29, 30}. Однако для трактовки геометрии органосилоксанов по-прежнему наиболее популярным остается представление о p_{π} — d_{π} -взаимодействии.

Наиболее остро критикуемое противниками предположения о важной роли p_{π} — d_{π} -взаимодействия правило о взаимосвязи между валентным углом SiOSi и длиной образующих его связей Si—O, как показано ниже, хорошо выполняется в органоциклоксилоксанах.

Участие в связях d -орбиталей атомов кремния, различно ориентированных относительно оси силоксановой цепи, значительно расширяет набор почти изоэнергетических конформаций цепи с почти идентичным характером связей³¹, что приводит к уменьшению жесткости валентных углов SiOSi и повышению гибкости цепи. Последняя особенность и создает возможность появления геометрических изомеров силоксановых цепей, структуры которых представляют результат компромисса между отталкиванием валентно не связанных групп и требованием максимального p_{π} — d_{π} -взаимодействия^{22, 32}.

* В работе²⁶ отмечено, что значения валентных углов МОМ в $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{O}$ и $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ (128 и $135,2^\circ$ соответственно) определяются невалентным взаимодействием Э...Э (Э=C, Ge), и высказано недоверие по поводу реализации линейной геометрии в случае $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$. «Электронное» влияние Ph-заместителей, по всей видимости, должно быть исключено ввиду достаточно больших длин связей Si—C(Ph) ($1,860$ — $1,870 \text{ \AA}$). Однако мы считаем, что за геометрию молекулы $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ ответственны все же стерические факторы. Хотя внутримолекулярные контакты между Ph-группами в этой молекуле и не критичны (кратчайшее расстояние C...H равно $2,81 \text{ \AA}$), но, вследствие выгодности центросимметричного размещения объемистых Ph-групп и относительной легкости деформации валентных углов SiOSi (по сравнению с углами COS и GeOGe), «расталкивание» Ph-групп вполне может сказываться на геометрии молекулы таким кардинальным образом. Стерический характер факторов, определяющих геометрию молекулы $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$, объясняет и недостаточное (в схеме с p_{π} — d_{π} -взаимодействием) сокращение связей Si—O.

** При этом случае линейности оксо-мостиков в молекулах $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ объясняются донорными свойствами групп R_3Si , подавляющими стремление O-мостика к изогнутому строению (C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta, 29, L283 (1978)).

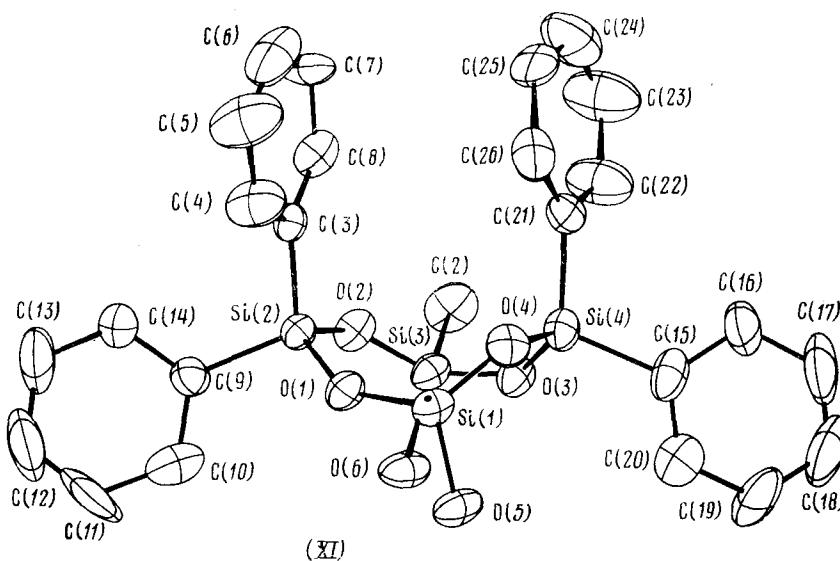


Рис. 4. Строение молекулы (XI). На эллипсоиде Si(1) показано место вхождения связи Si(1)—C(1) с Me-группой

Связь структуры циклов с требованием максимального p_{π} — d_{π} -взаимодействия была подробно рассмотрена Крэйгом и Пэддоком¹, вычислившими интегралы перекрывания d - и p - (или гибридных sp) орбиталей для различных конформаций колец. Была установлена возможность существования нескольких энергетически примерно равнозначных конформаций циклов, которые образованы атомами, обладающими вакантными d -орбиталями, и атомами с неподеленными парами на p -орбиталях. Так, для восьмичленных циклов, например D_4 , при сравнительно слабых p_{π} — d_{π} -взаимодействиях практически равновероятны конформации с симметрией S_4 , C_{2h} , C_{4v} и D_{2d} . Соответствующие конформационные переходы не сказываются заметно на степени p_{π} — d_{π} -взаимодействия, поскольку при различных конформациях цикла D_4 , характеризующихся примерно одинаковыми (142—149°) углами SiOSi, длины связей Si—O не меняются.

Этот вывод подтверждается также и многочисленными спектральными исследованиями. При переходе от высокотемпературной модификации кристалла (VI) к жидкой фазе происходит существенное изменение спектров: молекула приобретает симметрию C_{4v} ^{21, 32}. Электронографическое исследование (VI) в газовой фазе указывает на симметрию молекулы S_4 ³³. Заключение о конформации с симметрией C_{4v} в жидкой фазе согласуется с результатами дипольных моментов жидких циклосилоксанов D_n при $n=4 \div 8$ ³². Из возможных для тетрамера видов симметрии только C_{4v} согласуется с экспериментально найденным не равным нулю дипольным моментом.

Таким образом, изменение набора заместителей, полиморфные переходы, изменение агрегатного состояния могут приводить к изменению конформации цикла D_4 . Разные конформации могут иметь и циклы D_4 кристаллографически независимых молекул в одном кристалле, как это обнаружено, например, для октаметилциклотрасилазана³⁴.

Молекула (XI) имеет некристаллографическую симметрию C_2 (приблизительно S_4 для цикла T_2D_2 , см. рис. 4). Плоскости Ph-колец

C(3) ... C(8) и C(21) ... C(26) почти параллельны друг другу (двугранный угол 172,6°) и стерически взаимодействуют, что подтверждается расстояниями C...C между атомами циклов (3,17—3,50 Å). Такое строение молекулы благоприятно для проявления активности *цикло*-силанольных групп, поскольку не создает стерических трудностей для подхода к ним молекул реагента в растворе. Хотя положение атомов водорода Ph- и Me-групп объективно определено, атомы водорода силанольных групп локализовать не удалось. По-видимому, они находятся в весьма интенсивном тепловом движении. Интересно, что атомы кислорода силанольных групп имеют почти ту же гибридизацию, что и в цикле (среднее расстояние Si—O(H) равно 1,643 Å).

Молекулы (X) и (XII) представляют интерес в отношении возможного искажающего влияния на строение цикла D_4 «хелатных» заместителей, замыкающихся на одном ((X), рис. 5) или на двух ((XII), рис. 6) атомах кремния. Параметры цикла D_4 (длина связи Si—O 1,62 Å, валентные углы SiOSi' и OSiO 149 и 109°) в (X) имеют нормальные значения. Уменьшены в среднем до 97° валентные углы CSiC вследствие вхождения в пятичленные гетероциклы.

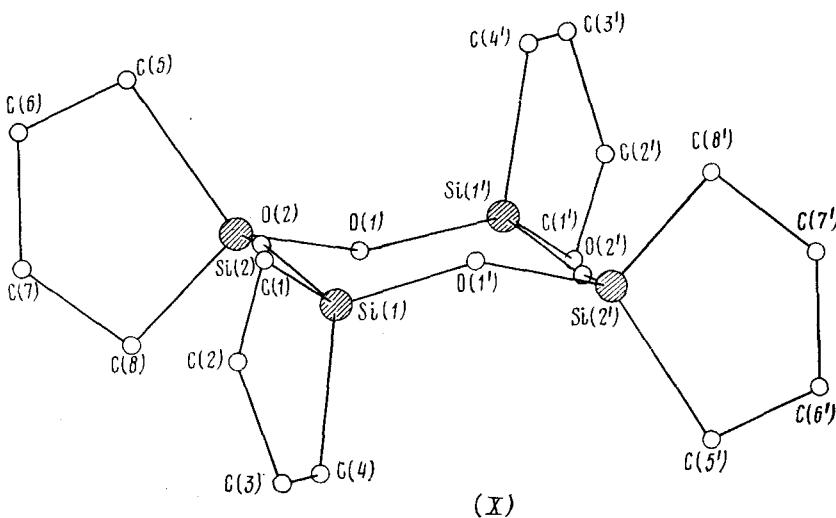
Конформация же цикла D_4 , найденная в молекуле (X), до появления работ^{19, 20} для циклотетрасилоксанов не наблюдалась. Это частный случай конформации кресла (симметрия C_i), когда шесть атомов цикла (O(1), Si(2), O(2), O(1'), Si(2') и O(2')) находятся в одной плоскости (для (X) выход атомов из этой плоскости не превосходит 0,03 Å), от которой резко отклоняются в разные стороны противолежащие атомы кремния (Si(1) и Si(1'), на $\pm 0,53$ Å, рис. 5). Таким образом, здесь конформация кресла образована за счет отгибов противолежащих трехатомных группировок от остальной части цикла. Отметим, что такую же конформацию, как в случае (X) и (XII), имеет смешанный силазаоксновый цикл молекулы 1,3,5',7'-тетраметил-1',3',5,7-тетрафенилцикло-1,3,5,7-тетрасила-2,6-диаза-4,8-диоксана³⁵ и силазановый цикл молекулы 1,3,5',7'-тетраметил-1',3',5,7-тетрафенилциклотетрасилазана³⁶. Оба последних цикла имеют совершенно иной по сравнению с (X) и (XII) набор заместителей.

Для следующего производного D_4 с «замкнутыми на цикл» хелатными заместителями (XII) наблюдается та же конформация, но здесь от плоскости шестиатомного фрагмента Si(1)Si(2)O(2')Si(1')Si(2')O(2) резко отгибаются уже атомы кислорода, а не кремния (O(1) и O(1') на $\pm 0,69$ Å, рис. 6).

Прежде чем перейти к циклосилоксанам с числом звеньев SiO, большим четырех, отметим, что производным цикла D_4 принадлежит особая роль в стереохимии органосилоксанов. Эти наиболее часто встречающиеся среди циклосилоксанов циклы * — наиболее популярный фрагмент различных органосилоксанных полимеров. Достаточно часто восьмичленные циклы, построенные из тетраэдров SiO₄, встречаются и среди силикатов (в составе бесконечных кремнекислородных мотивов, в которых атомы кремния обычно имеют конфигурацию Q)³⁷.

Начатые в начале 70-х годов исследования биологической активности циклических силоксанов типа (PhMeSiO)_x(Me₂SiO)_y показали, что некоторые из них влияют на репродуктивную функцию млекопитающих^{38—40}. Наиболее активными оказались производные D_4 (VIII) и [(PhMeSiO)(Me₂SiO)]. Результаты этих работ, существенные с точки зрения возможного стереохимического анализа биологической активности органических производных циклосилоксанов D_4 , заключаются в следующем: 1) активность органосилоксанов связана с наличием в их мол-

* См. обсуждение в конце гл. II данного обзора.

Рис. 5. Строение молекулы (X), находящейся в центре симметрии²⁰

лекулах Si-арильных группировок; 2) важны конформация и конфигурация производных D_4 (соединение (VIII) имеет значительную эстро-геноподобную активность, (IX) практически не активно); 3) в процессе биоактивации в организме животного не происходит конверсии химически различных органосилоксанов в химически (и биологически) подобные вещества.

О структуре циклосилоксанов D_n с $n > 4$ сведений очень мало. Рентгенографически исследован кристаллический «октамер» $(\text{Me}_2\text{SiO})_8$ ³². Молекулы занимают положения с симметрией S_4 (пространственная группа $P\bar{4}2_1c$), а конформация цикла, по-видимому, напоминает найденную для цикла D_4 в α -модификации (VI). Уже из этих данных вытекает возможность изменения конформации цикла D_8 при плавлении, поскольку в жидкой фазе эти соединения имеют не равный нулю дипольный момент, что невозможно при симметрии S_4 ³². Согласно спектральным данным²¹, в жидкой фазе молекула октамера имеет симметрию C_8 .

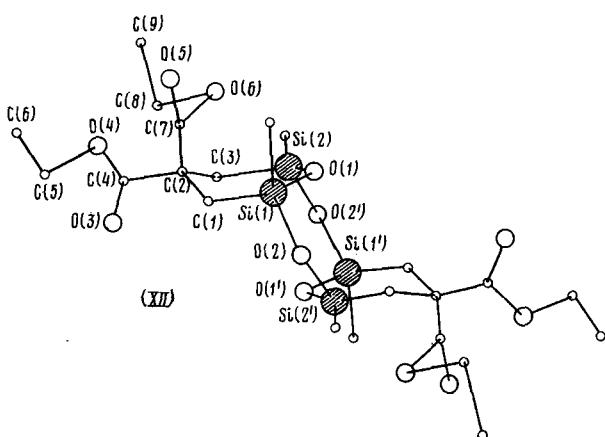


Рис. 6. Строение молекулы (XII), находящейся в центре симметрии

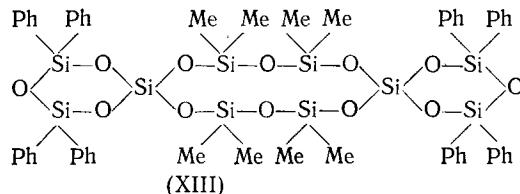
Декаметилцикlopентасилоксан $(Me_2SiO)_5$ исследован рентгенографически в жидкой фазе⁴¹, причем установлена складчатость силоксанового цикла. Однако найденные молекулярные параметры ($Si—O$ 1,66 Å, $Si—C$ 1,85 Å, $SiOSi$ 145°, $OSiO$ 115° и $CSiC$ 110°) указывают на недостаточную точность этой работы (сомнительные параметры подчеркнуты).

Молекула $(Me_2SiO)_6$ (спектроскопическое исследование³²) в кристалле может быть отнесена к точечной группе D_{3d} , а в жидкости — к C_{6v} . В кристалле группы $SiMe_2$ обращены поочередно вверх и вниз от плоскости, перпендикулярной оси третьего (шестого) порядка, а в жидкости все эти группы обращены в одну сторону. Понижение симметрии от C_{6v} до D_{3d} вероятно обусловлено стерическим взаимодействием соседних групп $SiMe_2$. При сохранении постоянной величины угла $SiOSi$ в конформациях C_{nv} молекул $(Me_2SiO)_n$ расстояние между Me-группами убывает с ростом n , и может оказаться энергетически выгодным понижение симметрии до D_{3d} .

В отличие от циклов с четным n , спектры кристаллов с n нечетным мало отличаются от спектров жидкой фазы, т. е. конформация циклов в жидкости и кристалле одинакова. Со спектральными данными согласуются только группы D_n и C_n . Первая из них может быть отброшена, поскольку ее дипольный момент равен нулю и, следовательно, молекулы пентамера и гептамера обладают симметрией C_5 и C_7 , хотя некоторые особенности спектров указывают на расположение групп $SiMe_2$ в соответствии с более низкой симметрией.

При электронографическом (в газовой фазе) исследовании метильных производных цикlopентасилоксана и циклогексасилоксана⁴² не получено хорошего соответствия экспериментальных данных с какими-либо определенными моделями. Сравнительно лучшие результаты дает симметрия C_{5v} и D_{3d} соответственно с атомами кислорода, располагающими в одной плоскости. Особое внимание было обращено на модели симметрии C_5 и C_6 , так как они предполагались на основании спектральных данных⁴². Исходя из симметрии C_{nv} , можно прийти к симметрии C_n , если допустить наличие разворота плоскости $SiMe_2$ относительно соответствующего фрагмента $OSiO$. Однако эта более низкая симметрия согласуется с экспериментальными данными хуже, чем симметрия C_{nv} . Авторы⁴² считают, что вследствие больших амплитуд низкочастотных колебаний молекулы с большими силоксановыми циклами не обладают определенной конформацией.

Проведено рентгеноструктурное исследование 2,2,4,4,14,14,16,16-октрафенил-8,8,10,10,19,19,21,21 - октаметилди - спиро-[5,5,5]декасилоксана (XIII)⁴³



Молекула находится в центре симметрии и состоит из трех циклических силоксановых фрагментов, двух шестичленных (A и A') и одного 12-членного (B , рис. 7). Конфигурации циклов A и B соответственно D_2Q и D_4Q_2 .

Центральный 12-членный силоксановый цикл *B* имеет общую конформацию кресла (симметрия C_i); восемь атомов этого цикла Si(4), Si(5), Si(4'), Si(5'), O(4), O(6), O(4') и O(6') расположены приблизительно в одной плоскости (отклонения не превосходят 0,3 Å). Отгиб от нее «спинок» кресла (т. е. плоскостей атомов Si(3), Si(4), O(4), O(5) и Si(3'), Si(4'), O(4'), O(5')) составляет 78°.

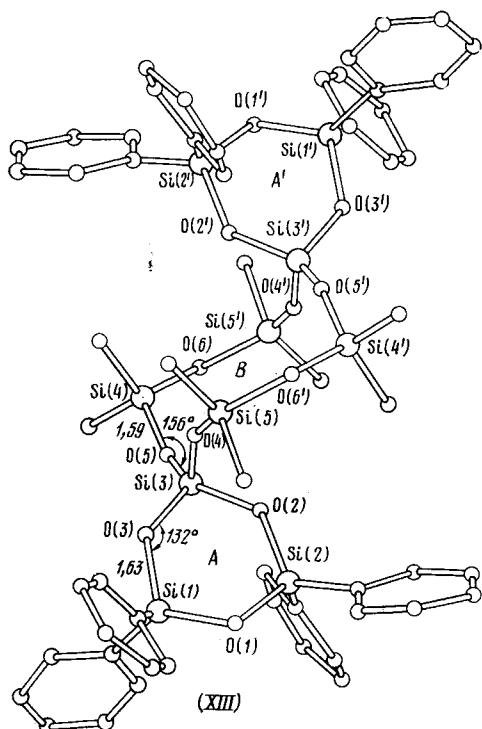


Рис. 7. Строение молекулы (XIII), находящейся в центре симметрии⁴³

Наиболее интересная особенность строения цикла *B* заключается в резком увеличении (по сравнению, например, со структурами восьмичленных силоксановых циклов, см. табл. 2) углов SiOSi, равных в среднем 156°. Эта величина также превосходит значение угла SiOSi 149,6° в $(Me_2SiO)_6$, полученное методом газовой электронографии⁴². Увеличение углов SiOSi приводит к увеличению подвижности атомов кислорода⁴³, что коррелирует с повышенными значениями температурных факторов этих атомов (7,6—9,6 Å²) по сравнению с атомами кислорода цикла *A* (5,5—6,2 Å²), в котором углы SiOSi составляют в среднем 132°. Аналогичную особенность выявляют проведенное в работе³² сопоставление

структур минералов бустамита (Ca, Mn)SiO₃ и волластонита CaSiO₃. Оба кристалла построены из бесконечных цепей $[Si_3O_9]_\infty$, содержащих три кремнекислородных тетраэдра на период. Три неэквивалентных угла SiOSi цепи имеют следующие значения:

$$(Ca, Mn)SiO_3: 161^\circ, 135^\circ, 137^\circ; \\ CaSiO_3: 149^\circ, 139^\circ, 141^\circ.$$

При этом в молекуле бустамита изотропный температурный фактор атома кислорода, входящего в группировку с распрымленным до 161° углом SiOSi, оказался в два раза больше, чем для остальных атомов кислорода структуры. В волластонитовой цепи температурный фактор соответствующего атома кислорода лишь немногим больше средней величины для всех остальных атомов³².

В структуре тортвейтита Sc₂Si₂O₇⁴⁴ изотропный температурный фактор мостикового атома кислорода с валентным углом SiOSi 180° (пиро-силикатная группа находится в центре симметрии) почти в два раза выше, чем для концевых атомов кислорода (соответственно 0,98, 0,55 и 0,65 Å²). Концевые атомы кислорода участвуют в координации атомов скандия. Расстояние Si—O до мостикового атома кислорода меньше, чем до концевых атомов (соответственно 1,605(1) и 1,629(1) Å).

В работе³² указывается, что в структурах с аномально большими (свыше 150°) валентными углами кислорода торможение внутреннего вращения в мостиках ЭОЭ ослаблено. Этому способствует, во-первых, увеличение расстояния между заместителями при атомах Э, а, во-вторых, уменьшение потенциального барьера внутреннего вращения за счет увеличения перекрывания *d*-орбиталей Э с *p*-орбиталями кислорода, узловая плоскость которых перпендикулярна плоскости ЭОЭ. В предельном случае при угле ЭОЭ 180° вращение вокруг связи ЭОЭ, по-видимому, окажется вполне свободным и будет зависеть только от стерического взаимодействия обрамляющих групп.

Квантовохимическое рассмотрение этих вопросов показало⁴⁵, что в цепях органических кумуленов $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\dots\text{C}=\text{CH}_2$ барьеры внутреннего вращения равны нулю, и можно фиксировать только взаимные повороты двух концевых групп; это принципиально отличает систему кумулированных связей от системы сопряженных связей, где внутреннее вращение является заторможенным. Однако в таких кумулированных системах, где имеется обрамление цепи (случай многих полимеров с неорганической главной цепью), может возникнуть заторможенность внутреннего вращения, обусловленная отталкиванием атомов обрамляющих групп. Хотя, по мнению авторов⁴⁵, такая заторможенность не может иметь существенного значения (поскольку заместители располагаются не у каждого атома), ее роль может быть большой при объемистых заместителях (например, фенильных). Кроме того, согласно спектральным данным³², в структурах с углами ЭОЭ, близкими к 180°, помимо слабой заторможенности внутреннего вращения, понижена жесткость этих углов, что позволяет ожидать значительного увеличения подвижности атомов кислорода как в плоскости ЭОЭ (перпендикулярно оси Э...Э), так и перпендикулярно к ней.

Гибкость фрагментов SiOSi влечет за собой общую конформационную нежесткость цикла *B* в молекуле, чем объясняются, по-видимому, и увеличенные по сравнению с циклом *A* значения температурных факторов атомов кремния (5,1—6,7 и 5,0—5,1 Å² соответственно)⁴³. Проявлению гибкости цикла *B* способствуют также особенности упаковки молекул в кристалле. Из общего числа 29 независимых межмолекулярных контактов, меньших 4 Å, 25 контактов образованы фенильными группами, т. е. заместителями циклов *A* и *A'*. Четыре метильных группы вообще не участвуют в межмолекулярных контактах, длина которых меньше 4 Å. Таким образом, конформация цикла *B* почти полностью определяется внутримолекулярными взаимодействиями, причем метильные группы оказываются расположеными в «разреженной» (в отношении межмолекулярных контактов) зоне по периферии центрального цикла.

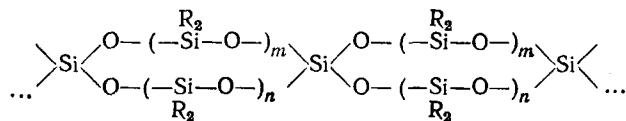
Специфика упаковки в сочетании с большой свободой смещения атомов кислорода в структурах с «аномально» большими углами SiOSi приводит к повышенной подвижности фрагментов молекулы (в том числе и заместителей при атомах кремния) относительно осей Si...Si. Этим можно объяснить также высокие значения температурных факторов метильных атомов углерода (11—17 Å²) в (XIII). В структуре (XIII), как и в сопоставляемых структурах силикатов, увеличенной подвижностью атомов кислорода характеризуются мостики SiOSi с наибольшими углами SiOSi и, одновременно, с наиболее короткими межатомными расстояниями Si—O, которые указывают на повышенную кратность этих связей.

Выводу об увеличении прочности связей Si—O в циклах *D_n* при *n*>4 по сравнению с циклом *D₄* не противоречат данные изучения равновесия полимеризация ⇌ деполимеризация (циклизация) диметилсилоксанов,

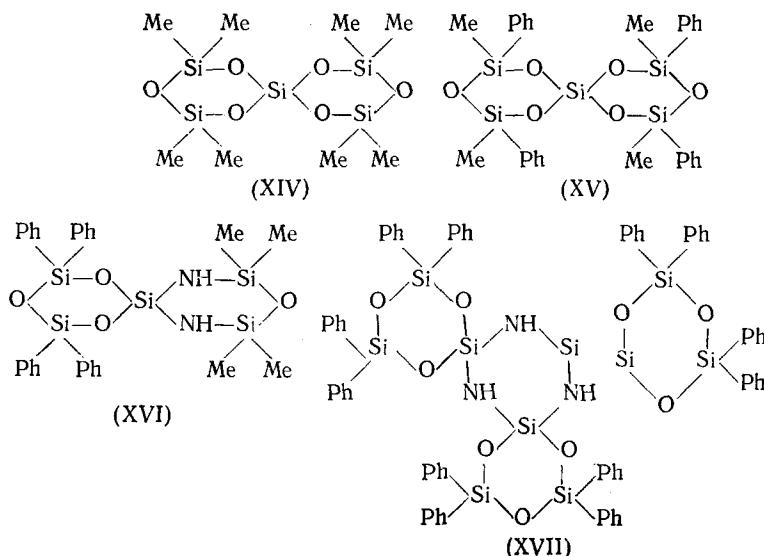
согласно которым концентрация D_4 выше концентраций всех других присутствующих в смеси циклических диметилсилоксанов. Действительно, меньшее содержание более гибких и прочных циклов с большими значениями n можно объяснить меньшей вероятностью их замыкания по сравнению с более короткими цепочками D_4 . Меньшая распространенность циклов D_3 по сравнению с D_4 объясняется некоторой напряженностью первых^{2, 3}, а также меньшей прочностью в них связей Si—O (см. табл. 1 и 2). На выгодность восьмичленных циклов Q_4 в силикатах указывают О'Кифи и Хайд²⁴, которые проанализировали большое число структурных исследований силикатов и пришли к выводу, что конформации кремнекислородных фрагментов в них определяются невалентным взаимодействием Si...Si при почти постоянных длинах связей Si—O. В циклах Q_4 расстояния Si...Si имеют наиболее благоприятные значения (3,08—3,10 Å).

III. СПИРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИЛОКСАНЫ

Общая формула органоспирополициклических силикоксанов, представляющих один из новых классов органополисиликоксанов^{1, 46}, имеет вид



Определены структуры пяти спироциклюксанов (XIII) — (XVII). В табл. 3 приведены геометрические параметры их молекул.



Циклы D_2Q , входящие в состав спироциклоэтиленов, имеют, как и циклы D_3 (табл. 1), приблизительно плоское строение. Согласно табл. 3, связи Si—O в спиро-узлах циклов D_2Q несколько укорочены, что указывает на большую прочность этих связей по сравнению с обычными си-

ТАБЛИЦА 3

Параметры спироциклических силоксанов (d_1 и d_2 — средняя длина связей Si—O в спиро-узле и вне спиро-узла в цикле D_2Q , Δ_{\max} — максимальный выход атомов из плоскости D_2Q , α — средний валентный угол SiOSi в цикле D_2Q)

Номер соединения	d_1 , Å	d_2 , Å	Δ_{\max} , Å	α	Ссылки
(XIII)	1,61 (1)	1,64 (1)	0,11	132°	43
(XIV)	1,64	1,64	0*	132,3°	47,22
(XV)	1,611 (6)	1,634 (6)	0,11	132,5°	48
(XVI)	1,637 (6)	1,638 (6)	0,11	132,6°	49
(XVII)	1,62 (1)	1,64 (1)	0,07; 0,11; 0,20***	132,5°	см. **

* Молекула в частном положении $\bar{4}2\bar{m}$.

** B. E. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Г. В. Соломатин, А. Б. Зачернюк, А. А. Жданов, Ж. структ. химии, в печати; часть результатов см. в⁵⁰.

*** Значения выходов даны отдельно для каждого из циклов D_2Q молекулы (XVII).

локсановыми связями *. Уменьшение длин связей Si—O в спиро-узле вызвано более полным (по сравнению с обычными силоксановыми атомами Si) вовлечением центрального атома кремния в π -взаимодействие с окружающими четырьмя атомами кислорода; поляризующее действие последних приводит к появлению на атоме кремния положительного заряда, понижающего энергию его 3d-орбиталей. Такое объяснение использовано, например, в обзоре ²² при анализе характера связей в силоксанах.

Естественно, что при замещении атомов кислорода, находящихся в спиро-окружении атомов кремния, на атомы азота, имеющие меньшую электроотрицательность, положительный заряд на атомах кремния уменьшается и прочность оставшихся связей Si—O понижается. В результате, например, спиро-цикл D_2T в молекуле (XVI) имеет те же параметры, что и циклы D_3 . Однако при переходе к соединению (XVII) различие длин связей Si—O вновь становится ощутимым. Это свидетельствует о том, что в смешанных силоксано-силазановых полициклах прочность связей Si—O в спиро-звеньях выше, чем остальных связей Si—O, если в спиро-узлы входят атомы кремния внутреннего силазанового цикла. В молекуле (XVII) (рис. 8) наблюдается довольно резкое различие планарности трисилоксановых циклов (см. табл. 3). Атом Si(9) резко (на 0,43 Å) выходит из плоскости пяти остальных атомов цикла Si(3)O(10)Si(8)O(11)Si(9)O(12).

Присутствие спиро-атомов кремния должно повышать не только пространственную жесткость **, но и термическую стабильность органополициклических силоксановых цепей. В отношении молекулярного механизма деформаций интересны два способа построения таких цепей. Первый способ — цепь из спиро-связанных силоксановых циклов с небольшим (3 или 4) числом звеньев SiO в каждом из них. Для таких цепей должна быть характерна высокая внутримолекулярная организация и большая жесткость. Второй способ — включение в общую спироциклическую молекулу силоксановых циклов с числом звеньев SiO, большим четырех (или линейных силоксановых перемычек с числом звеньев SiO, большим четырех). Упрочнение связей Si—O при спиро-атомах кремния в таких

* Отсутствие этого эффекта в молекуле (XIV), вероятно, объясняется недостаточной точностью соответствующего исследования ⁴⁷.

** Как уже отмечалось, жесткие спиро-узлы молекулы (XIII) стабилизируют конформацию внутреннего 12-членного силоксанового цикла, что позволяет получить монокристаллы этого соединения.

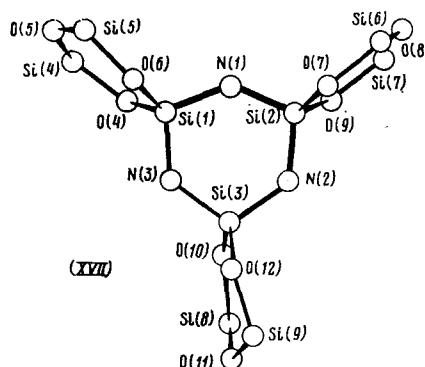
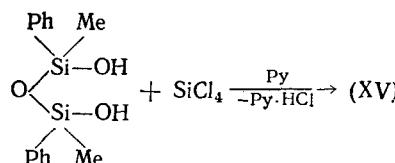


Рис. 8. Тетрациклический остов молекулы (XVII)

молекулах сочетается с повышением прочности и других связей Si—O за счет вхождения их в силоксановые цепочки большей длины, которые отличаются более сильным p_{π} — d_{π} -взаимодействием^{32, 45}.

Органополисилоксановые цепи второго типа, при сохранении свойственной органоспироциклическим силоксанам жесткости, должны обладать лучшей химической и термической стабильностью. Фенильные заместители повышают жесткость и кристаллизуемость обоих типов органополисилоксанов⁵¹. С другой стороны, присутствие стерически жестких участков понижает тепловую подвижность молекулярного каркаса, что приводит к ухудшению, например, термоокислительной стойкости полимера. Впрочем, этот отрицательный эффект можно подавить включением в общую полиспироциклическую систему весьма гибких протяженных полисилоксановых участков (циклов большой размерности).

Для соединения (XV) в зависимости от ориентации заместителей относительно плоскостей силоксановых колец возможно существование пяти стереоизомеров (рис. 9). Реакцией с мезо-формой диола, протекающей с сохранением конфигурации⁵², получен *цис, цис*-изомер (XV) в виде рацемической смеси двух энантиомеров (XVa) и (XVb), для которых единственным элементом симметрии молекул является ось 2.



Метильные группы в каждом из силоксановых колец этих энантиомеров диастереотопны, что подтверждается спектрами ПМР, в которых наблюдаются два раздельных сигнала протонов Me-групп. Реакция с SiCl_4 оптически активных форм диола *S,S* и *R,R*, а также их рацемической смеси* должна приводить к образованию *транс, транс*-изомера (XV) в виде смеси (в соотношении 1 : 1 : 2) энантиомеров (XVд) (условно *d*-изомер) и (XVe) (условно *l*-изомер) и диастереомерной им мезоформы (XVж). Молекулы (XVд) и (XVe) имеют симметрию D_2 , т. е. три оси второго порядка, а молекула мезо-формы (XVж) имеет инверсион-

* Фактически проведена реакция только с рацематом диола.

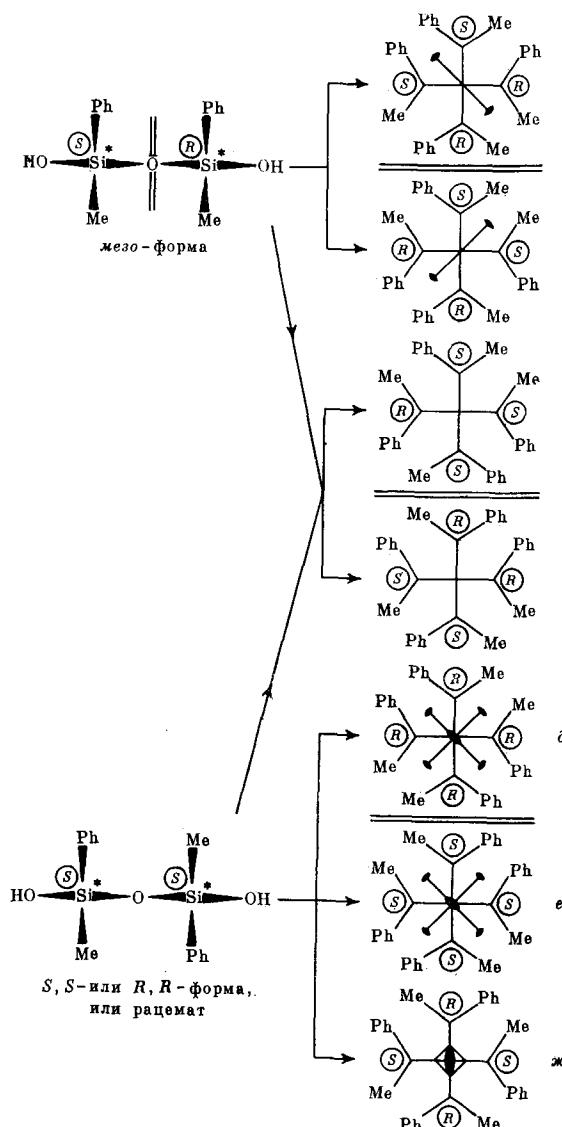
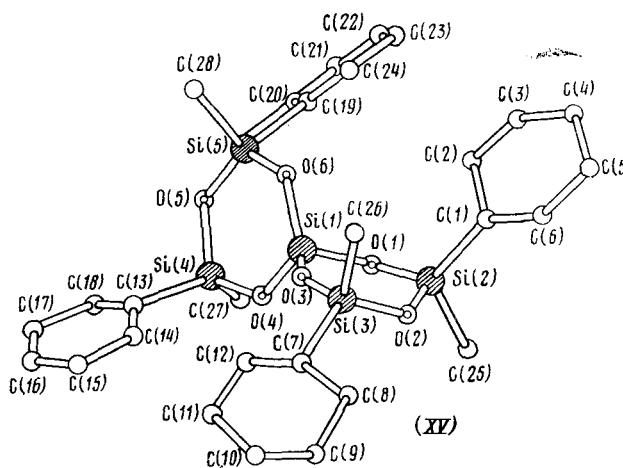


Рис. 9. Возможные стереоизомеры (XV). Молекулы показаны схематически (только заместители, их связи с кольцом, изображенным вертикальным или горизонтальным отрезком) в проекции вдоль прямой, проходящей через спиро-атом и два наиболее удаленных от него атома кислорода; *R* и *S* — обозначения конфигураций атомов кремния, несущих заместители. Указаны элементы симметрии молекул и (парой параллельных линий) — зеркало между оптическими антиподами⁴⁸

ную ось четвертого порядка, т. е. эта форма оптически неактивна. При одновременном присутствии в реакционной смеси *мезо*- и (*S,S* + *R,R*)-форм диола возможно появление изомеров (XV*b*) и (XV*g*)⁴⁸.

Была выделена одна из форм *транс*, *транс*-(XV). ПМР-спектры не позволили решить, является это соединение *транс-мезо*-изомером (XV*d*) или (XV*e*), рацематом (XV*d*) + (XV*e*) или *мезо*-формой (XV*ж*). Рент-

Рис. 10. Строение молекулы (XV)⁴⁸

геноструктурный анализ показал, что выделенная форма (XV) представляет *транс*, *транс-d*, *l*-изомер (рис. 10). Поскольку вещество кристаллизуется в неэнантиоморфной пространственной группе $P2_1/a$, то в кристалле присутствуют оба оптических антиподы (XVд) и (XVe)⁴⁸.

IV. ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ СИЛОКСАНЫ

Строение циклолинейных органополисилоксанов* (рис. 11)¹ можно представить путем различных комбинаций *цис*- и *транс*-сочленений тетрасилоксановых циклов. Например, структура (б) имеет чередование сочленений *цис*, *транс*, *транс*..., а структура (в) — *транс*, *транс*, *транс*... Браун⁵³ на основании изучения свойств растворов, рентгеноструктурных данных (метод порошка) и ИК-спектров доказал *цис*-синдиотактическое строение каждого тяжа ($Si(1)Si(2)...$) двойной цепи циклолинейных органополисилоксанов, отвечающее полимеру (в), который обычно называется лестничным. В таких полимерах, содержащих в элементарном звене полимерной цепи силлесквиоксановые фрагменты, каждый третий атом кремния каждой из двух цепей трансляционно повторяет первый (в структуре (б) повторяются 1-й, 5-й, 9-й и т. д. атомы).

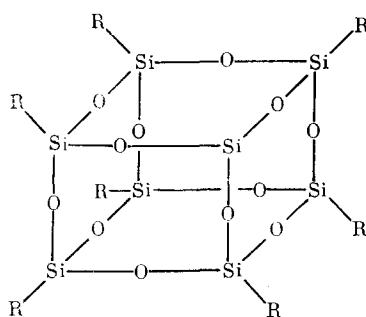
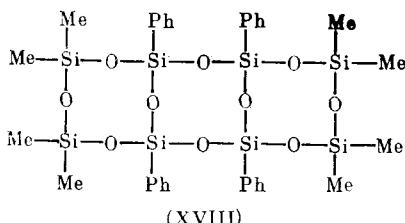
Циклолинейные полифенилсиллесквиоксаны построены из полужестких макромолекул (персистентная длина ** порядка сотен Å). Гибкость таких макромолекул определяется малыми колебаниями торсионных и валентных углов, в противоположность гибким макромолекулам (персистентная длина ~ 10 — 20 Å), например, полиметилфенилсилоксану, механизм гибкости которых определяется поворотной изомерией⁵⁵.

При изучении способов получения и свойств лестничных органополисилоксанов важное значение имеют их низшие олигомеры — окта(органсиллесквиоксаны ($RSiO_{1.5}$))₈ (схема г на рис. 11), которые образуются

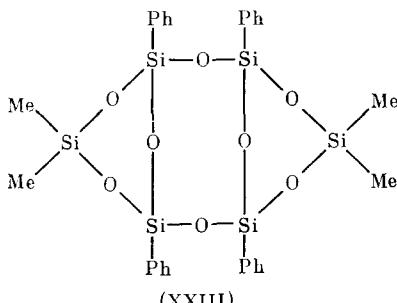
* Такие циклолинейные структуры в отличие от моноциклических содержат *T*-звенья, и их принято называть силлесквиоксантами.

** Величина, характеризующая жесткость полимерной цепи; строгое определение см. ⁵⁴.

как побочные продукты⁵⁶, и в то же время могут служить исходными при синтезе высокомолекулярных полиоргансиликоксанов^{57, 58}. В табл. 4 приведены параметры циклов T_4 органоциклических силикоксанов циклонинейного ряда (XVIII)–(XXIII).



(XIX), R = H; (XX), R = Me; (XXI), R = Ph; (XXII), R = C₂H₅



Структура (XVIII) неупорядочена^{59, 60}: атомы кремния Si(2), Si(3), Si(6) и Si(7) вместе с Me-заместителями с приблизительно равной вероятностью занимают по два положения (рис. 12). Переход от одного положения к другому может осуществляться посредством поворота фрагмента — SiMe₂ — на угол Ω вокруг оси, проходящей через атомы кислорода, положение которых не меняется. Для четырех фрагментов — SiMe₂ — угол Ω составляет в среднем 60°, что отвечает смещению атомов кремния по дуге длиной $\sim 1,0$ Å, а связанных с ними атомов углерода Me-групп — по дуге длиной $\sim 3,0$ Å.

Из 16 возможных конформаций (если предположить, что четыре фрагмента — SiMe₂ — могут занимать по два положения независимо друг от друга) 14 конформаций запрещены из-за имеющихся в них коротких внутримолекулярных контактов (на рис. 12 они отмечены значком \downarrow — \downarrow) между Me-группами при разных атомах кремния. Таким образом, молекула имеет только две энергетически эквивалентные кон-

формации $\text{Si}(1)-\text{Si}(2)-\text{Si}(3)-\text{Si}(4)-\text{Si}(8)-\text{Si}(7)-\text{Si}(6)-\text{Si}(5)$ и $\text{Si}(1)-\text{Si}(2')-\text{Si}(3')-\text{Si}(4)-\text{Si}(8)-\text{Si}(7')-\text{Si}(6')-\text{Si}(5)$ ^{*}.

В свободном состоянии (раствор) молекула (XVIII) под действием тепловых колебаний может совершать частые переходы из одной конформации в другую. В пользу этого свидетельствуют значительная вытянутость и подходящая ориентация эллипсоидов тепловых колебаний атомов неупорядоченных фрагментов — SiMe_2 — (см. рис. 12). Каждый конформационный переход можно представить как одновременное изменение направления скручивания двух боковых циклов D_2T_2 , которые в каждой из разрешенных конформаций могут быть скручены только в одну сторону.

Неупорядоченность структуры (XVIII) интересна в связи с высказанным Брауном в отношении конденсации циклосилоксанов предположением о различной реакционной способности одинаковых функциональных групп, присоединенных к подвижным частям молекул и поэтому структурно не эквивалентных⁵⁶. К таким системам неприменим принцип равной реакционной способности одинаковых функциональных групп, на котором основана статистическая теория поликонденсации.

Как видно из рис. 13, конденсация тетрола (1) после образования димера (3) может протекать как внутри- (продукты (4) и (5)), так и межмолекулярно ((3) \rightarrow (6) \rightarrow (7)). Предлагаемая в качестве определяющего фактора при межмолекулярной циклизации статистика межмолекулярных колебаний⁵⁶, по-видимому, в данном случае не столь важна из-за относительно небольшого числа степеней свободы при каждом последующем элементарном акте межмолекулярной конденсации с образованием полимерной циклолинейной структуры (например, структуры (7)).

Если принять, что соединение, отличающееся от трицикла (3) наличием в боковых циклах D_2T_2 Мe-заместителей вместо Ph-групп, имеет тот же характер неупорядоченности, что и молекула (XVIII), то для этого соединения вследствие меньших стерических взаимодействий между заместителями преимущественным направлением развития реакции станет (3) \rightarrow (4), а не (3) \rightarrow (6). Это объясняется меньшей величиной расстояний $\text{Si} \dots \text{Si}$, большей частотой соударений (как показывает анализ тепловых эллипсоидов), а, следовательно, большей вероятностью химического взаимодействия вдоль линий $\text{Si}(2) \dots \text{Si}(6)$ (а также 12) и $\text{Si}(3) \dots \text{Si}(7)$ (и $\text{Si}(3') \dots \text{Si}(7')$, чем $\text{Si}(2') \dots \text{Si}(6')$ и $\text{Si}(3) \dots \text{Si}(6)$ (и

Рис. 11. Общая формула циклолинейного полиорганосиллесквиоксана (a) и две (b, в) из возможных структур циклолинейного органополисилоксана (отрезок прямой отвечает одному тетрасилоксановому циклу; органические заместители не показаны); г — схема молекулы окта(силлесквиоксана)⁶⁰

$\text{Si}(2') \dots \text{Si}(6')$, см. рис. 12) и $\text{Si}(3) \dots \text{Si}(7)$ (и $\text{Si}(2') \dots \text{Si}(7')$ и $\text{Si}(3) \dots \text{Si}(6)$ (и

* Эти конформации имеют собственную (некристаллографическую) симметрию C_2 и представляют пару оптических антипидов.

ТАБЛИЦА 4

Параметры циклов T_4 структурно изученных простейших циклолинейных полисилоксанов (α — средний валентный угол SiOSi , d — средняя длина связи $\text{Si}-\text{O}$, $\Delta_{\text{макс}}$ — максимальный выход атомов O из плоскости четырех атомов Si)

Номер соединения	α	$d, \text{\AA}$	Симметрия цикла	Конформация цикла	$\Delta_{\text{макс}}, \text{\AA}$	Ссылки
(XVIII)	151,7 (3)°	1,609 (6)	S_4	седло*	0,37	59,60
(XIX)	—	—	C_{4v}	корона	—	61
(XX)	145,3°	1,61	C_{4v}	то же	0,34	62
(XXI)	149,2 (4)°	1,614 (7)	C_{4v}	»	0,30	63
(XXII)	150°	1,609	C_{4v}	»	—	64
(XXIIIa)	127,5 (4)**	1,618 (7)**	S_4	ванна	0,72	65
	145,5 (4)°	1,638 (7)				
(XXIIIb)	132,5	1,626 (6)	C_i	кресло	0,56	см.***

* Четыре атома кремния почти компланарны.

** Относится к фрагменту SiOSi , общему для циклов DT_2 и D_2T_2 .

*** В. Е. Шкловер, Ю. И. Клементьев, Ю. Т. Стручков. ДАН СССР, 260, 881 (1980).

$\text{Si}(3') \dots \text{Si}(6')$), отвечающих соответственно ребрам и плоским диагоналям силесквиоксанового куба (рис. 13). Наличие в (1), (2) и (3) Ph-заместителей вместо Me-групп, меняя характер подвижности циклов

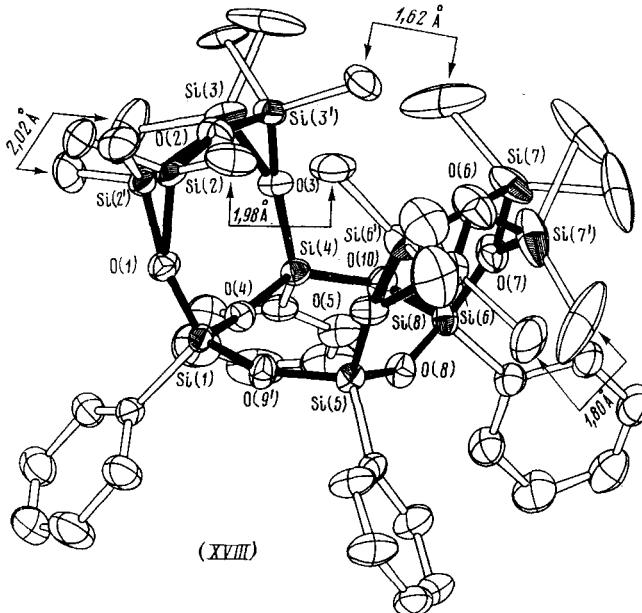


Рис. 12. Строение молекулы (XVIII)⁶⁰ (пояснения см. в тексте)

D_2T_2 , приводит к большей вероятности процесса (3)→(6), по сравнению с (3)→(4), т. е. к образованию высокомолекулярного полимера (на рис. 13 указаны выходы соответственных продуктов).

Ни один из «структурно» подтвержденных механизмов деформации тетрасилоксановых циклов (вращение двухатомных фрагментов $-\text{Si}-\text{O}-$ или скручивание трехатомных в (XVIII) не объясняет конформационный переход (a)→(b) циклов T_4 (рис. 14, табл. 4). С другой

стороны, оба механизма, обнаруженные для циклов D_4 или D -частей циклов D_2T_2 , т. е. для силоксанов, предусматривают перемещение атомов кремния с заместителями, что трудно ожидать в более жестких силесквиоксанах. Вероятно, механизмы конформационных перестроек в циклах D_4 и T_4 различны. Конформационные переходы циклов T_4 можно описать перемещением двух *транс*-расположенных атомов кислорода.

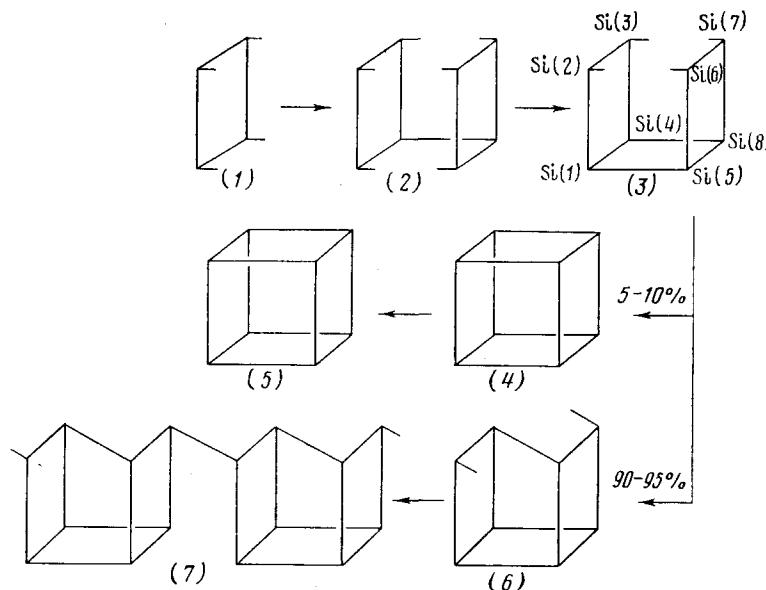


Рис. 13. Схема конденсации⁵⁶ тетрола (1) (тетраокситетрафенилциклотетрасилоксана) через трицикл (3) в окта(силесквиоксан) (5) и через тетрацикл (6) в поли(силесквиоксан) (7). Строение продуктов (3) и (5) подтверждено рентгеноструктурным анализом^{60, 63}. Продукты (4) и (6) могут существовать в виде эпимеров с другой ориентацией OH-групп

Такой механизм конформационного перехода $S_4 \rightarrow C_{4v}$ (правда, в циклах D_4) предложен ранее в спектроскопической работе²¹.

Оба конформера (XVIII) характеризуются близкими значениями двугранных углов отгиба плоскостей боковых восьмичленных циклов D_2T_2 от плоскости центрального цикла T_4 (в среднем 108°). Как и следовало ожидать, длины связи Si—O в силесквиоксановых T -звеньях короче, чем в силоксановых D -звеньях (в среднем 1,606(3) и 1,621(6) Å соответственно). В то же время различие средних длин связей Si—O в циклах T_4 и D_2T_2 невелико (соответственно 1,609(3) и 1,614(6) Å), так же как и различие средних валентных углов SiOSi в этих циклах (151,7(2) и 148,1(3)°).

Поскольку конформация силоксанового кольца (ИК-спектры⁶⁶) в процессе растяжения полимерной цепи остается неизменной, параметры (длины связей и валентные углы) цикла T_4 , по-видимому, сохраняются и в соответствующем циклонейном полимере.

Методом конформационного анализа определены наиболее вероятные значения угловых параметров для *цикло*-синдигатического поли(фенилсилесквиоксана)⁶⁷. Углы SiOSi в «тяже» (вдоль бесконечной полисилоксановой цепи) равны 145—150°, т. е. несколько меньше, чем углы 155—170° в «связке» (перемычка между полисилоксановыми цепями). Согласно экспериментальным рентгеноструктурным данным⁶⁰, в цикле

T_4 молекулы (XVIII) углы SiOSi в тяже также несколько меньше, чем в связке (в среднем 148,7 и 154,7° соответственно).

Присоединение к силесквиоксановому кубу ароматических заместителей (переход (XIX), (XX)→(XXI) вследствие индуктивного эффекта заметно усиливает π-взаимодействие в нем, что выражается в увеличении в молекуле (XXI) валентных углов SiOSi, а также в «уплощении» образующих куб циклов T_4 (средний выход атомов кислорода цикла T_4 из плоскости, проведенной через четыре атома кремния, в (XX) и (XXI))

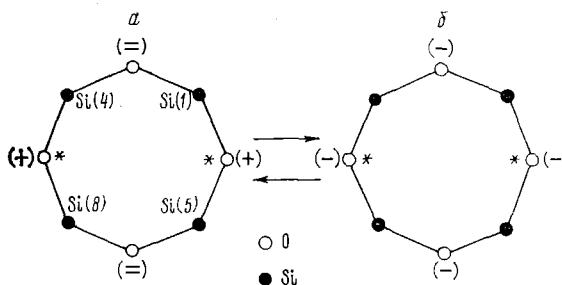
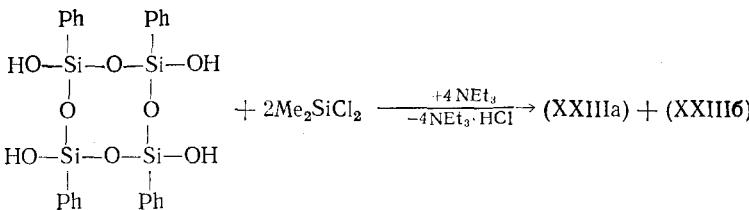


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая различия и взаимосвязь конформаций циклов T_4 в молекулах (XVIII) (a — приближенная симметрия S_4) и (XXI) (симметрия C_{4v})⁶⁰. Для простоты атомы кремния в (XVIII) показаны лежащими в одной плоскости; знаками (+), (-) и (=) указаны положения атомов O над и под этой плоскостью. Звездочками отмечены атомы кислорода, перемещения которых перпендикулярны плоскости рисунка и в основном определяют переходы (a) ⇌ (b). Нумерация атомов Si в соответствии с рис. 12

равен 0,34 и 0,30 Å соответственно, см. табл. 4). Это «уплощение» должно понижать величину дипольного момента цикла T_4 и сопровождаться повышением d_{π} — p_{π} -взаимодействия в связях Si—O, однако длины связей в циклах T_4 соединений (XX) и (XXI) близки (табл. 4).

Переход (XX)→(XXI) должен сопровождаться уменьшением устойчивости силесквиоксанового остова к радикальным и увеличением устойчивости к ионным реагентам, а также повышением его термической стабильности. Это важно при выборе условий полимеризации окта(органсилесквиоксанов).

Соединение (XXIII) относится к циклонейным олигосиликоксантам, содержащем кроме циклов T_4 циклы DT_2 . При получении этого соединения⁶⁵ выделено два продукта (XXIIIa) и (XXIIIb), различающихся выходами, точками плавления (162—163° С для (XXIIIa) и 222—223° С для (XXIIIb), растворимостью и физическими свойствами:



Сведения о продукте (XXIIIa) имелись в литературе^{56, 68, 69}, продукт (XXIIIb) выделен впервые. Между ними предполагалось конформационное различие. Проведен рентгеноструктурный анализ обоих изомеров (XXIII). Оказалось, что (XXIIIa) представляет *цис*-, а (XXIIIb) — *транс*-изомер трицикла D_2T_4 (рис. 15).

Особенности строения молекулы (XXIIIa) * заключаются в следующих «аномалиях» параметров входящих в нее тетрасилоксанового (T_4) и трисилоксановых (DT_2) циклов (рис. 15): 1) валентные углы $Si(1)O(4)Si(2)$ и $Si(1')O(4')Si(2')$ равны $127,5^\circ$, т. е. необычно малы для тетрасилоксанов (ср. табл. 2 и 4), вследствие чего цикл T_4 в (XXIIIa) деформирован значительно сильнее, чем, например, имеющий близкое химическое окружение цикл T_4 в (XVIII), хотя оба эти цикла и имеют одинаковую симметрию S_4 (табл. 4); 2) стерическое взаимодействие

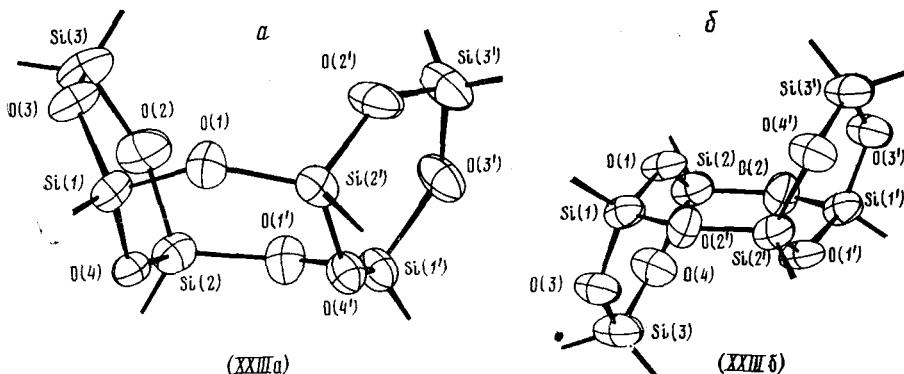


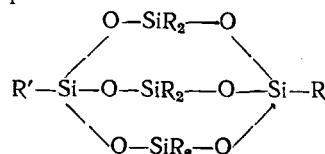
Рис. 15. Строение: *а* — силоксанового трицикла D_2T_4 молекулы (XXIIIa)⁶⁵; *б* — трицикла D_2T_4 молекулы (XXIIIb) (см. табл. 4)

Ме-групп при $Si(3)$ и $Si(3')$ (расстояние $C\dots C$ 3,713 Å) приводят к деформации циклов DT_2 (отклонения атомов этих циклов от их средних плоскостей достигают 0,33 Å, ср. с циклами D_3 в табл. 1). Кроме того, вследствие указанного стерического взаимодействия угол отгиба боковых циклов DT_2 молекулы (XXIIIa) от центрального (115°) больше, чем в молекуле (XVIII) (108°); идеальная симметрия C_{2v} силоксанового трицикла в (XXIIIa) понижается до C_2 ⁶⁵.

В *транс*-изомере (XXIIIb), находящемся в кристалле в центре симметрии, боковые циклы DT_2 имеют более плоское строение, чем в (XXIIIa) (выходы атомов из плоскости этих циклов не превосходят 0,1 Å) и подчиняются приближенной симметрии C_{3v} . Восьмичленный цикл T_4 имеет общую конформацию кресла (симметрия C_i); атомы $Si(1)$ и $Si(1')$ отклоняются в разные стороны от общей плоскости цикла на $\pm 0,56$ Å. Среднее значение валентных углов $SiOSi$ в цикле T_4 молекулы (XXIIIb), равное $132,5^\circ$, резко (примерно на 10°) сокращено по сравнению с другими производными восьмичленных силоксановых циклов (см. табл. 2 и 4). Двугранный угол между плоскостями циклов DT_2 и T_4 составляет $82,4^\circ$.

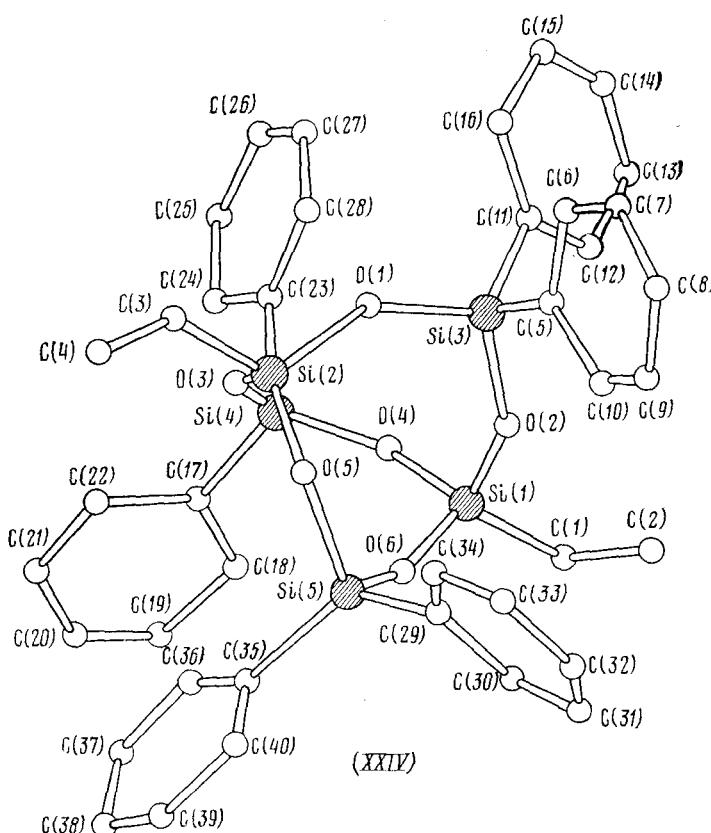
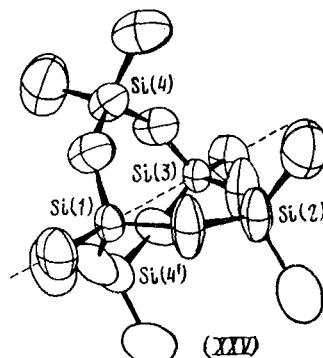
V. ДРУГИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СИЛОКСАНЫ

Определены структуры двух производных бицикло[3,3,3] пентасилоксана D_3T_2 , полученных разными способами:

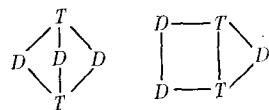


(XXIV): $R=Ph$, $R'=\text{винил}$ (рис. 16)⁷⁰, (XXV): $R=Me$, $R'=Me$ (рис. 17)⁷¹.

* Молекула находится на оси 2.

Рис. 16. Строение молекулы (XXIV)⁷⁰Рис. 17. Строение молекулы (XXV)⁷¹. Пунктиром показана приближенная ось третьего порядка

Если для D_3T_2 -продукта взаимодействия винилтрихлорсилана с дифенилсиландиолом возможно только строение (XXIV)⁷², то образующийся при термическом разложении разветвленных полидиметилсилоксанов продукт D_3T_2 мог иметь два варианта строения⁷¹:

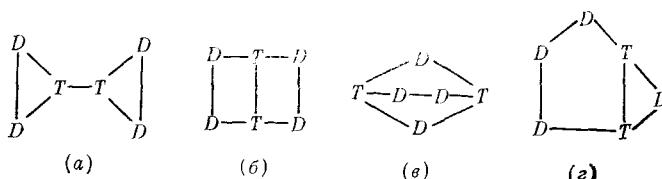


Однако согласно данным рентгеноструктурного анализа, продукты обеих реакций имеют одинаковый силоксановый скелет. Для этих молекул характерна некристаллографическая ось третьего порядка, проходящая через силесквиоксановые атомы кремния, а в целом кремний-кислородный остов имеет некристаллографическую симметрию $\bar{b}2m$.

Три тетрасилоксановых цикла D_2T_2 молекул (XXIV) и (XXV) отличаются от циклов D_4 и T_4 значительно большей «неплоскостью». Так, например, в молекуле (XXIV) средняя величина двугранных углов между четырехатомными фрагментами циклов D_2T_2 равна 44° (в циклах D_4 $27,5-40,2^\circ$, см. табл. 2). В результате средний валентный угол $SiOSi$ составляет 14° , т. е. меньше, чем в циклах D_4 ($142,5-149^\circ$). Значительная деформация циклов D_2T_2 в (XXIV) препятствует проявлению их силесквиоксановой природы, т. е. упрочнению связей $Si-O$; среднее расстояние $Si-O$ в (XXIV) равно $1,63 \text{ \AA}$, а различия в длинах силоксановых и силесквиоксановых связей не наблюдается⁷⁰.

Вследствие меньшего объема заместителей деформации циклов D_2T_2 в (XXV) меньше, чем в (XXIV), а средний валентный угол $SiOSi$ ($145,6^\circ$) соответствует этому значению в циклах D_4 , будучи в то же время меньше углов $SiOSi$ в циклах T_4 . При этом расстояние $Si-O$ ($1,618 \text{ \AA}$) близко к найденным в циклах T_4 (см. выше). В то же время невалентные диагональные расстояния $Si \dots Si$ в молекулах (XXIV) и (XXV) близки. Диагонали типа $Si(3) \dots Si(5)$ в (XXIV) (рис. 16) и типа $Si(2) \dots Si(4)$ в (XXV) (рис. 17) равны $4,21-4,26$ и $4,236-4,256 \text{ \AA}$ соответственно, расстояния $Si \dots Si$ вдоль некристаллографических осей 3 молекул (XXIV) и (XXV) ($Si(1) \dots Si(2)$ на рис. 16 и $Si(1) \dots Si(3)$ на рис. 17) равны $3,71$ и $3,76 \text{ \AA}$ соответственно. Таким образом, кремний-кислородный «фонарик» этого типа «сжат» вдоль приближенной оси третьего порядка.

При термическом разложении разветвленных полидиметилсилоксанов хроматографически выделено три продукта (a), (b) и (c) с конфигурацией D_4T_2 , для которой возможны следующие структуры⁸:



Рентгеноструктурный анализ одного из продуктов подтвердил предложенную для него структуру (c), т. е. (XXVI) на рис. 18⁷³. В молекуле с приближенной симметрией C_{2v} , можно выделить один тетрасилоксановый цикл D_2T_2 и два пентасилоксановых D_3T_2 .

Цикл D_2T_2 имеет приближенную симметрию D_{2d} (конформация седла); величины выходов атомов из плоскости этого восьмичленного цикла (до $0,30 \text{ \AA}$) несколько меньше значений, найденных в изолированных циклах D_4 , например $0,49 \text{ \AA}$ в молекуле (XI). Атомы, образующие «половину» $Si(1)O(13)Si(6)O(12)Si(5)O(11)Si(3)$, с точностью $0,13 \text{ \AA}$ находятся в одной плоскости, которая приблизительно перпендикулярна (двугранный угол $84,9^\circ$) средней плоскости цикла D_2T_2 .

Плоскость «половину» $Si(1) \dots Si(3)$, а также неожиданно большое значение (170°) валентного угла $SiOSi$ при атоме $O(12)$ — наиболее интересные особенности стерикохимии молекулы (XXVI)⁷³.

Совершенно другой тип полициклических органосилоксанов представляет молекула (XXVII)⁷⁴ (рис. 19). Она находится в центре симметрии и включает два цикла D_2T , объединенных протяженным силоксазановым мостиком. В цикле D_2T среднее расстояние Si—O в T -звене 1,628(3) Å короче, чем в D -звеньях (в среднем 1,641(3) Å) и чем в циклах D_3 (табл. 1). Максимальный выход атомов из плоскости циклов D_2T

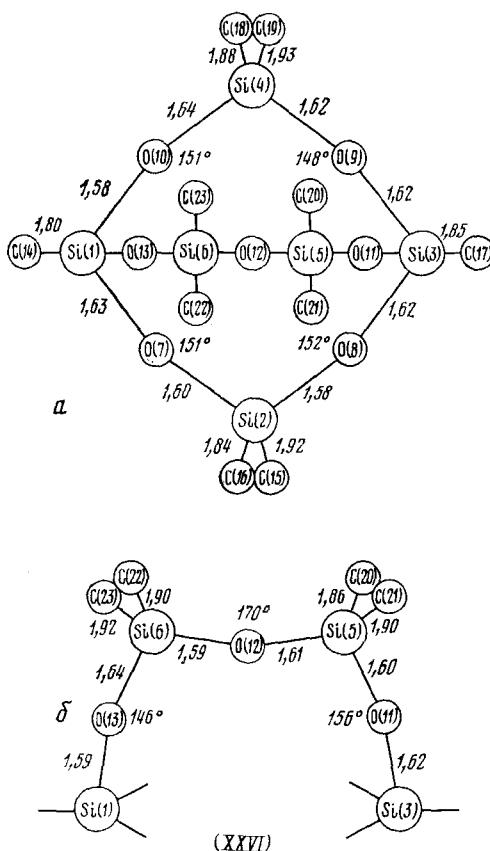
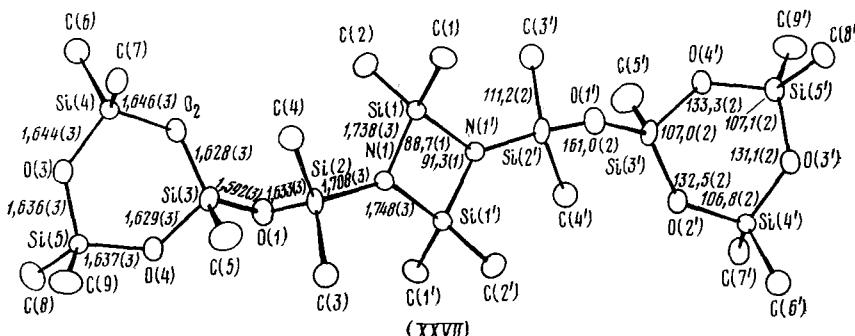


Рис. 18. Строение *а* — молекулы (XXVI), *б* — «половинка»⁷³

(0,08 Å) того же порядка, что и в циклах D_3 . Представляет интерес вытекающее из значений длин связей и валентных углов (рис. 19) упрочнение линейных перемычек между силоксановыми и силазановыми циклами, обусловленное усиленным p_{π} — d_{π} -взаимодействием именно в этих частях молекулы. Отсюда следует, что наиболее устойчивыми не только энергетически, но и к действию ионных реагентов, должны быть именно силоксазановые мостики. Силазановый цикл молекулы (XXVII) имеет обычную геометрию *.

* Структуры циклосилазанов мы планируем рассмотреть в следующем обзоре.

Рис. 19. Строение молекулы (XXVII)⁷⁴

VI. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Вообще кристаллам органосилоксанов свойственны рыхлая упаковка и слабое межмолекулярное взаимодействие⁵¹. В то же время среди кристаллических структур органосилоксанов (их известно около 30) выделяются несколько нетривиальных примеров, которые связаны с особенностями стереохимии органосилоксанов и важны с точки зрения практического использования последних.

В кристалле, построенном из конформационно неупорядоченных молекул (XVIII), между метильными группами одинаковых * конформеров, молекулы которых связаны трансляцией *c*, а также центром симметрии в 1/2, 1/2, 0, есть расстояния C...C, равные 3,58 (трансляция *c*), 3,52, 3,52 и 3,64 Å (центр в 1/2, 1/2, 0)⁶⁰.

Обычно считается, что ван-дер-ваальсов радиус метильной группы составляет ~ 2 Å^{9, 75}. Однако, например, в кристалле *D,L*-N-хлорацеталанина⁷⁶ при расстоянии C(CH₃)...C(CH₃) между связанными центрами симметрии молекулами, равном 3,72 Å, расстояния H...H (атомы водорода объективно выявлены) между этими Ме-группами равны 2,88 Å, т. е. на $\sim 0,5$ Å больше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома водорода⁷⁷. Если считать, что при найденных в кристалле (XVIII) укороченных расстояниях C(CH₃)...C(CH₃) возможны такие ориентации Ме-групп, при которых расстояния H...H и C...C не сокращены, то распределение конформеров (XVIII) в кристалле может быть статистическим, т. е. могут сосуществовать как одинаковые, так и разные конформеры. Если же такие ориентации невозможны, то часть межмолекулярных контактов между одинаковыми конформерами оказывается запрещенной.

К сожалению, рентгеноструктурный анализ пока не дал ответа на вопрос о возможности соседства конформеров одного или разного типов и о характере неупорядоченности (статистическая или динамическая) в кристалле (XVIII). Для этого необходимо провести исследования при низкой температуре с выявлением атомов водорода.

Два вопроса органической кристаллохимии имеют особое значение для кристаллов органоциклосилоксанов: кристаллизация молекул с образованием пористой упаковки и химическое взаимодействие молекул, плотно упакованных в кристалле.

В кристалле (XXI) вокруг центров симметрии 0, 1/2, 0 (рис. 20) обнаружены полости объемом ~ 150 Å³ *. Очевидно, форма молекул (XXI)

* Соответствующие расстояния между разными конформерами значительно больше 3,8 Å.

допускает лишь двумерную плотную упаковку, плотное же наложение слоев невозможно, и в кристалле возникают указанные полости, которые могут заполняться небольшими молекулами растворителя L . Действительно, разностный синтез электронной плотности обнаружил в полостях ряд пиков электронной плотности, отвечающих неупорядоченным

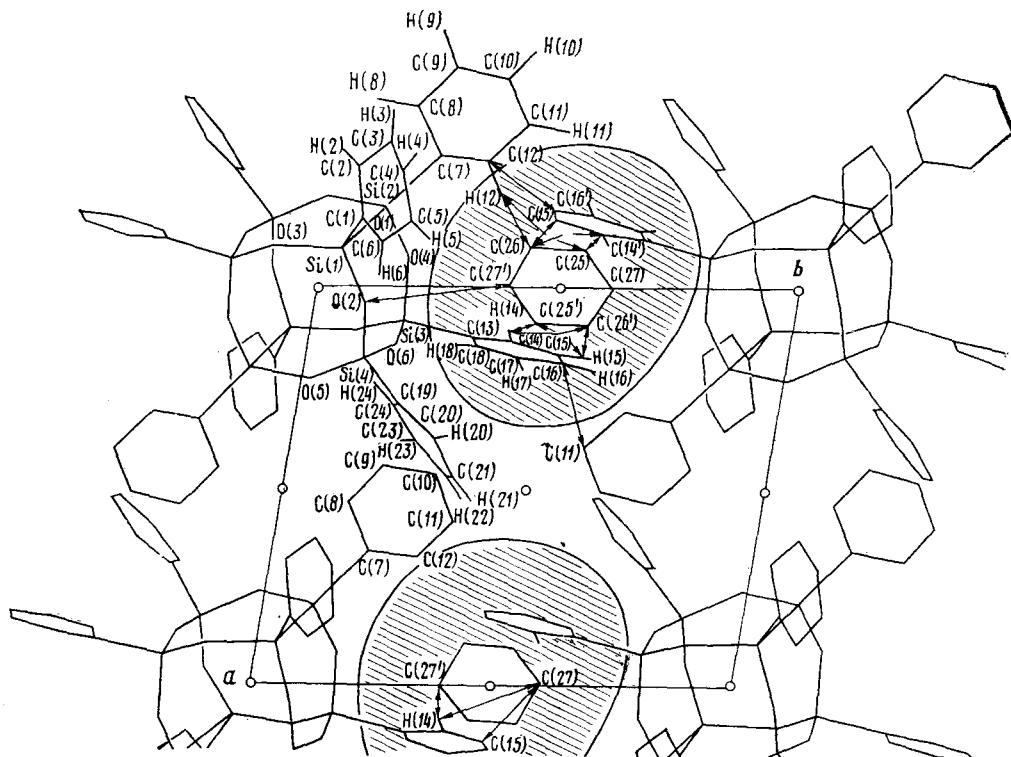


Рис. 20. Проекция [001] структуры (XXI). Стрелками показаны межмолекулярные расстояния между молекулами (XXI) и L . Заштрихованы сечения полостей плоскостью проекции⁶³

малым молекулам растворителей, использованных при синтезе и кристаллизации⁶³.

Высокие значения температурных факторов для атомов, входящих в молекулы L , согласуются с данными, полученными для клатратов. Так, например, в клатратном комплексе $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ атомы молекулы диоксана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ имеют изотропные температурные факторы, равные 23 и 14 \AA^2 ⁷⁸. Объем полости значительно превышает объем молекул⁸⁰ растворителей, использованных в синтезе (XXI) (пиридин 91 Å^3 , σ -дихлорбензол 100 Å^3) **, что приводит к низкому коэффициенту упаковки в полостях ($k \approx 0,63$). Естественно, что при этом межмолекулярные расстояния (XXI) ... L больше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Это и объясняет возможную неупорядоченность расположения молекул растворителя в полостях⁶³. При учете включенных молекул L

* Для определения этой величины использована специальная программа поиска положения и объема полостей в кристалле, составленная Л. М. Борисановой (Химфак МГУ, 1976 г.).

** Объемы молекул рассчитаны по инкрементам атомных групп⁸⁰.

вычисленная и измеренная плотности кристалла (XXI) хорошо совпадают. Если же не принимать во внимание заполнение полостей, то $d_{\text{изм}} = 1,34$ больше $d_{\text{выч}} = 1,29 \text{ г/см}^3$, как и для второй (структурно не изученной) моноклинной модификации⁷⁹.

Молекулы (XVII) также кристаллизуются с образованием пористой упаковки. Вокруг центров симметрии 0, $\frac{1}{2}$, 0 (кристаллы относятся к пространственной группе $P\bar{1}$) имеются полости, заполненные молекулами растворителя — бензола. Как и в случае кристаллов (XXI), объем полости превышает объем молекулы бензола, вследствие чего последняя слегка «разупорядочена», что проявляется в несколько увеличенных значениях изотропных температурных факторов (которые в $\sim 1,5$ раза больше, чем для Ph-заместителей молекулы (XVII))⁵⁰.

Среди всех исследованных кристаллических структур органосилоксанов (их определено около тридцати) пустоты найдены только в кристаллах (XVII) и (XXI), которые отличаются от других органоциклических силиксов жестким кремнекислородным каркасом, а от силоксанов, имеющих такой каркас (например, от метильного производного (XX) — наличием объемистых фенильных заместителей. Эти объемистые заместители, резко увеличивая расстояния между силоксановыми каркасами, уменьшают полярное взаимодействие, свойственное, например, кристаллам окта(силесквиоксанов) с малыми заместителями⁶¹, и также способствуют образованию полостей в кристалле.

Способность некоторых крупных каркасных силоксановых молекул с объемистыми обрамляющими группами упаковываться с образованием полостей приобретает особый интерес, если вспомнить о нашедшей практическое применение специфической газопроницаемости некоторых циклических органосилоксанов^{81–83}. Хотя характер системы полостей в кристаллах (XXI) исключает возможность перемещений из одной полости в другую даже простейших молекул, в принципе можно надеяться, варьируя заместители, получить моно- или бислои (а может быть, и трехмерные структуры), обладающие необходимой проницаемостью.

Многие химические превращения силоксанов происходят с участием промежуточных ионных структур. Поэтому представляют интерес результаты первого рентгеноструктурного исследования ионной силоксановой Na-соли (V)¹³. Силоксановые циклы анионов образуют слои, параллельные плоскости ab . Промежутки между слоями заполнены через один Ph-группами анионов (ван-дер-ваальсовое взаимодействие между слоями), и катионами Na^+ и молекулами H_2O (ионное взаимодействие и водородные связи) (рис. 21). Межслоевые пространства второго типа характеризуются не свойственным обычным молекулярным кристаллам органосилоксанов сильным электростатическим взаимодействием. Координация ионов Na^+ и их расположение относительно заряженных фрагментов аниона в кристалле (V) важны для понимания первых стадий превращений органосилоксанов в гидрофильных щелочных средах.

Химическое взаимодействие молекул, плотно упакованных в кристалле (в том числе, их полимеризация), начали исследовать относительно недавно. Кристаллохимии этих процессов посвящен ряд важных работ, цитированных в обзоре⁸⁴. Необходимое условие для протекания твердофазных топохимических реакций состоит в том, что смещения положений равновесия атомов взаимодействующих молекул должны быть минимальными при достаточно интенсивном колебательном тепловом движении атомов. Таков основной принцип контролируемых решеткой реакций, сформулированный Шмидтом^{85, 86}. Применительно к твердофазной полимеризации этот принцип сформулирован Каргиним и Кабановым⁸⁷.

Производные D_3 циклов — (I), (III) и (IV) — способны полимеризоваться в твердой фазе при комнатной или повышенной температурах при введении инициатора — trimетилсиланолята калия⁸⁸. Рентгеноструктурное исследование соединений (I) — (IV)^{9—12} позволило сделать ряд интересных выводов о возможности и механизме полимеризации производных D_3 в твердой фазе. К сожалению, в отличие, например, от олигомеров формальдегида, для которых молекулярный механизм полимеризации основывается на многочисленных экспериментальных под-

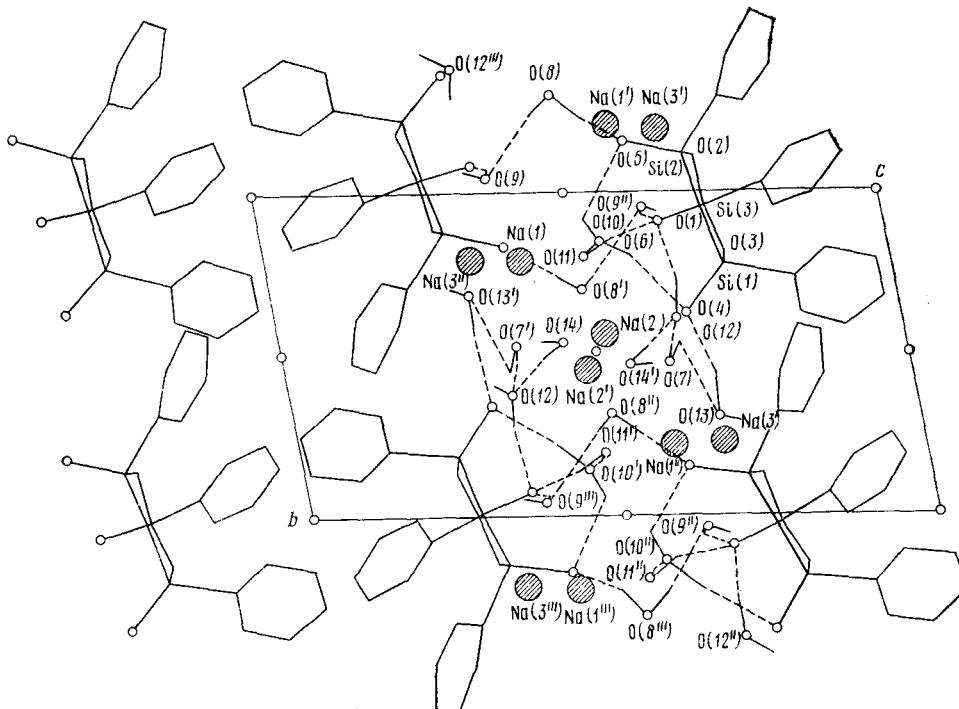


Рис. 21. Прекция упаковки молекул в кристалле V на грань bc . Пунктиром показаны водородные связи $O-H-O$. (И. Л. Дубчак, В. Е. Шкловер, М. М. Левицкий, А. А. Жданов, Ю. Т. Стручков. Ж. структ. химии, 21, в печати)

тверждениях образования ориентированного кристаллического полиоксиметилена^{89—91, 84}, данные о получении упорядоченных полисилоксанов твердофазной полимеризацией пока отсутствуют. Поэтому обсуждение механизма твердофазной полимеризации силоксанов имеет предположительный характер.

В кристалле (IV)¹² отчетливо выделяются слои молекул, силоксановые циклы которых с большой точностью копланарны. Эти слои с межплоскостным расстоянием 9,52 Å параллельны грани (120). Как видно из рис. 22, в слое в свою очередь выделяются цепочки молекул, связанных винтовой осью, которая лежит в плоскости слоя (например, $2_1 [1/2 \ 1/4 \ z]$). Внутри слоев расстояния между атомами кремния и кислорода соседних молекул одной цепочки (4,28 и 4,61 Å) заметно меньше расстояний между цепочками (5,46 и 5,63 Å).

В структуре (III)¹¹ также выделяются слои молекул, параллельные грани (100), но в отличие от структуры (IV) плоскости циклов D_3 не копланарны, а образуют с плоскостью слоя угол 27,5°. Расстояния $Si \dots O$ между циклами молекул в слое равны 5,46—7,54 Å (отчетливо

выраженных цепочек нет), а между циклами молекул соседних слоев $\sim 9 \text{ \AA}$.

В кристалле (I) молекулы расположены неупорядоченно, что указывает аномальное число их в ячейке (пространственная группа $\bar{R}3m$, $Z=1$) и сильное диффузное рассеяние на рентгенограммах⁹. Слои с $z=0$, $1/3$ и $2/3$ оказываются идентичными, но сдвинутыми статистически один относительно другого на векторы $\frac{a}{3}\bar{1}\bar{3}\bar{3}$. В слоях определены

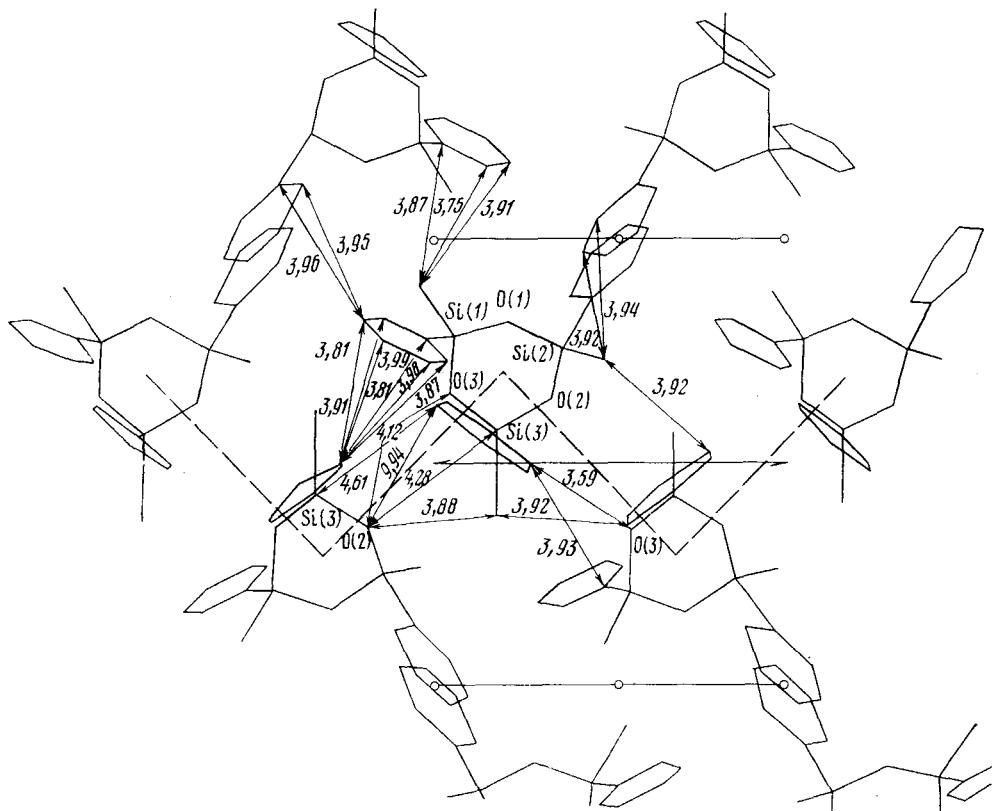


Рис. 22. Расположение молекул в слое структуры (IV). Пунктиром соединены центры циклов D_3 молекул, образующих цепочки. Приведены значения межмолекулярных расстояний¹²

расстояния $\text{Si} \dots \text{O}$ (4,62 Å) между исходным и каждым из шести соседних силоксановых циклов; расстояние между слоями 6,4 Å⁹.

Особенности упаковки молекул соединения (II), не полимеризующегося в твердом состоянии¹⁰, состоят в следующем: 1) все расстояния между атомами силоксановых циклов соседних молекул превышают 7 Å; 2) хотя в структуре (II) имеются более короткие межмолекулярные контакты, чем в структуре (IV), все они осуществляются за счет атомов обрамления — фенильных заместителей (имеется только один короткий контакт С...О, равный 3,38 Å); 3) фенильные группы ориентированы так, что они экранируют силоксановые циклы соседних молекул друг от друга; 4) в кристалле не наблюдается копланарного расположения циклов D_3 соседних молекул, характерного для структуры (IV).

Слоистое расположение циклов D_3 , которые во всех циклотрисилоксанах⁹⁻¹² имеют несколько напряженную плоскую конфигурацию, особенно существенно. Действительно, при слоистом расположении циклов D_3 обрамляющие их заместители располагаются между слоями, не препятствуя взаимодействию силоксановых циклов внутри слоев при полимеризации, что особенно важно при таких объемистых заместителях, как фенильные. Иными словами, слоистое расположение циклов D_3 благоприятно для твердофазной полимеризации органоциклотрисилоксанового мономера. Поэтому, например, соединение (II), кристаллы которого не имеют слоистого строения, не полимеризуется в твердой фазе.

Следовательно, к циклам D_3 не применима описанная в работе⁹² (и предполагавшаяся, в частности, для (I)) схема полимеризации циклических мономеров, согласно которой в кристалле мономера молекулы располагаются стопками и полимеризация при раскрытии циклов протекает с образованием вытянутых спиралей кристаллического полимера.

Оценить возможность полимеризации циклического мономера в данном кристаллографическом направлении иногда удается путем сопоставления расстояния между соседними в этом направлении циклами и длины звена полимера топохимически образующегося при раскрытии циклов. Если исходить из того, что из-за неизбежного при раскрытии цикла D_3 увеличения* углов SiOSi от 132 до $\sim 160^\circ$ возникающая полисилоксановая цепь приобретает плоскую конформацию, то звено этой цепи, образующееся из одного цикла, будет иметь длину от $\sim 5,2$ Å (конформация *транс,цис,цис,транс-* или *цис,транс,транс,цис-*) до $\sim 8,3$ Å (конформация *транс,транс,цис,транс-* или *транс,транс,транс,транс-*) (рис. 23). Указанным пределам отвечают следующие расстояния между центрами силоксановых циклов: а) в структуре (IV)¹² — между соседними по цепи молекулами ($\sim 6,9$ Å), а также между молекулами соседних цепей одного слоя, связанными центрами симметрии $0,0,0$ ($\sim 8,1$ Å); б) в структуре (III)¹¹ — между молекулами одного слоя, связанными трансляциями *b* и *c* ($\sim 8,6$ и $\sim 8,5$ Å)**; в) в структуре (I) — между соседними в слое молекулами ($\sim 7,6$ Å) и между молекулами соседних слоев ($\sim 6,4$ Å)***. Валентные углы OSiO в моно- и полиорганосилоксанах приблизительно постоянны и отличаются от тетраэдрического ($109,5^\circ$) не более чем на $2-3^\circ$.

Для твердофазной полимеризации (IV) можно предложить следующую схему. Основное условие топохимической полимеризации (приблизительное сохранение большинством атомов своих положений в процессе полимеризации⁸⁴) приводит к требованиям максимального сходства конформации образующейся полимерной цепи с конформацией силоксановых циклов мономера. Из рис. 24 видно, что этому требованию удовлетворяет *цис,цис,транс,транс,цис,транс*-конформация мономерного звена полимерной цепи, построенной путем изменений валентных углов SiOSi при постоянстве углов OSiO . Следует подчеркнуть, что эта полимерная цепь образуется путем размыкания циклов по связям $\text{Si}(3)-\text{O}(2)$, которым в кристалле (IV) отвечает кратчайшее ($4,28$ Å) межмолекулярное расстояние $\text{Si}(3)\dots\text{O}(2)$ из всех расстояний $\text{Si}\dots\text{O}$ в

* Поскольку углы SiOSi в циклах D_3 ($\sim 130^\circ$) значительно меньше, чем в силоксанах с большим числом звеньев, где эти углы меняются в пределах $140-160^\circ$, то полимеризация с раскрытием цикла должна сопровождаться увеличением углов.

** Отличие от верхней границы на $\sim 0,3$ Å несущественно и «преодолимо» за счет теплового движения атомов при обычной температуре⁸⁰.

*** Отсутствие в кристалле (I) преимущественных направлений (в цепи, в слое) согласуется с образованием аморфного полимера при его твердофазной полимеризации⁸⁸.

цепочке молекул. Таким образом, предлагаемая схема образования полимерной цепи удовлетворяет и условию топохимической полимеризации, и условию наибольшей пространственной близости химически взаимодействующих атомов.

Согласно изложенной схеме твердофазной полимеризации (IV), следует ожидать значительного сжатия кристалла в направлении полимерной цепи. Действительно, расстояние между центрами силоксановых

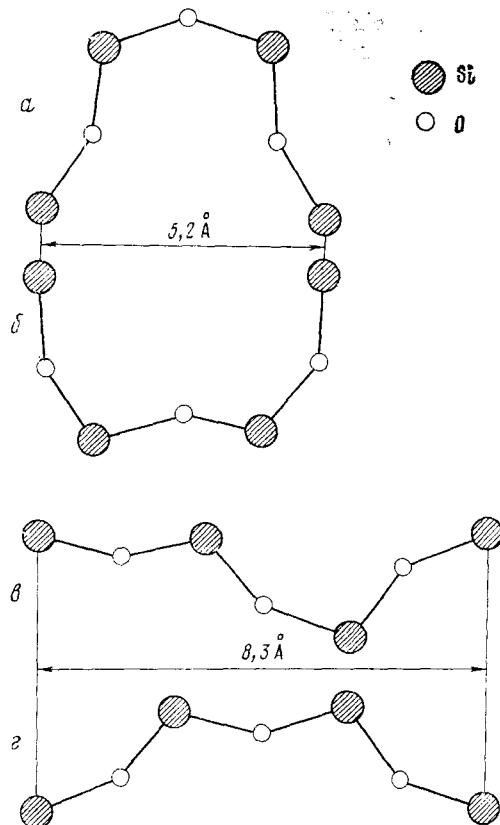


Рис. 23. Некоторые из возможных конформаций плоского мономерного звена полисилоксановой цепи: *а* — транс-, цис-, цис-, транс- и *б* — цис-, транс-, транс-, цис- (наиболее «короткие» звенья); *в* — транс-, транс-, цис-, транс- и *г* — транс-, транс-, транс-, транс- (наиболее «длинные» звенья).^{11, 12}

циклов соседних по цепочке мономерных молекул равно 6,9 Å, а длина звена возникающей полимерной цепи (или, что то же, расстояние между центрами тяжести троек атомов Si из одного бывшего цикла) составляет $\sim 5,9$ Å^{11, 12}.

Таким образом, анализ упаковки показывает, что расстояния между центрами соседних силоксановых циклов в слоях структур (I), (III) и (IV), по-видимому, допускают протекание химического взаимодействия циклов с образованием полимерных цепей. Структура (IV) более благоприятна для распространения полимеризации в цепях молекул, что может привести (при соблюдении топохимического механизма) к образованию ориентированного полимера. В кристалле (III) скорее всего

будет происходить полимеризация в слоях, а направление роста цепи в пределах слоя может меняться, приводя к образованию различных макроциклов D_n . В отличие от кристалла (IV), полимеризация в слоях структур (I) и (III) потребует значительной пространственной перестройки в кристаллах этих мономеров.

В отношении возможного механизма инициирования полимеризации логично предположение^{11, 12}, что в случае кристаллов (I), (III) и (IV)

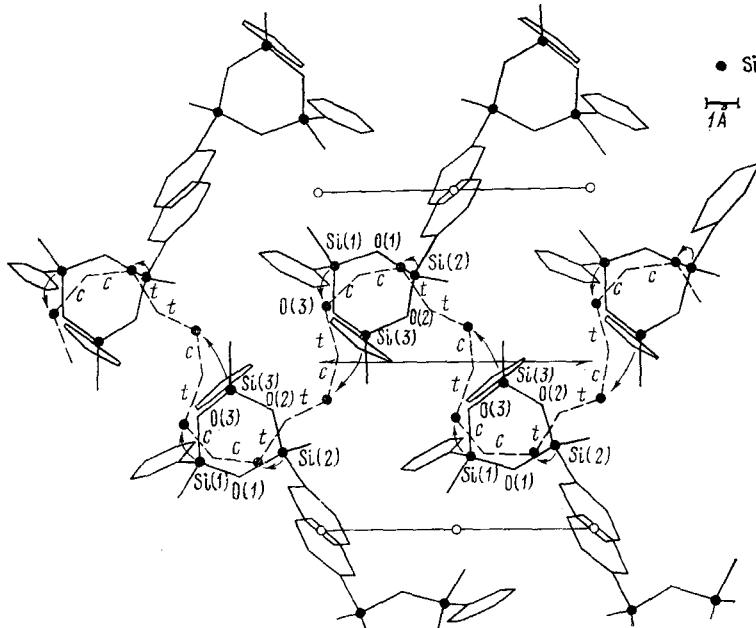


Рис. 24. Слой структуры (IV). Пунктиром показана плоская полисилоксанская цепь, которая может образоваться при раскрытии циклов по связям $\text{Si}(3)-\text{O}(2)$ и замыкании межмолекулярных связей $\text{Si}(3')-\text{O}(2')$ в местах наиболее коротких межмолекулярных контактов $\text{Si} \dots \text{O}$ (стрелки указывают смещение атомов при полимеризации). Буквами с и t помечены звенья полимерной цепи с *цикло*- и *транс*-конформациями соответственно. Образующаяся полимерная цепь имеет *цикло*, *цикло*, *транс*, *транс*, *цикло*, *транс*-конформацию элементарного звена^{11, 12}

нанесение инициатора на грани кристаллов, параллельные плоскостям слоев силоксановых циклов, т. е. на грань (001) для (I), (100) для (III) и (1 $\bar{2}$ 0) для (IV), должно приводить к быстрой двумерной полимеризации в плоскостях указанных слоев, не затрагивающей глубинных частей кристалла. Нанесение же инициатора на грани, перпендикулярные плоскостям слоев, приведет к развитию полимеризации во всех плотно упакованных слоях молекул, т. е. к распространению полимеризации на весь объем кристалла*.

В кристалле (XXVII) циклы D_2T в цепях молекул, связанных центрами симметрии 0,1/2, 1/2, существенно сближены (рис. 25). Межмолекулярные расстояния $\text{Si}(4) \dots \text{O}(3')$ и $\text{Si}(4') \dots \text{O}(3)$ между этими молекулами, равные 4,12 Å, значительно меньше всех остальных межмоле-

* Аналогичный механизм инициирования предложен и подтвержден данными поларизационной и электронной микроскопии, а также измерениями ИК-дихроизма для полимеризации в твердой фазе *n*-ацетамидостирола и *n*-бензамидостирола, кристаллы которых также имеют слоистое строение⁹³.

кулярных расстояний $Si \dots O$, минимальное из которых составляет 5,46 Å. Слои располагаются в плоскостях (011). Расстояния $Si \dots O$ между циклами D_2T разных слоев превосходят 7 Å^{74, 94}. Возникает вопрос, не вызвана ли локализация деформаций циклов D_2T в структуре (XXVII) и относительное ослабление связей $Si(4) — O(3)$ наблюдаемым сближением именно этих частей соседних молекул в кристалле. Такое сближение обусловлено, по-видимому, электростатическим взаимодействием антипараллельных диполей $Si(4) — O(3)$ и $Si(4') — O(3')$.

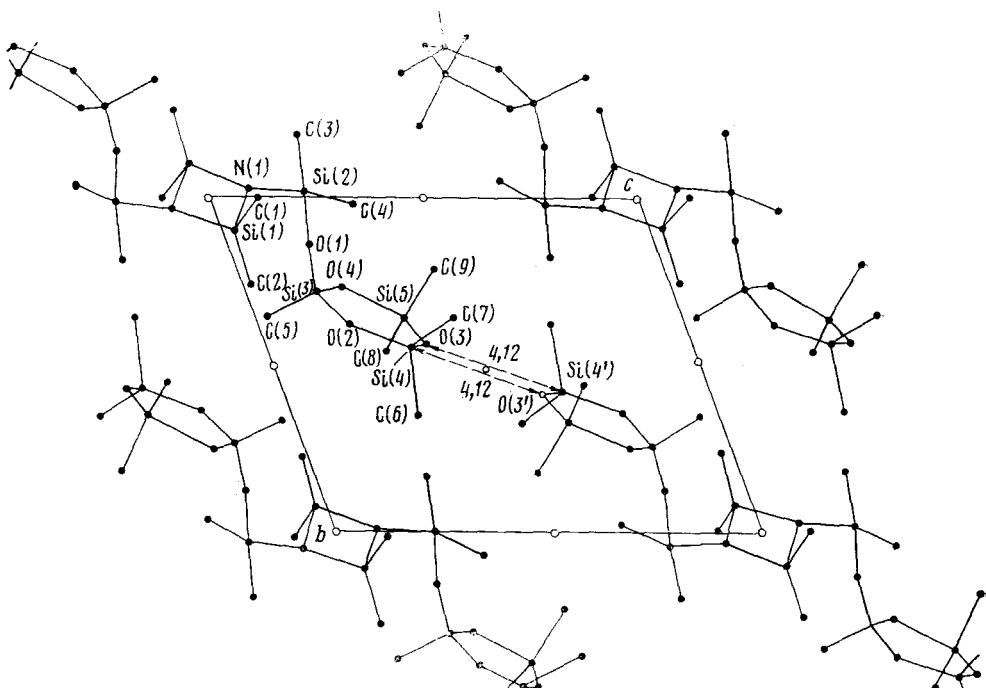


Рис. 25. Проекция (100) структуры (XXVII)⁹⁴

И далее, следует выяснить, не скажется ли такое специфическое взаимодействие молекул в кристалле на механизме полимеризации.

Если для (XXVII) возможна твердофазная полимеризация, то указанное межмолекулярное взаимодействие может повести процесс по схеме, когда образующийся полимер представляет циклонейную структуру из чередующихся дисилазановых и D_2T_2 -циклов, связанных трехзвенными силазаоксановыми мостиками, причем полимерная цепь вытянута вдоль направления [011] кристалла мономера (см. рис. 25)⁹⁴.

Из особенностей строения кристалла и молекул (XXVII) следует, что, если локальная атака нуклеофильной частицы (при вещественном инициировании твердофазной полимеризации) идет по связям $Si — O$ звеньев D циклической части молекулы, расположенной на поверхности кристалла, приводя к разрыву силоксанового цикла и передаче активного центра на атом кислорода, то разрыв связи $Si — O$ соседней молекулы (связанной с исходной центром симметрии 0,1/2,1/2) должен быть облегчен. Однако дальнейшая передача активного центра на другой конец молекулы невозможна из-за ее большой длины, а все остальные расстояния между циклами в кристалле слишком велики для топохимического взаимодействия. Другие «химические» межмолекулярные взаимо-

действия, помимо указанного взаимодействия *D*-звеньев, возможны только в дефектах кристаллической решетки.

Действительно⁷⁴, при проведении полимеризации в твердой фазе в присутствии аммонийного катализатора оказалось, что реакция проходит на 6—7% с образованием нерастворимого продукта, но более 90% исходного соединения остается без изменения. В бензольном растворе при той же температуре ($\sim 50^\circ\text{C}$) полимеризация завершается образованием полимера преимущественно сетчатой структуры с выходом гель-

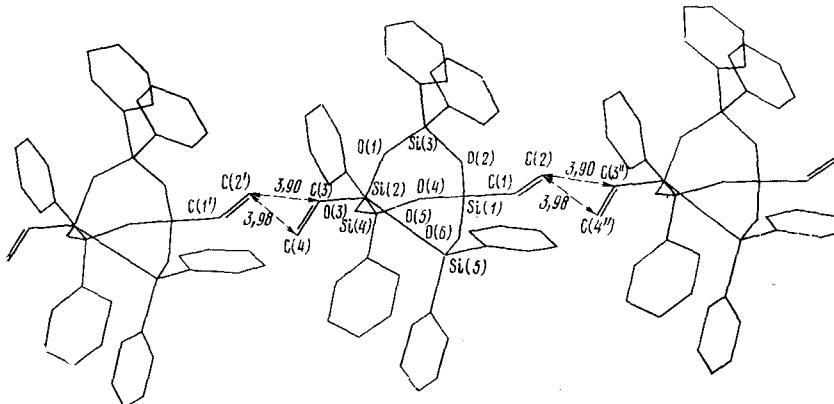


Рис. 26. Схема цепи молекул в кристалле (XXIV). Указаны контакты C...C между винильными группами соседних молекул

фракции (62%). Аналогично протекает полимеризация в расплаве при более высоких температурах*.

В кристалле (XXIV) выделяются бесконечные цепи молекул, касающихся своими винильными отростками на расстояниях C...C, равных ~ 4 Å (рис. 26)⁷⁰. При таких расстояниях возможно взаимодействие молекул в кристалле по топохимическому механизму⁸⁴. Поэтому было предположено⁷⁰, что (XXIV) может полимеризоваться в кристалле по винильным группам с образованием полимера типа «бусы». В настоящее время ведутся исследования по экспериментальному подтверждению данного кристаллохимического вывода.

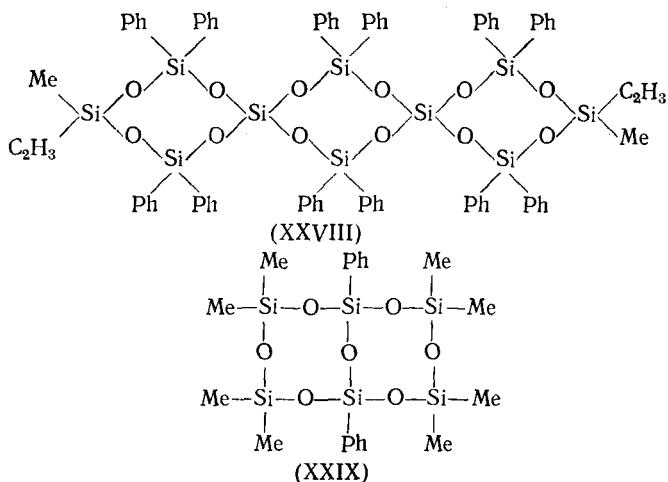
VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не столько из количества опубликованных работ по кристаллической структуре органоциклических силикоксанов (хотя и оно достаточно убедительно), сколько из характера поставленных перед этими работами задач и нетривиальности некоторых из полученных выводов можно заключить, что рентгеноструктурное (как и вообще физико-химическое) исследование указанного класса соединений продолжается интенсивными темпами. Хотя в данной области трудно ожидать синтеза новых оригинальных мономеров, а синтетические работы ведутся в основном в направлении совершенствования и модификации уже известных структур, отмеченный рост числа структурных исследований органоциклических силикоксанов безусловно оправдан, поскольку он не только способствует дальнейшему успешному развитию этой области высокомолекулярной элементоорганической химии, но и приводит к накоплению ценного фактического и методического материала, необходимого для анализа новых или малоизученных классов элементоорганических мономеров.

* В настоящее время изучается возможность радиационной твердофазной полимеризации (XXVII), при которой снимаются трудности с передачей активных центров — при облучении они генерируются во всем объеме кристалла.

* * *

Во время подготовки данного обзора к публикации появились литературные данные о строении спироциклического силоксана (XXVIII)⁹⁵, бициклического силоксана (XXIX)⁹⁶, а также тетрагональной модификации (XXX)⁹⁷ окта(фенилсилесквиоксана) $(\text{PhSiO}_{1.5})_8$. Форма тетрасилоксановых циклов молекул (XXVIII) и (XXIX) описана методом Кремера — Попла⁹⁸ и обозначена по Хендриксону⁹⁹.



В центросимметричной молекуле (XXVIII) наружные циклы D_3Q образуют с плоскостью внутреннего цикла D_2Q_2 двугранные углы $83,2^\circ$. Внутренний цикл имеет форму, близкую к LC , наружные — промежуточную между B и BB . Как и в других спироцикlosилоксанах (см. стр. 530) среднее расстояние $\text{Si}—\text{O}$ при спиро-атомах кремния (Q -звенья), равное $1,598(8)$ Å, несколько меньше остальных расстояний $\text{Si}—\text{O}$ (D -звенья; $1,62(1)$ Å). Концевые C_2H_3 -группы, *транс*-расположенные относительно кремнийкислородного трицикла, неупорядочены⁹⁵.

Циклы D_2T_2 , из которых построена молекула (XXIX), имеют форму, близкую к BB , и образуют двугранный угол $125,9^\circ$. В этой молекуле длины связей $\text{Si}—\text{O}$ при D - и T -звеньях различаются мало (в среднем они равны соответственно $1,630(8)$ и $1,62(1)$ Å)⁹⁶.

Молекулы $(\text{PhSiO}_{1.5})_8$ в кристалле (XXX) расположены на осях четвертого порядка (в (XXI) — в центрах симметрии). Средние расстояния $\text{Si}—\text{O}$ ($1,613$ Å), $\text{Si}—\text{C}$ ($1,833$ Å), а также валентный угол $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ ($148,5^\circ$) близки к найденным в кристалле триклинической модификации (XXI). Как и в (XXI), в кристалле (XXX) найдены неупорядоченные молекулы растворителя (ацетона), не покидающие кристалл на воздухе, несмотря на отсутствие специфического межмолекулярного взаимодействия. Упаковка молекул в кристалле (XXX) довольно свободная, кратчайшее межмолекулярное расстояние $\text{C}... \text{C}$ $3,752$ Å⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. А. Жданов, Успехи химии, 44, 468 (1975).
2. Г. Олкок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», М., 1976.
3. Г. Олкок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе. «Мир», М., 1970.
4. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
5. H. R. Allcock, Angew. Chem., 89, 153 (1977).

6. *I. Dubois, G. Herzberg, R. D. Verma*, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2496 (1964).
7. *К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Н. М. Каташук, Т. В. Снегирева, Б. И. Дьяченко*, Высокомол. соед., **18A**, 1270 (1976).
8. *G. Garzo, J. Tamas* и др. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **69**, 273 (1971).
9. *G. Peyronel*, *Struct. Rept.*, **18**, 682 (1954).
10. *Н. Г. Бокий, Г. Н. Захарова, Ю. Т. Стручков*, Ж. структ. химии, **13** (291) (1972).
11. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов*, Там же, **15**, 841 (1974).
12. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов*, Там же, **15**, 96 (1974).
13. *И. П. Дубчак, В. Е. Шкловер, М. М. Левицкий, А. А. Жданов, Ю. Т. Стручков*, Тезисы докл. II Всес. совещ. по органической кристаллохимии, Звенигород, 1978, стр. 79.
14. *К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, В. С. Свистунов, Б. Д. Лаврухин*, ДАН СССР, **138**, 345 (1969).
15. *H. Steinfink, B. Post, J. Fankuchen*, *Acta Cryst.*, **8**, 420 (1955).
16. *В. Е. Шкловер, А. Е. Калинин, А. И. Гусев, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, И. М. Петрова*, Ж. структ. химии, **14**, 692 (1973).
17. *D. Carlstrom, G. Falkenberg*, *Acta Chem. Scand.*, **27B**, 1203 (1973).
18. *M. Soderholm, D. Carlstrom*, Там же, **31B**, 193 (1977).
19. *А. И. Гусев, Д. Ю. Нестеров, Н. В. Алексеев, В. В. Зверев, М. Б. Лотарев, Д. В. Назарова, Н. Е. Родзевич, М. В. Соболевский*, Тезисы докл. I Всес. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1977, стр. 56.
20. *Д. Ю. Нестеров, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, М. Б. Лотарев*, Ж. структ. химии, (в печати).
21. *А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1168.
22. *Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков*, Ж. структ. химии, **9**, 722 (1968).
23. *Д. А. Бочар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн*, Успехи химии, **45**, 1316 (1976).
24. *M. O'Keeffe, B. G. Hyde*, *Acta Cryst.*, **B32**, 2923 (1976).
25. *C. Glidewell*, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **7**, 69 (1973).
26. *C. Glidewell, D. C. Liles*, *Acta Cryst.*, **B34**, 124 (1978).
27. *C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta*, **12**, 219 (1975).
28. *M. O'Keeffe*, *Acta Cryst.*, **B34**, 27 (1978).
29. *М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко*, Ж. структ. химии, **14**, 173 (1973).
30. *C. G. Pitt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 49 (1970).
31. *D. C. Craig, N. L. Paddock*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4118.
32. *А. Н. Лазарев*, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», Л., 1968.
33. *H. Oberhammer, W. Zeil, G. Fail, G. Fagarasi*, *J. Mol. Struct.*, **18**, 309 (1973).
34. *G. S. Smith, L. E. Alexander*, *Acta Cryst.*, **16**, 1015 (1963).
35. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Жданова*, Ж. структ. химии, **15**, 850 (1974).
36. *В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Б. И. Астапов, К. А. Андрианов*, Там же, **20**, 102 (1979).
37. *Г. Бокий*, Кристаллохимия, «Наука», М., 1971.
38. *K. J. Olson*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **21**, 12 (1972).
39. *D. R. Bennett, S. J. Gorzinski, J. E. LeBeau*, Там же, **21**, 55 (1972).
40. *D. R. Bennett, B. Aberg*, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **36**, Suppl. III (1975).
41. *А. Ф. Скрышевский, В. П. Клочков, Ю. В. Пасечник*, Ж. структ. химии, **2**, 140 (1960).
42. *H. Oberhammer, W. Zeil, G. Fogarasi*, *J. Molec. Struct.*, **18**, 309 (1973).
43. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк*, Ж. структ. химии, **15**, 857 (1974).
44. *Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев, А. П. Титов*, Кристаллография, **17**, 857 (1972).
45. *Е. М. Шусторович*, Ж. структ. химии, **4**, 773 (1963).
46. *К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк*, Высокомол. соед., **16A**, 1435 (1974).
47. *L. W. Roth, D. Harker*, *Acta Cryst.*, **1**, 34 (1948).
48. *В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк*, Ж. структ. химии, **19**, 116 (1978).
49. *В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Г. В. Соломатин, А. Б. Зачернюк, К. А. Андрианов*, Там же, **20**, 315 (1979).
50. *В. Е. Шкловер, Г. В. Соломатин, А. Б. Зачернюк, Ю. Т. Стручков*, Тезисы докл. II Всес. совещ. по органической кристаллохимии, Звенигород, 1978, стр. 78.
51. *М. Г. Воронков, В. П. Милешевич, Ю. А. Южелевский*, Силоксановая связь, «Наука», Новосибирск, 1976.
52. *К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин*, ДАН СССР, **207**, 593 (1972).
53. *J. F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964).
54. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.

55. *T. M. Бирштейн*, Высокомол. соед., *16A*, 54 (1974).
56. *J. F. Brown*, J. Am. Chem. Soc., *87*, 4317 (1965).
57. *К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенцева, В. А. Мягков, В. А. Авилов*, ДАН СССР, *166*, 855 (1966).
58. *A. Katchmann*, Пат. США 3162614 (1964); РЖХим., *1967*, 1C738.
59. *В. Е. Шкловер, А. Н. Чехлов, Ю. Т. Стручков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов*, ДАН СССР, *234*, 614 (1977).
60. *В. Е. Шкловер, А. Н. Чехлов, Ю. Т. Стручков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов*, Ж. структ. химии, *19*, 1091 (1978).
61. *K. Larsson*, Ark. Kemi, *16*, 215 (1960).
62. *K. Larsson*, Там же, *16*, 203 (1960).
63. *В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов*, Ж. структ. химии, *19*, 1107 (1978).
64. *И. А. Байдина, Н. В. Подберезская, Т. Н. Мартынова, С. В. Борисов, А. Н. Канев, Ю. В. Басихин*, Тез. докл. I Всес. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1977, стр. 239.
65. *В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, И. Ю. Клементьев, В. С. Тихонов, К. А. Андрианов*, Ж. структ. химии, *20*, 308 (1979).
66. *Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, В. Н. Никитин*, Высокомол. соед., *18A*, 1203 (1976).
67. *А. Н. Горюнов, Т. М. Бирштейн*, Там же, *18A*, 2466 (1976).
68. *К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова*, Изв. АН СССР, сер. хим., *1972*, 2046.
69. *К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Н. В. Чижова*, Там же, *1975*, 2554.
70. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Н. А. Дмитричева* Ж. структ. химии, *15*, 864 (1974).
71. *G. Menzel, J. Kiss*, Acta Cryst., *B31*, 1214 (1975).
72. *К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Н. А. Дмитричева, В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков*, ДАН СССР, *220*, 1321 (1975).
73. *G. Menzel*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *92*, 9 (1977).
74. *В. Е. Шкловер, П. Адъясурен, Ю. Т. Стручков, Е. А. Жданова, В. С. Свищунов, Г. В. Котрелев, К. А. Андрианов*, ДАН СССР, *241*, 377 (1978).
75. *B. J. Wheatley*, J. Chem. Soc., *1962*, 1721.
76. *F. E. Cole*, Acta Cryst., *B26*, 622 (1970).
77. *Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий*, Ж. структ. химии, *15*, 118 (1974).
78. *E. Kendy, D. Ulku*, Z. Kristallogr., *144*, 91 (1976).
79. *K. Larsson*, Ark. Kemi, *16*, 209 (1960).
80. *А. И. Китайгородский*, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971.
81. *А. В. Никифоров, А. Д. Соболевская, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Б. А. Киселев*, Высокомол. соед., *17B*, 238 (1975).
82. *В. П. Будтов, В. П. Воробьев, П. И. Сожин*, Там же, *11A*, 2586 (1974).
83. *J. Marchaud*, Rev. Gener. Cauchoucs Plast., *50*, 929 (1973).
84. *В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков*, Успехи химии, *46*, 1368 (1977).
85. *M. I. Cohen, G. M. J. Schmidt*, J. Chem. Soc., *1964*, 1996.
86. *G. M. J. Schmidt*, Reactivity of the Photoexcited Molecule, Intersci. Publ., London, 1967, p. 227.
87. *В. А. Каргин, В. А. Кабанов*, ЖВХО им. Менделеева, *9*, 602 (1964).
88. *К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Б. Г. Завин, А. Г. Кузнецов, С. А. Голубцов, В. И. Иванов*, Высокомол. соед., *9B*, 637 (1969).
89. *Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Nayashi, M. Nishi, S. Okamura*, J. Makromol. Sci.-Phys., *B2*, 567 (1968).
90. *Y. Chatani, K. Kitahama, H. Tadokoro, T. Yamadauchi, Y. Miyake*, Там же, *B4*, 61 (1970).
91. *Y. Chatani, T. Ohno, T. Yamadauchi, Y. Miyake*, J. Polym. Sci., *A-2*, *11*, 369 (1973).
92. *G. Wegner, A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer*, Ber. Buns. Phys. Chem., *74*, 909 (1970).
93. *S. Z. Jakabhaazy, H. Morawetz, N. Morosoff*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., *4*, 805 (1964).
94. *В. Е. Шкловер, П. Адъясурен, Ю. Т. Стручков, Е. А. Жданова, В. С. Свищунов, Г. В. Котрелев, К. А. Андрианов*, Ж. структ. химии, (в печати).
95. *А. А. Жданов, Е. В. Хынку, Н. А. Курашева, В. Е. Шкловер*, ДАН СССР, (в печати).
96. *V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, N. N. Makarova, A. A. Zhdanov*, Cryst. Struct. Commun., (в печати).
97. *M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik*, Acta Cryst., *B35*, 2258 (1979).
98. *D. Cremer, J. A. Pople*, J. Am. Chem. Soc., *97*, 1354 (1975).
99. *J. B. Hendrickson*, Там же, *89*, 7047 (1967).