

УДК 547.441

СИЛОКСАНОВАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Рассмотрены основные особенности строения силоксановой связи и обобщены результаты исследований структуры и свойств кислородсодержащих соединений кремния физическими методами.

Библиография — 405 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	715
II. Структурные и физические особенности силоксановой связи	716
III. Спектральные характеристики силоксановой связи	724
IV. Физические свойства и молекулярная структура полисилоксанов	731

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные органические и неорганические соединения кремния получили в настоящее время широчайшее и разнообразнейшее практическое применение. Ценные свойства этих соединений, основой макроструктуры которых являются чередующиеся атомы кремния и кислорода, прежде всего обусловлены природой силоксановой связи —Si—O^* во

всех соединениях Si^{IV} . Эта связь образуется за счет σ -связывания гибридных s и p -электронов Si-атома с p -электронами кислорода; при этом существует дополнительная возможность π -взаимодействия неподеленных p -электронов атома кислорода с $3d$ -орбиталями кремния, полувыведенного название $p_\pi\text{—}d_\pi$ или $(p\rightarrow d)_\pi$ -сопряжения.

Образованные s - и p -электронами четыре тетраэдрических σ -связи Si-атома придают ему сходство с ближайшим соседом по периодической системе — углеродом. Однако возможность $(p\rightarrow d)_\pi$ -связывания вносит резкие различия в структуру и свойства соответствующих соединений кремния и углерода. Кремний — элемент третьего периода, имеющий свободные $3d$ -орбитали квантового уровня M и потому способный функционировать как акцептор электронов при образовании донорно-акцепторной $d_\pi\text{—}p_\pi$ -связи. Однако более чем столетние исследования кремнийорганических соединений показали, что при обычных температурах кратные $p_\pi\text{—}p_\pi$ -связи кремния не образуются.

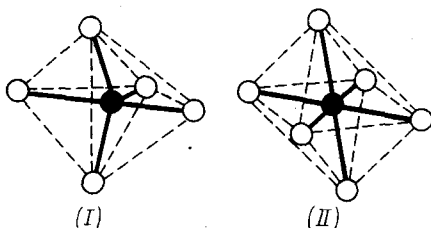
Поскольку, в отличие от p -орбиталей, не все $3d$ -орбитали имеют одинаковую форму и относительную ориентацию в пространстве, в Si-атоме, по-видимому, по геометрическим причинам, никогда не используется для связывания с атомами других элементов более двух d -орбиталей²⁻⁴.

* Термин «силоксановая связь» введен в номенклатуру кремнийорганических соединений Штоком¹ в 1917 г. для обозначения связи между атомами кремния и кислорода. Эта связь содержится во всех соединениях кремния типа >Si—O—R , где R=

=Si—H — углеводородный радикал, ацил, металл и т. д.

Вследствие этого максимальное координационное число кремния равно шести⁴. В гексакоординационных комплексах Si-атом имеет $3sp^3d^2$ -гибридизованные орбитали, а в пентакоординационных — $3sp^3d$.

Угловые функции d -орбиталей позволяют кремнию образовывать с другими элементами разнообразные σ - и π -связи. Однако, по данным квантовохимических расчетов, в свободных атомах третьего периода d -орбитали слишком диффузны для образования σ -связей. Образование таких связей возможно лишь при наличии в молекуле у кремния электроотрицательных заместителей, которые увеличивают его эффективный положительный заряд. В этом случае $3d$ -орбитали сжимаются и становятся соизмеримыми с $3s$ - и $3p$ -орбиталями²⁻⁴. Из пяти d -орбиталей для образования σ -связей могут использоваться только d_{z^2} и $3d_{x^2-y^2}$. Гибридизация их с $3s$ и $3p$ -орбиталями может приводить к неслышим структурам. Бипирамидальная форма (I), характерная для комплексных соединений пятиковалентного кремния, стабилизируется гибридизацией s и p -орбиталей с d_{z^2} -орбиталью⁵. Для координационных соединений шестиковалентного кремния характерна октаэдрическая структура (II)^{5, 6}.



В $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывании участвуют d_{π} -орбитали ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$). В отличие от $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связи, этот тип кратной связи не препятствует свободному вращению вокруг σ -связи. Следствием этого является относительно большая свобода вращения вокруг силоксановой связи.

Ниже рассматриваются многочисленные физические доказательства существования $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -взаимодействия между атомами кремния и кислорода, связанными силоксановой связью. Разнообразные реакции расщепления связи Si—O, в той или иной степени связанные с ее $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -характером, представляют самостоятельный интерес и здесь не рассматриваются.

II. СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИЛОКСАНОВОЙ СВЯЗИ

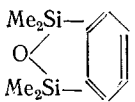
1. Межатомные расстояния и валентные углы

Значения длин связей Si—O и валентных углов SiOR в органических силоксанах приведены в табл. 1.

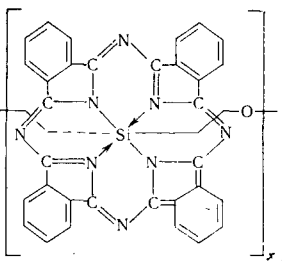
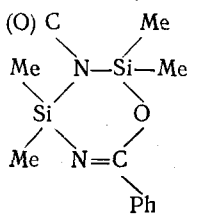
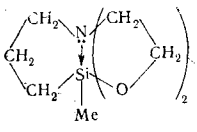

По данным табл. 1 длина связи Si—O в подавляющем большинстве органических соединений кремния равна $1,64 \pm 0,03$ Å. Эта величина значительно меньше, чем длина связи Si—O (1,83 Å), рассчитанная по правилу аддитивности атомных радиусов (атомный радиус кремния 1,17 Å, кислорода — 0,66 Å)⁵⁶.

В димерной молекуле триметилсилоксидибромалюминия (соед. 41 в табл. 1), в триметилсилилперенате (соед. 42) и в силиконатах тетраалкиламмония (соед. 38) и пиридония (соед. 39) связь Si—O длиннее, чем в большинстве кремнийорганических производных (1,7—1,8 Å), тогда как в гексафтордисилоксане (соед. 5) и в тетраметилстибонийтетракис-

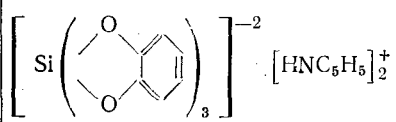
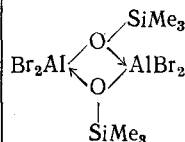
ТАБЛИЦА 1

№№ п/п	Формула	Длина связи Si—O, Å	Угол SiOR, градусы	Метод опреде- ления*	Ссылки на ли- терату- ру
1	2	3	4	5	6
1	(H ₃ Si) ₂ O	1,633±0,001 1,634±0,002 — —	144±1 144,1±0,8 ~180 135—155 <180	— э сп сп сп	7 8 9 10 11
2	(D ₃ Si) ₂ O	—	~180	сп	9
3	(Me ₃ Si) ₂ O	— — 1,65—1,66 1,63±0,03 1,63±0,05 —	140 137±7 130 130±10 130±10 148	сп сп р э э с	12 13 14 15 16 17
4	(Cl ₃ Si) ₂ O	1,64±0,03 —	— 160—170	э с	15, 16 18
5	(F ₃ Si) ₂ O	1,58±0,03	155,7	э	19
6	Si (OSiMe ₃) ₄	1,63	140±5	э	16, 20
7	R (R ₂ SiO) ₄ SiR ₃ (R = Me, Et)	1,65—1,66	130	р	14
8	H (Me ₂ SiO) _n OH (n ≥ 1000)	1,64	130	р	21
9	Резина на основе полидиметилсилоксаново- го каучука	—	140±10	р	22
10	(Me ₂ SiO) ₃	1,66±0,04	125±5	э	23, 24
11	O (Me ₂ SiO) ₂ Si (OSiMe ₂) ₂ O	1,64±0,03	130±5	р	25
12	(Et ₂ SiO) ₃	1,65	125	р	14
13	Me ₂ SiCH ₂ Si(RR')CH ₂ SiMe ₂ —O— (R', R' = Me, Et, Ph)	—	125	сп	26
14	Me ₂ Si(CH ₂) ₂ Si(Me)R —O— (R = Me, Pr, Bu, Ph)	—	120	сп	26
15	Me ₂ SiCH ₂ —N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \\ \text{CH}_2\text{SiMe}_2 \end{cases}$ —O— (X = NH ₂ , NHCH ₂ CH ₂ NH ₂ , OH)	—	110—115	сп	27
16	Me ₂ Si—  Me ₂ Si—	—	105	сп	26
17	Me(Ph)SiCHCHSi(Ph)Me R Ph (R = H, Ph)	—	105	сп	26
18	(Me ₂ SiO) ₄	1,66 1,65 1,63	140 142,5 140±5	р э э	14 20 28
19	(Et ₂ SiO) ₄	1,66	140	р	14
20	(Me ₂ SiO) ₅	1,66	145	р	14
21	(Me ₂ SiO) ₈	—	—	р	29

(Продолжение табл. 1)

№№ пп	Формула	Длина связи Si—O, Å	Угол SiOR, градусы	Метод опреде- ления *	Ссылки на ли- терагу- ру
1	2	3	4	5	6
22	$\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_8$	$1,63 \pm 0,04$	136 ± 2	р	30
23	$(\text{Me}_8\text{Si}_4\text{O}_3)_2$	1,65	148, 133	р	31
24	$(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{O})_2$	1,61	143, 2	р	32
25	$(\text{MeSiO}_{1,5})_8$	1,61	145	р	33
26		1,66	—	р	34
		—	150	р	35
		—	180	р	36
27	$\text{Si}(\text{OMe})_4$	1,65	—	э	37
		$1,64 \pm 0,03$	113 ± 2	э	15, 16
28	MeOSiH_3	$1,64 \pm 0,003$	$120,6 \pm 0,9$	э	38
29	PhOSiH_3	$1,648 \pm 0,007$	121 ± 1	э	39
30	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	1,63	—	р	40
31	$\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	$1,63 \pm 0,02$	—	р	41—43
32	Me_3SiOM ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	$1,60—1,61$	123 ± 2	р	44
33		1,670	—	р	45
		1,663	—	р	46
		1,669	—	р	46
34					
35	$\text{PhSi}(\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{N}$	1,635 1,650	— —	р	47
36	$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	1,656, 1,661 и 1,650	122—123	р	48
37	$\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	1,638, 1,664 и 1,665	—	р	8, 49
38		1,700 и 1,794	—	р	50

(Окончание табл. 1)

№ пп	Формула	Длина связи Si—O, Å	Угол SiOR, градусы	Метод определения*	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
39		1,813, 1,765 и 1,775	—	р	51
40	$[\text{Me}_4\text{Sb}]^+ [(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{M}]^-$ (M = Al ^{III} ; Ga ^{III} ; Fe ^{III})	1,56	147	р, ПМР	52, 53
41		1,70	130	р	41, 54
42	$\text{Me}_3\text{SiOREO}_3$	1,69	164 ± 5	р	55

* э — электронографический, сп — спектроскопический, р — рентгеноструктурный.

(триметилсилокси)металлах (соед. 40) она короче (1,56 Å). В неорганических производных кремния — силикатах — расстояния Si—O колеблются в пределах 1,54—1,78 Å^{7,57-61}. Связь Si—O укорочена во всех соединениях кремния, содержащих группировку Si—O—M, где M — атом металла, несущий эффективный положительный заряд (силикаты, силикаты, силоксаноляты)⁶². В триметилсиланолятах щелочных металлов (соед. 32) длина Si—O связи составляет ~1,60 Å.

В то же время в дисилоксановой связи анионов силикатов, атомы кремния которой связаны с анионным атомом кислорода (Si—O⁻), межатомное расстояние Si—O длиннее обычного (1,75—1,85 Å)⁵⁹⁻⁶². Связь Si—O удлинена (1,7—1,8 Å) и в органических соединениях кремния, в которых атом кислорода связан с электроноакцепторным заместителем (соед. 38—42 в табл. 1).

Отмеченное выше уменьшение длины связи Si—O нельзя объяснить только ее значительным ионным характером, так как введение соответствующей поправки на разность электроотрицательностей атомов Si и O приводит к значению 1,77 Å⁶². Меньшая длина связи Si—O убедительно свидетельствует о частичной ее кратности, возникающей в результате ($p \rightarrow d$)_π-взаимодействия. Степень двоевязности (порядок связи) зависит от природы заместителей у атомов кремния и кислорода. Электроноакцепторные заместители у Si-атома, понижая энергию 3d-орбиталей, или атомы металла у кислорода, увеличивая эффективный отрицательный заряд на нем, повышают порядок связи Si—O. Напротив, электронодонорные заместители у кремния или электроноакцепторные группы у кислорода понижают порядок силоксановой связи.

Хотя в настоящее время неизвестно ни одного соединения, в котором Si-атом был бы соединен с атомом кислорода двойной связью, можно полагать, что «короткие» связи Si—O ($1,56 \pm 0,03$ Å), благодаря дополнительному ($p \rightarrow d$)_π-взаимодействию по своему порядку приближаются к двойным связям Si=O. В длинных связях Si—O (1,7—1,8 Å) степень ($p \rightarrow d$)_π-сопряжения сводится к минимуму, и их можно считать почти ординарными. В большинстве же кремнийорганических соединений связь Si—O ($1,64 \pm 0,03$ Å) ионизирована на 40—50%^{62, 63} и имеет порядок 1,2—1,5⁶².

Валентный угол между связями кислорода увеличивается в ряду H_2COCH_3 ($111,43^\circ$)⁶⁴ $<$ H_2SiOCH_3 ($120,6^\circ$)³⁸ $<$ $\text{H}_2\text{SiOSiH}_3$ ($144,0^\circ$)³. Это свидетельствует об увеличении s -характера σ -орбиталей кислорода. Кислород при его связывании с одним и двумя Si-атомами (в метоксисилане и в дисилоксане) имеет гибридизацию, среднюю между sp^3 и sp^2 , sp^2 и sp

соответственно. Увеличение угла SiOSi, связанное с переходом от sp^3 -гибридизации кислородного атома к sp^2 и к sp , в предельном случае, вероятно, благоприятствует образованию общих взаимноперпендикулярных π -орбиталей двух неподеленных пар атома кислорода с d -орбиталями двух связанных с ними Si-атомов (рис. 1).

Величины углов SiOC в метокси- и в феноксисиланах (соед. 28, 29) практически одинаковы. В тетраметоксисилане (соед. 27) угол SiOC (113°) меньше, чем в метоксисилане, что свидетельствует о сильном ослаблении взаимодействия p -электронов каждого из четырех атомов кислорода с d -орбиталями кремния в результате взаимного конкурирующего влияния метоксигрупп.

Угол SiOSi меняется в очень широких пределах: от 105° (соед. 16, 17) до 150 — 170° в гексагалогенсилосиланах (соед. 4, 5), в силикатах — от 125 до 180° ^{58, 59, 61}. Большая гибкость угла SiOSi, величина которого в подавляющем большинстве соединений кремния значительно превышает тетраэдрический валентный угол кислорода, находящегося в состоянии sp^3 -гибридизации (109°), не противоречит наличию ($p \rightarrow d$) π -связи между кислородом и кремнием, так как пять ортогональных диффузных $3d$ -орбиталей последнего позволяют образовывать π -связи при любой пространственной ориентации кислорода.

С увеличением угла SiOSi длина связи Si—O уменьшается и возрастает ее порядок. Увеличению угла SiOSi в силикатах на 10° соответствует уменьшение длины связи Si—O (Si) на $0,02$ — $0,03 \text{ \AA}$ ⁶¹.

Углы SiOSi в плоских шестичленных циклах анионов силикатов $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ в циклотрисилоксанах (соед. 10, 12) и в октаметилспиропентасилоксане (соед. 11) равны 125 — 130° . В отличие от плоских циклотрисилоксанов^{14, 23—25}, циклосилоксаны, содержащие больше трех силоксановых звеньев, непланарны^{14, 20, 28, 29}. В циклосилоксанах, состоящих более чем из трех силоксановых звеньев (соед. 18—22), в силсеквиоксанах (соед. 25), а также в линейных (соед. 8, 9) и в разветвленных (соед. 6) силоксанах угол SiOSi несколько больше (130 — 145°). Во фталоцианинсилосановом полимере (соед. 26) из-за стерических препятствий, создаваемых фталоцианиновыми группами, угол SiOSi, по-видимому, близок к 180° ^{35, 36}. В дисилоксанах (соед. 1—5) величина угла SiOSi, по данным электронографии, колеблется в пределах 135 — 156° . Отметим, что косвенные спектроскопические методы приводят к завышенным значениям этих углов (155 — 180° , см. табл. 1). Максимальный угол SiOSi ($155,7^\circ$) обнаружен, как и следовало ожидать, в гексафтордисилоксане (соед. 5), содержащем у атомов кремния наиболее электроотрицательные заместители (атомы F).

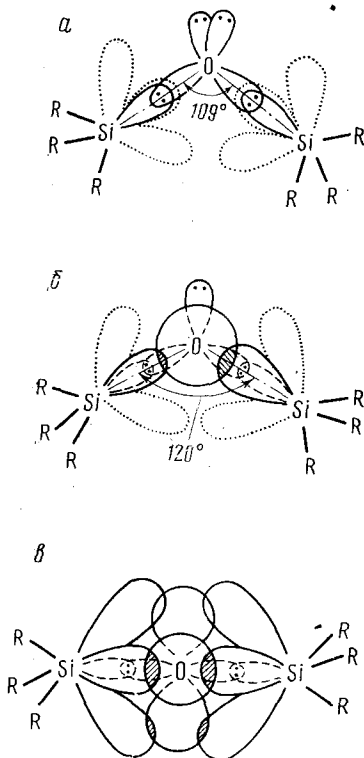
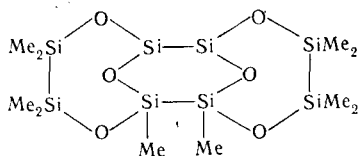


Рис. 1. Перекрывание электронных орбиталей атома кислорода в sp^3 (а), sp^2 (б), sp (в) гибридизации с орбиталями атомов кремния в дисилоксановой группировке

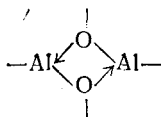


В соед. 23 найдено два типа углов SiOSi: 133° в шестичленном плоском цикле и 148° в семичленных непланарных циклах.

В отличие от угла SiOSi: угол OSiO в большинстве кремнийорганических соединений изменяется в небольших пределах ($110\text{--}120^\circ$)^{14, 20, 21, 23-25, 28-33, 40-43}. В силандиолах он равен $110 \pm 2^\circ$ ⁴⁰⁻⁴³. В пятичленном цикле соед. 38 и 39, имеющих ионное строение, угол OSiO равен $86\text{--}90^\circ$ ^{50, 51}. Один атом кислорода каждого пятичленного кольца занимает экваториальную позицию, а другой находится в аксиальном положении, причем аксиальные связи Si—O (1,794 Å) существенно длиннее экваториальных (1,700 Å)⁵⁰.

По данным рентгеноструктурного анализа для молекул силатранов (соед. 34—37), содержащих пентакоординационный Si-атом, характерна геометрическая форма искаженной тригональной бипирамиды (по отношению к Si-атому) с экваториальными O-атомами⁴⁹. Углы SiOC в *m*-нитрофенил (2,2',2''-нитрилотриэтоксисилане (соед. 36) равны $122\text{--}123^\circ$. Атрановые полукольца в силатранах совершенно идентичны, имеют неплоскую конфигурацию и чрезвычайно подвижны⁴⁹.

Углы SiOM (M—металл) в силикатах и в кремнийорганических соединениях всегда больше 120° . В димерной молекуле триметилсилоксидибромалюминия (соед. 41) четырехчленное кольцо



плоское, угол SiOAl равен 130° . Тетраметилстибонийтетракис(триметилсилокси)аланат (соед. 40), образующий кристаллы орторомбической структуры с двумя молекулами в элементарной ячейке, имеет ионное строение; угол SiOAl равен 147° ^{52, 53}. В триметилсиллилперренате (соед. 42) угол SiORE равен 164° ⁵⁵.

В тетрамерных (подобно *трет.*-бутилатам) триметилсиланолятах K, Rb и Cs (соед. 32) значение угла SiOM составляет $123 \pm 2^\circ$ ⁴⁴. По данным криоскопии и эбуллиоскопии, силоксандиолы щелочных металлов (Li, Na, K) ассоциированы в димеры⁶⁵.

2. Энергия связи

Силоксановая связь — одна из наиболее прочных связей, образуемых кремнием, и уступает в этом отношении только связи Si—F. Энергия связи Si—O, вычисленная из теплот сгорания, оценивается величинами от 101 до 118 ккал/моль (табл. 2). Она намного ниже величины (242,4 ккал/моль), предсказанной теоретически для ионной связи $\text{Si}^+ \text{—} \text{O}^-$ ⁶⁶. Значительно большая энергия образования связи Si—O, чем менее полярной связи C—O и более полярных связей Ge—O, Sn—O и Pb—O, очевидно, свидетельствует о наличии ($p \rightarrow d$) π -взаимодействия между кремнием и кислородом*.

По данным табл. 2 энергия связи Si—O(Si), по-видимому, несколько выше, чем энергия связи SiO(C).

Теплота образования (ΔH), энтропия (S) и теплоемкость (C_p) соединений, содержащих силоксановую связь, с высокой точностью рассчитаны по аддитивной схеме⁷⁸. Для кремнийорганических соединений в идеальном газовом состоянии при 25° и 1 атм $\Delta H_{\text{Si—O}} = -52$ ккал, $C_p = -9,6$ кал/г·град, $S = -1,24$ э. в.⁷⁸.

* Обычно энергия (и силовая постоянная) связи повышается с увеличением ее полярности. В случае C—O ($p \rightarrow d$) π -связь образоваться не может (2d-орбитали не существуют). Связь Sn—O имеет ярко выраженный ионный характер и чуть ли не на 50% большую длину (2,30 Å), чем связь Si—O. Поэтому образование ($p \rightarrow d$) π -связей с участием 5d-электронов олова значительно затрудняется⁶⁷.

ТАБЛИЦА 2

Энергия силоксановой связи

№ № пп	Формула	Энергия связи * Si—O (ккал/моль)	Ссылки на литературу
1.	(Me ₃ Si) ₂ O	117	12
		112	68
2	Me ₃ SiOSi(Me) ₂ OSiMe ₃	117	12
		115	68
3	Me ₃ Si[OSi(Me) ₂] ₂ OSiMe ₃	117	12
4	Me ₃ Si[OSi(Me) ₂] ₃ OSiMe ₃	117	12
		118	68
5	SiO ₂	112	69
6	(Me ₂ SiO) ₄	108	68
7	(MeO) ₄ Si	102	70, 71
8	[(MeO) ₃ Si] ₂ O	101	70, 71
9	[(MeO) ₃ SiO] ₂ Si(OMe) ₂	102	70, 71
10	[(MeO) ₃ Si] ₂	101	70, 71

* Значения теплот сгорания и образования соединений, содержащих связь Si—O, см в 12, 70—79.

На примере циклодиметилсилоксанов и циклометил (изопропоксид)-силоксанов показано⁷⁹, что энергия связи Si—O в циклосилоксанах зависит от числа силоксановых звеньев в кольце. Энергии связи Si—O в циклотетрасилоксанах и цикlopентасилоксанах, имеющих малонапряженный цикл, а также в линейных силоксанах близки между собой. Значительная напряженность цикла в циклотрисилоксанах приводит к повышению энергии связи Si—O (до 9 ккал/моль)⁷⁹ *. Различие энергий связей Si—O в циклотрисилоксанах и в циклосилоксанах с большим размером кольца подтверждается величинами тепловых эффектов реакции их каталитического расщепления. Тепловой эффект раскрытия цикла D₃ равен 3—4 ккал/моль^{81—83}. Калориметрические измерения позволили обнаружить небольшую (~0,2 ккал/моль) напряженность циклов в D₄ и в D₅⁸². При замене метильных групп в циклодиметилсилоксанах на пропильные или 3,3,3-трифтопропильные группы теплота расщепления цикла возрастает. Энергия напряжения цикла в F₃** достигает 5,25 ккал/моль, а в F₄ и F₅ соответственно 1,3 и 0,75 ккал/моль⁸².

В соединениях R¹R²SiCH₂CH₂SiR³R⁴, где R¹, R², R³ и R⁴=Me или Ph, напряженность цикла возрастает при замене метильных групп на фенильные. Тепловой эффект реакции полимеризации этих соединений, протекающей с разрывом связи Si—O, равен 8—12 ккал/моль⁸¹.

Поскольку равновесное соотношение стереоизомеров циклосилоксанов во всех без исключения случаях близко к статистическому^{84—87}, можно полагать, что энергия связи Si—O во всех изомерах данного циклосилоксана одинакова. Это предположение хорошо согласуется с выводами о близости скоростей полимеризации стереоизомеров F₃⁹², P₃, P₂D₃⁹³, A₂D, A₃, A₂D₂, A₃D, A₄^{94, 95} **. В связи с этим неожиданными кажутся значения энтальпии стереоизомеров A₃ (ΔH_{чис}=27 ккал/моль, ΔH_{транс}=22 ккал/моль) и A₄ (ΔH_{чис}=8 ккал/моль, а для остальных трех изомеров ΔH=0), полученные на основании температурной зави-

* Полученный на основании измерения диамагнитной восприимчивости вывод об одинаковой напряженности циклов в D₃ и D₄⁸⁰ следует признать ошибочным (D=Me₂SiO).

** F=CF₃CH₂CH₂(Me)SiO, P=CH₃CH₂CH₂MeSiO, A=PhMeSiO.

симости констант равновесия их взаимопревращения⁹⁰. Разница в энthalпиях стереоизомеров A_3 и стереоизомеров A_4 не соответствует их статистическому распределению при равновесии, установленному в той же работе⁹⁰.

3. Дипольные моменты

Значения дипольных моментов (μ) линейных⁹⁶⁻¹¹⁰ и циклических^{97, 100, 111-114} силоксанов, силанолов^{103, 115-117} алкоксисиланов, ацилоксисиланов¹¹⁸⁻¹³¹ и силатранов¹³²⁻¹³⁵ в основном сведены в справочнике¹³⁶.

Экспериментально определенные значения дипольных моментов линейных силоксанов $Me_3SiO(D)_nMe_3$ и циклосилоксанов D_n с большим числом силоксановых звеньев (n) в цикле хорошо согласуются с вычисленными по эмпирической формуле⁹⁷ $\mu = 0,7/n$.

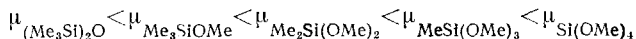
Дипольный момент D_3 , имеющего плоский напряженный цикл, равен нулю¹⁰⁰. На основании величин дипольных моментов (D) установлена конфигурация стереоизомеров F_3 . Соединение с $\mu = 4,7 D$, является *цис*-изомером, а с $\mu = 2,98 D$ — *транс*-изомером⁹⁷.

Дипольные моменты дисилоксанов сравнительно невелики (0,24—1,03)⁹⁶⁻¹⁰⁵. Вычисленный из величин дипольных моментов угол $SiOSi$ в дисилоксанах значительно больше тетраэдрического: в гексаметилдисилоксане — $160 \pm 15^\circ$ ⁹⁷ (131° ¹⁰²), в дисилоксане $\sim 180^\circ$ ⁹⁶. (Это значение, очевидно, завышено.)

Как уже указывалось, увеличение угла $SiOSi$ свидетельствует о повышении порядка связи $Si-O$. Дипольный момент связи $Si-O$, вычисленный из значений дипольных моментов дисилоксанов^{96, 97, 100}, разветвленных¹³, линейных¹³⁷ и циклических силоксанов¹⁰⁰ и алкоксисиланов¹¹⁸, равен 1,2—1,65 D . Судя по величине дипольного момента, полярность * связи $Si-O$ намного меньше, чем можно было бы ожидать, учитывая большую разницу в электроотрицательностях кремния (1,89)⁶³ и кислорода (3,50)⁶³.

Величина группового дипольного момента увеличивается в ряду: $\mu_{H_3SiO} < \mu_{Me_3SiO} < \mu_{Ph_3SiO}$. Значение μ_{H_3SiO} в дисилоксане составляет 0,28—0,40 D ⁹⁶, μ_{Me_3SiO} в триметилалкоксисиланах — 0,95—1,05 D ^{13, 101, 102}, в гексаметилдисилоксане — 1,3 D ¹⁰¹; величина μ_{Ph_3SiO} в гексафенилдисилоксане равна 1,2—1,7 D ¹⁰⁴. Меньшая величина группового дипольного момента Me_3SiO в триметилалкоксисиланах по сравнению с гексаметилсилосаном обусловлена неодинаковой полярностью связи $Si-O$, различным характером ($p \rightarrow d$) π -взаимодействия между атомами кислорода и кремния:

Дипольные моменты метилметоксисиланов ряда $Me_{4-n}Si(OMe)_n$ выше, чем у гексаметилдисилоксана и возрастают с увеличением n ¹³:



Дипольные моменты тетраалкоксисиланов $Si(OR)_4$ с разветвленными алкильными радикалами меньше, чем тетраалкоксисиланов с нормальными алкильными группами, причем с увеличением разветвленности величина μ уменьшается. Дипольный момент смешанных алкоксисиланов общей формулы $(MeO)_nSi(t-Bu)_{4-n}$ линейно связан с величиной n ¹²⁷.

Величины дипольных моментов метилметоксисиланов^{13, 118} и тетра- n -алкоксисиланов^{118, 129} удовлетворительно совпадают со значениями μ , вычисленными для тетраэдрической модели молекул этих соединений,

* Рефракция связи $Si-O$ (1,751 мл/моль)¹³⁸ значительно больше, чем связи $C-O$ (1,51 мл/моль) в простых эфирах.

предполагающей свободное вращение вокруг связи Si—O. При наличии у Si-атома двух или более феноксигрупп¹²⁸ или разветвленных алкоксигрупп в фенилтриалкоксиланах¹²⁴ вращение вокруг связи Si—O значительно ограничивается. Свободное вращение вокруг силоксановой связи в тетра-*n*-алкоксиланах и в пропилэтоксидиланах несколько затруднено^{127, 128}. Вероятно, даже в метоксидиланах вращение вокруг связи Si—O является свободным лишь относительно¹²⁸. Небольшой энергетический барьер вращения существует во всех алкоксидиланах, но величина его не настолько велика, чтобы ограниченность вращения была оценена по значениям дипольных моментов.

Значения дипольных моментов силандиолов свидетельствуют о том, что внутреннее вращение двух гидроксильных групп затруднено и предпочтительна конфигурация молекулы с углом SiOSi, равным 102°¹¹⁶.

Высокие значения дипольных моментов силантранов, намного превышающие величины μ , вычисленные без учета донорно-акцепторного взаимодействия между атомами кремния и азота^{132, 135}, свидетельствуют о существовании трансаннулярной связи N→Si.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) линейных силоксанов несколько больше, чем циклических¹³⁹. Значения ϵ для гексаалкилдисилоксанов близки к ϵ бензола (2,28). С повышением молекулярного веса ϵ_{200} возрастает от 2,18 для гексаметилдисилоксана до 2,79 для $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{Me})_2]_{300}\text{SiMe}_3$ и от 2,39 для D_4 до 2,74 для D_8 ¹³⁹. Полидиметилсилоксаны с вязкостью от 30 000 до 1 000 000 сст имеют почти одинаковую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=2,63\text{--}2,77$)¹³⁹. Диэлектрическая проницаемость полидиметилсилоксанов уменьшается с повышением температуры и сохраняется практически постоянной при изменении частоты до 10^8 гц¹³⁹. При замене в циклодиметилсилоксанах метильных групп у атомов кремния полярными группами ($\text{F}_3\text{CCCH}_2\text{CH}_2$ или $\text{NC}(\text{CH}_2)_n$ с $n=1\text{--}3$) величина ϵ возрастает в 2—4 раза^{87, 114}. Тем не менее, диэлектрическая постоянная даже наиболее полярных циклосилоксанов, содержащих у атомов кремния группы CH_2CN , не превышает 10¹¹², тогда как $\epsilon_{\text{MeCN}}=37,5$.

III. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОКСАНОВОЙ СВЯЗИ

1. Колебательные спектры. Силовые константы и порядок связи

Число публикаций, посвященных колебательным спектрам соединений кремния, содержащих силоксановые связи, чрезвычайно велико. Результаты спектроскопических исследований суммированы в ряде обзоров и монографий^{57, 61, 140—149}, причем наиболее фундаментально обсуждены спектры силикатов^{61, 146}. В этом разделе кратко рассматриваются лишь наиболее общие закономерности, присущие колебательным спектрам кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—O.

Вследствие значительной ионности силоксановой связи интенсивность полос и линий, обусловленных ее колебаниями, в несколько раз больше, чем связи C—O^{144, 150}. Усиление связи Si—O, вызванное ($p \rightarrow d$)-взаимодействием^{6—15}, приводит к тому, что несмотря на увеличение масс атомов при переходе от группировки C—O—C к группировке Si—O—Si, их области поглощения практически совпадают^{144, 151}.

Хотя проблема спектроскопического проявления силоксановой связи давно уже привлекла внимание исследователей, до сих пор не удалось выполнить теоретический расчет колебательных спектров даже простейших соединений, содержащих эту связь^{61, 152, 153}. Такое положение

затрудняет интерпретацию спектров и приводит к погрешностям (подчас довольно значительным) при вычислении коэффициентов динамического взаимодействия (K_q) силовой константы (K_c) * и порядка связи. Учитывая также, что для вычисления последнего параметра существуют разные подходы ^{110, 154, 155}, использовать приводимые в литературе значения порядка связи Si—O следует с определенной осторожностью.

Фундаментальные частоты колебаний дисилоксановой группировки Si—O—Si находятся в областях: 450—630 см^{-1} (симметричные колебания, ν_s) и 930—1170 см^{-1} (антисимметричные, ν_{as}). Частотам ν_{as} соответствуют интенсивные полосы в ИК-спектрах ** и слабые линии в спектрах КР, для частот ν_s наблюдается обратная зависимость ^{140, 162, 179}. Отнесение полос и линий, отвечающих другим колебаниям силоксановой связи, возможно лишь в простейших случаях и не часто встречается в литературе. Например, высказывается предположение, что частота 35 см^{-1} в ИК-спектре D_3 соответствует неплоским деформационным колебаниям δ_{\perp} (SiOSi) ¹⁸⁰. В длинноволновых ИК-спектрах высших циклосилоксанов D_n полоса δ_{\perp} смещена в сторону больших частот: 50—70 см^{-1} ($n=4$), 80 см^{-1} ($n=5$), 80, 100 см^{-1} ($n=6$) и 100, 120 см^{-1} ($n=7$). Для гексаметилдисилоксана полоса δ_{\perp} найдена при 130 см^{-1} ¹⁸⁰ (в спектре КР—69—86 см^{-1} ¹⁸¹ ***).

В подавляющем большинстве спектроскопических исследований приводятся и обсуждаются только антисимметричные колебания связи Si—O. В ИК-спектрах дисилоксанов, циклосилоксанов (табл. 3), линейных ^{151, 182, 188, 212, 214} и разветвленных ^{211, 213, 215} силоксанов, силсесквиоксанов ²⁰¹, циклокарбосилоксанов ²¹⁶ и циклосилоксанов ²¹⁷ присутствует по крайней мере одна сильная полоса ν_{as} , положение которой в большей степени зависит от строения силоксана, чем от природы заместителей у атома кремния. В спектрах циклосилоксанов, имеющих напряженный цикл, эта полоса сдвинута в область меньших частот. Наименьшее значение (930 см^{-1}) частоты ν_{as} (Si—O) наблюдается в ИК-спектрах циклокарбосилоксанов с наиболее напряженным пятичленным циклом ²¹⁶. В спектрах циклотрисилоксанов и шести- и семичленных циклокарбосилоксанов эта полоса находится в области 990—1030 см^{-1} ²¹⁶, а в спектрах малонапряженных циклотетрасилоксанов и восьмичленных циклокарбосилоксанов она сдвигается в сторону еще более коротких волн (1060—1090 см^{-1}). Оценки силовых констант и порядков связей подтверждают, что в молекулах напряженных циклов силоксановые связи заметно ослаблены ^{149, 195}. В колебательных спектрах циклосилоксанов проявляется аддитивный характер интенсивностей, что, вероятно, связано с компенсацией ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -взаимодействия соседних силоксановых связей ²²⁰.

Природа заместителей у атомов кремния мало влияет на положение полосы ν_{as} связи SiO(Si) в спектрах циклосилоксанов. Лишь при замещении метильных групп в D_4 на атомы водорода она смещается в область более коротких волн ^{209, 211} (табл. 3), причем в линейных силоксанах такого смещения не наблюдается ^{142, 211—213}. В ИК-спектрах линейных ^{140, 151, 182, 188, 212, 214} и разветвленных ^{213, 215} силоксанов, а также циклосилоксанов, содержащих более четырех силоксановых звеньев (табл. 3) полоса ν_{as} Si—O(Si) расщеплена на два (или более) компонента. В спектрах циклодиметилсилоксанов, начиная с D_4 , сдвиг максимумов поглощения в область больших частот с увеличением размера цикла относительно невелик (20—30 см^{-1}). В спектрах линейных полидиметилси-

* Значения K_q и K_c приводятся в работах ^{18, 142, 143, 150, 154—178}.

** В ИК-спектрах линейных и циклических силоксанов на долю антисимметричных колебаний связей Si—O приходится более 50% поглощения ¹⁸². Интенсивность ν_{as} связей Si—O в линейных дисилоксанах приблизительно в 10 раз больше интенсивности ν_s ¹⁸³.

*** ИК-спектр дисилоксанов в области от 30 до 100 см^{-1} приведен и в работе ¹⁸⁴.

ТАБЛИЦА 3

Характеристические полосы поглощения связи Si—O в ИК-спектрах силоксанов

Формула	$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\nu_{as}, \text{см}^{-1}$	Ссылки на литературу *
1	2	3	4
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$	—	1100	171, 185
$(\text{D}_3\text{Si})_2\text{O}_{(\text{раз})}$	—	1094	171
$[\text{Me}_3\text{SiH}]_2\text{O}$	550	1058	57, 142, 171
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	516	1053	57, 162, 171, 172, 175, 181, 187—191
$[(\text{CD}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	461	1060	181
$[(\text{C}_{n-2n+1})_3\text{Si}]_2\text{O}$	—	1069	142, 186, 191, 192
$n=2-4$			
$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	560	1063	57, 142, 171, 190
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$	—	1075	171, 191, 193
$[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	522	1056	142, 194
$[\text{ClCH}_2(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	521	1069	57
$[\text{Cl}_2\text{CH}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	578	1085	57, 142
$[\text{F}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	550	1084	142, 194
$[\text{Cl}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	578	1070	57, 142, 171, 195
$[\text{I}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	551	1068	142, 194
$[\text{Cl}_2(\text{Me})\text{Si}]_2\text{O}$	638	1075	57
$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$	718	1170	166, 185, 196
$(\text{Br}_3\text{Si})_2\text{O}$	693	1094	197
$[\text{HO}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$	555	1073	57, 171, 172, 195
$[\text{OH}(\text{Ph})_2\text{Si}]_2\text{O}$	—	1078	171
$[\text{MO}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$			198
M-Li	565, 537	1055, 1022	198
M-Na	551	1010, 1000	198
M-K	539	998	198
$[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{O}$	577	808, 838	199, 200
$\text{Me}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{Me})_2]_n\text{OSiMe}_3$		1090	
$n=1$	—	1050, 1083	150, 151, 188
$n=2$	—	1039, 1076	151
$n=3$	—	1034, 1066	151
$n=4$	—	1057, 1085	161
$n=300-7000$	—	1020, 1090	182
$[\text{H}(\text{Et})\text{SiO}]_3$	—	1023	205, 206
$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$	607	1020	150, 180, 183, 201—204
$[\text{Me}(\text{C}_{n-2n+1})\text{SiO}]_3$ ($n=6-10$)	—	1015—1025	207
$[\text{Me}(\text{Ph})\text{SiO}]_3$	532	1018	193
$(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$	—	1015, 1032	201
$[\text{Et}(\text{EtO})\text{SiO}]_3$	—	1023	206, 208
$(\text{H}_2\text{SiO})_4$	593	1114	209
$[\text{H}(\text{Me})\text{SiO}]_4$	578	1090	209
$[\text{H}(\text{Et})\text{SiO}]_4$	—	1085	205
$(\text{Me}_2\text{SiO})_4$	555	1078	150, 201, 209, 210
$[\text{Me}(\text{Ph})\text{SiO}]_4$	510, 530	1085	193
$(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$	—	1070	201
$[\text{H}(\text{Et})\text{SiO}]_5$	—	1089	205
$(\text{Me}_2\text{SiO})_5$	488, 553	1083	150, 201, 210
$[\text{H}(\text{Et})\text{SiO}]_6$	—	1086	205
$(\text{Me}_2\text{SiO})_6$	496, 552, 591, 638	1070, 1090	150, 201, 210
$(\text{Me}_2\text{SiO})_7$	—	1060, 1090	150, 201

* Подчеркнута ссылка на работу, в которой приводятся величины полос поглощения, внесенные в таблицу

локсанов $\text{Me}_3\text{Si}[\text{OSiMe}_2]_n\text{OSiMe}_3$ наблюдаются две полосы с положениями максимумов в областях 1034—1057 см^{-1} и 1066—1085 см^{-1} ($n=1-4$)¹⁵¹, 1020 и 1090 см^{-1} ($n=300-7000$)¹⁸² (табл. 3). В спектрах разветвленных силоксанов максимумы поглощения ν_{as} (Si—O) регистрируются при 1040 и 1110 см^{-1} ^{211, 213, 215}. В ИК-спектрах большинства цикло-

силоксанов также наблюдаются две полосы ν_{as} -связи Si—O. В спектрах соединений с шестичленным циклом эти полосы сдвигаются в длинноволновую область, что, по-видимому, свидетельствует о напряженности силоксанового кольца²¹⁷.

Положение полосы ν_s (SiO) в спектрах органилсилсесквиоксанов такое же, как и в спектре SiO₂ (сильная широкая полоса в районе 500 $см^{-1}$)²¹⁸. В спектрах октамеров (RSiO_{1,5})₈ наблюдается 3—4 максимума, а в спектрах гексамеров (RSiO_{1,5})₆ — от 6 до 8 максимумов при 360—660 $см^{-1}$ ^{141, 219}.

В отличие от циклосилоксанов, положение полос ν_s и ν_{as} (SiO) в спектрах дисилоксанов в значительной степени зависит от природы заместителей у атомов кремния. С увеличением электроотрицательности заместителей (в частности, при замене метильных групп в гексаметилдисилоксане на атомы водорода, галогена, фенильные или гидроксильные группы) полосы ν_s и ν_{as} (SiOSi) сдвигаются в область больших частот (табл. 3). Так при переходе от гексаметилдисилоксана к дисилоксану и к гексахлоридисилоксану значения ν_{as} (Si—OSi) изменяются от 1060 до 1100 и 1170 $см^{-1}$ соответственно¹⁸⁵. Вычисленный из спектроскопических характеристик этих трех соединений динамический коэффициент связи SiO составляет ($\times 10^{-6}$) 6,96; 8,17 и 9,18 $см^{-2}$, а порядок этой связи — 1,13; 1,33; 1,49 соответственно¹⁶⁵. Основной причиной усиления силоксановой связи с ростом электроотрицательности заместителей у атомов кремния считают рост $(p \rightarrow d)_\pi$ -взаимодействия, обусловленный увеличением положительного заряда на атомах кремния^{142, 149, 158, 160, 164—166, 175, 185, 220}.

В спектрах тетраметилдисилоксан-1,3-диолятов щелочных металлов (MOMe₂Si)₂O (M=Li, Na, K) полосы ν_{as} (SiOM) по сравнению с полосой ν_{as} (SiOH) в (HOMe₂Si)₂O (910 $см^{-1}$) смещаются в область высоких частот: 980 $см^{-1}$ (при M=Li), 963 $см^{-1}$ (M=Na), 941 $см^{-1}$ (M=K)¹⁹⁸, а полосы ν_{as} (SiOSi), наоборот, смещаются в область низких частот (табл. 3). Это указывает на то, что, наряду с повышением силовой константы связи SiO(M) при переходе от M=H к M=K, происходит ослабление связей Si—O(Si)¹⁹⁸.

Связь Si—O(C) в алкоксисиланах значительно слабее связи Si—O(Si) в силоксанах. Частота ν_s (SiOC) находится в более коротковолновой области (700—850 $см^{-1}$), чем частота ν_s (SiOSi)^{143, 148, 149, 158, 162, 173, 185, 192, 221}.

Вследствие этого расщепление валентных колебаний Si—O на ν_s и ν_{as} в спектрах алкоксисиланов значительно меньше (~ 200 $см^{-1}$) по сравнению с силоксанами (~ 500 $см^{-1}$). Это сопряжено как с нарушением симметрии в электронной конфигурации кислорода, так и с изменением угла между его валентными связями¹⁶².

Коэффициент динамического взаимодействия ($\times 10^{-6}$) при переходе от гексаметилдисилоксана к триметилметоксисилану уменьшается от 6,96 до 6,17 $см^{-2}$ ^{158, 165}. Порядок силоксановой связи в тетраметоксисилане равен единице, поскольку ее силовая константа здесь практически совпадает с вычисленной константой «ординарной» связи Si—O¹⁷⁷. Порядок силоксановой связи в молекулах алкилалкоксисиланов также близок к единице^{143, 155, 165}. В спектрах соединений Me_{4-n}Si(OEt)_n при переходе от $n=1$ к $n=4$ наблюдается линейное возрастание интенсивностей полосы ν_{as} (SiOC)²²¹.

При последовательном замещении метильных групп в триметилметоксисилане на атомы хлора полоса ν_{as} (SiOC) смещается в коротковолновую область (от 720 $см^{-1}$ для Me₃SiOMe до 810 $см^{-1}$ для Cl₃SiOMe)^{158, 222, 223}, а динамический коэффициент соответственно увеличивается от 6,17·10⁶ $см^{-2}$ до 8,23·10⁶ $см^{-2}$ ¹⁵⁸.

Это изменение пропорционально возрастанию динамического коэффициента при переходе от $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ к $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$. Сдвиг полосы ν_{as} (SiOC) в сторону больших частот * наблюдается и при замене атомов водорода на хлор в тетраэтоксисилане²²⁷.

Таким образом, как и в дисилоксанах, сильно электроотрицательные заместители у атома кремния в алкоксисиланах также вызывают заметное увеличение порядка связи Si—O . Определяющую роль при этом играет эффект ($p \rightarrow d$)-взаимодействия^{142, 149, 153, 158, 160, 162, 165, 224, 225}. Проявление этого эффекта в метилметоксисиланах, по-видимому, существенно сказывается и на характере связей Si—C , а именно, ведет к их ослаблению и уменьшению ковалентного характера¹⁷⁹.

Кроме соответствующих линий ν_s и ν_{as} (Si—O), в спектре тетраметоксисилана наблюдается интенсивная поляризованная линия при 640 см^{-1} , отвечающая, вероятно, валентным полносимметричным колебаниям тетраэдра SiO_4 ^{199, 200}.

В спектрах всех алкоксисиланов и алкоксисилоксанов наблюдается интенсивное поглощение в области $1000\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями связей C—O ^{153, 156, 158, 167, 174, 177—179, 191, 208, 221—223, 226—244}. Эта область поглощения весьма устойчива и мало зависит от природы заместителей у атомов кремния^{153, 221, 222, 227, 245}.

В ИК-спектрах силатранов $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, содержащих пентакоординационный атом кремния, полоса поглощения связи C—O находится в области 1100 см^{-1} ²⁴⁶. В спектрах винилокси-, фенокси-, ацетоксисиланов, в которых порядок связи C—O повышен, эта полоса расположена при $1180, 1250\text{—}1280, 1200\text{—}1270 \text{ см}^{-1}$ соответственно^{249—251}.

Сравнение колебательных спектров силоксанов, силанолов и силоксанолов, содержащих аналогичные заместители у атомов кремния, показывает, что силоксановая связь в группировке SiO(H) лишь немного слабее, чем в группировке SiO(Si) ^{158, 163, 171, 172, 175}. Например, динамический коэффициент связи Si—O в Me_3SiOH и Me_3SiOD $K^* = 6,92 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, тогда как в $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ $K^* = 6,96 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ^{158, 163}. При ассоциации силанолов за счет водородных связей связи SiO(H) еще более усиливаются^{149, 252, 253}. Ассоциация молекул силанола вызывает смещение и раздвоение полосы $\nu_{\text{as}}[\text{Si—O(H)}]$. Так, в ИК-спектре триэтилсиланола наблюдаются максимумы при 841 и 828 см^{-1} ²⁵⁴.

В ИК-спектре триметилсиланолатов щелочных металлов обнаруживаются очень интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{SiO})$ в области $900\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$ ^{157, 158, 198}. Как и следовало ожидать, значения силовых констант свидетельствуют о заметном усилении связи SiO(M) (M — щелочной металл) по сравнению со связями SiO(H) ^{163, 198} или SiO(Si) ⁵⁷. Так, порядок силоксановой связи в Me_3SiONa на 25% больше, чем в Me_3SiOH и на 40% больше, чем Me_3SiOMe ¹⁶³.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия $(\text{EtO})_4\text{Si}$ с ацетатами Li, Na, K, Mg и других металлов в водно-спиртовой среде полоса поглощения, характерная для связи SiO—M , при увеличении атомного веса металла сдвигается в длинноволновую область²⁵⁵. В спектрах органиэлементосилоксанов отнесение колебаний связей $\nu(\text{SiO})$ и $\nu(\text{MO})$ обычно затруднено. До сих пор идентифицированы только полосы поглощения $\nu[\text{SiO(M)}]$, (M — элемент III—VI или VIII групп), которые, как правило, располагаются в области $800\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$ ^{231, 256—290}.

В ИК-спектрах кремний органических перекисей $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$), а также $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ полосы в области $750\text{—}770 \text{ см}^{-1}$ относят к симметричным колебаниям связи Si—O , а полосы при 146 и $175\text{—}185 \text{ см}^{-1}$ к ее деформационным колебаниям^{291—293}.

2. Спектры ЯМР

Для непосредственного исследования силоксановой связи методом ЯМР может быть использован только изотоп ^{29}Si , обладающий магнитным моментом ($I = 1/2$). Исследования химических сдвигов ^{29}Si , из-за относительно малого естественного содержания этого изотопа (4,7%) и невысокой чувствительности спектроскопии ЯМР по ^{29}Si требующие спе-

* Небольшое смещение полосы ν_{as} (Si—OC) наблюдается и при введении в параложение кольца триметилфеноксисилана атома галогена, алкильной, фенильной, алкокси- или ацетоксигруппы, что свидетельствует о некотором изменении электронной плотности на атомах кремния и кислорода, однако эти смещения слишком малы для корреляционной обработки²⁴⁷. Мало зависит положение полосы ν_{as} (Si—OC) от природы и местонахождения заместителя в бензольном кольце феноксихлорсиланов^{168, 248}.

ТАБЛИЦА 4

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{29}Si соединений, содержащих силоксановую связь

Соединение	δ , м. д.	Ссылки на литературу
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	6,3	298, 302
$(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$	9,1	301
$(\text{Me}_3\text{Si}^*\text{O})_2\text{Si}^{**}\text{Me}_2$	6,1 (*) —22,1 (**)	302
$(\text{Me}_3\text{Si}^*\text{O})_3\text{Si}^{**}\text{Me}_2$	6,7 (*)	302
$(\text{Me}_3\text{Si}^*\text{O})_4\text{Si}^{**}$	—65,0 (**) 8,0 (*) —105,2 (**)	302
SiO_2	—113—109	302
$(\text{Me}_2\text{SiO})_n, n=3$	—9,2	302
$n=4$	—20,0	302
$n=5$	—22,8	302
$n=6$	—23,0	302
$\text{Me}_2\text{Si}^*\text{O}[\text{Si}^{**}(\text{Me})_2\text{O}]_n\text{Si}^*\text{Me}_3, n=1$	6,1 (*) —22,1 (**)	302
$n=2$	6,7 (*) —22,3 (**)	302
$n=3$	6,5 (*) —22,4 (**)	302
Me_3SiOMe	17,2	302, 306
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	—2,5	302, 306
$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	—41,4	302, 306
$(\text{MeO})_4\text{Si}$	—79,2	302, 306
$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{B}$	12,3	305
$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{PO}$	20,0	305
$\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$	22,0	305, 306
$\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$	33,2	305
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SO}_2$	33,7	305
$\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$	44,6	305
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCOMe})_2$	7,0	303
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_2$	—14,0	303
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—31,7	303

циальной техники²⁹⁴, до последнего времени были весьма ограниченны^{295—307}. Порядок изменения хим. сдвигов в спектрах ЯМР ^{29}Si и ^{13}C для родственных соединений кремния и углерода противоположен. Значения величин химических сдвигов δ (^{29}Si) меняются в широких пределах в зависимости от числа силоксановых связей и характера заместителей у атома кремния. Выборочные данные приведены в табл. 4.

Величины δ (^{29}Si) для атомов кремния, имеющих одну связь с кислородом, имеют положительные значения (область низших полей по отношению к Me_4Si) и увеличиваются с ростом электроотрицательности заместителей, связанных с атомом кислорода. Для триметилсилиловых эфиров органических и неорганических кислот наблюдается почти линейная зависимость величин δ (^{29}Si) от значений pK_a соответствующих кислот^{299, 305}. Для кремния, связанного с двумя и более кислородными атомами, значения δ (^{29}Si) имеют отрицательную величину — за исключением ацилосилиланов³⁰³. Абсолютные величины хим. сдвигов закономерно растут с увеличением числа силоксановых связей у атома кремния (для кварца δ (^{29}Si) = $-113,0 \div -109,0$)³⁰³. Можно полагать, что увеличение хим. сдвига в указанной последовательности вызвано увеличением суммарного переноса π -электронной плотности атомов кислорода на кремний по механизму ($p \rightarrow d$) π -связывания³⁰². Для полидиметилсилоксанов и циклодиметилсилоксанов D_n ($n=4-6$) значения δ (^{29}Si) лежат в интервале $-23,0 \div -19,7$ м. д.; для D_3 сигнал сдвинут в область

низших полей ($-9,9$ м. д.)³⁰². Таким образом, метод ЯМР ^{29}Si , как и другие физические методы, обнаруживает существенную разницу между состоянием атомов кремния, входящих в напряженную плоскую молекулу циклотрисилоксана, и атомов кремния, находящихся в любых других ненапряженных структурах. Для линейных олигомеров MD_nM ($\text{M}=\text{Me}_3\text{Si}$, $\text{D}=\text{Me}_2\text{SiO}$, $n=0-6$) значения $\delta(^{29}\text{Si})$ для атомов кремния, входящих во фрагменты M и D , незначительно меняются при переходе от $n=0$ и 1 до $n=3$, а далее остаются постоянными³⁰².

Данные о константах спин-спинового взаимодействия J между атомом водорода и атомом кремния, имеющим также связи с атомами кислорода, относительно немногочисленны: определены $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ ³⁰⁸⁻³¹⁸, $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ ^{312, 319, 320}, $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{H})$ ^{312, 319}. Попытка осуществить корреляцию между величинами $J(^{29}\text{SiH})$ и числом заместителей X в молекулах ряда $\text{X}_{4-n}\text{SiH}_n$ в соответствии с уравнением:

$$J(\text{X}_{4-n}\text{SiH}_n) = J(\text{SiH}_4) + (4-n)[J(\text{SiH}_3\text{X}) - J(\text{SiH}_4)]$$

успехом не увенчалась^{311, 313}. Наибольшие отклонения от линейной зависимости наблюдались для соединений с наиболее электроотрицательными заместителями ($\text{X}=\text{OR}$, F , Cl) — так же, впрочем, как и отклонения от аналогичной зависимости $J(^{13}\text{CH})$ для соответствующих соединений углерода³²¹⁻³²³. Отклонения объяснены значительной поляризацией атома углерода или кремния в этих соединениях^{311, 313}.

Общее уравнение, более пригодное для вычисления значений $J(^{29}\text{SiH})$ и $J(^{13}\text{CH})$ в соединениях типа HMXYZ ($\text{M}=\text{C}$, Si), учитывает парные взаимодействия заместителей:

$$J(\text{HMXYZ}) = J(\text{MH}_4) + A(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) + B(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) + C(\alpha_x\alpha_y + \alpha_y\alpha_z + \alpha_z\alpha_x)$$

Максимальные отклонения вычисленных значений J от экспериментальных не превышают 6–9 гц. При $\text{M}=\text{Si}$, $A=18,26$ гц/эв², $B=1,78$ гц/эв², $C=-2,98$ гц/эв². Параметры α , являющиеся мерой эффективной электроотрицательности соответствующих заместителей, могут быть определены при помощи указанного уравнения из величин J соединений MH_3X , MH_2X_2 и т. д. Для Si -производных при $\text{X}=\text{OMe}$, $\alpha_x=-1,49$ эв, при $\text{X}=\text{OSiH}_3$, $\alpha_x=-1,76$ эв³¹⁰. Значения α_x в ряду соединений с $\text{M}=\text{Si}$ всегда меньше, чем для соответствующих соединений с $\text{M}=\text{C}$. Это может быть обусловлено большей поляризуемостью атома кремния по сравнению с углеродом, и по крайней мере не дает оснований интерпретировать экспериментальные факты с учетом возможности π -связывания в соединениях кремния.

Большое количество соединений, содержащих силоксановую связь, исследовано методом ПМР. Некоторые из полученных при этом результатов изложены в других разделах, а также рассмотрены в обзоре³²⁴. Многие трудно учитываемые факторы, влияющие на величину хим. сдвига протона, затрудняют анализ по данным ПМР изменений электронной плотности у непосредственно связанных атомов кремния и кислорода. Тем не менее, спектроскопию ПМР с успехом можно использовать для углубления представлений о природе силоксановой связи. Систематические исследования методом ПМР силоксанов^{302, 325-330}, гетеросилоксанов^{274, 276, 279, 280, 331, 332}, алкоксисилоанов^{312, 319, 333-337} подтверждают существенную роль π -связывания в структуре их молекул. На примере олигомерных силоксанов типа $\text{Me}_2(\text{X})\text{SiO}[\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{X})\text{Me}_2$, где $\text{X}=\text{Me}$, H , Cl , ClCH_2 , $n=0-6$ показано, что влияние заместителя X может передаваться по цепи через две или даже три силоксановые связи³²⁶. Для этоксисилоанов $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OEt})_n$ найдены зависимости типа

$$\tau_i(\text{OSiH}_2) \text{ или } \tau_i(\text{OCCH}_3) = a + b\Sigma\sigma_i^*,$$

(σ^* — индуктивные константы Тафта заместителей R), в которых значение параметра b уменьшается с увеличением числа n ³³⁴. Аналогичная тенденция, характеризующая падение способности атома кремния к передаче на соседние связи индуктивного влияния заместителей при увеличении в молекулах числа связей Si—O, обнаружена для соединений различных классов также кинетическими методами³³⁸ и с помощью ИК-спектроскопии³³⁹. Таким образом, это явление имеет, по-видимому, общий характер.

3. Электронные спектры

Жидкие полидиметилсилоксаны прозрачны в видимой и близкой к видимой области УФ-спектра. В области 246—270 нм в УФ-спектрах линейных и циклических полидиметил- или полиметилфенилсилоксанов наблюдается ряд полос поглощения³⁴⁰.

Введение атома кислорода к атому кремния, связанному с винильной³⁴¹, фенильной³⁴² или пентафторфенильной³⁴² группой, не оказывает существенного влияния на поглощение этих групп. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ винильной группы в УФ-спектрах линейных и циклических силоксанов находятся в том же интервале (178—180 нм), что и для триалкилвинилсиланов, и не зависят от числа кислородных атомов, связанных с группировкой Si—CH=CH₂³⁴¹.

В УФ-спектрах метилфеноксисиланов наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения фенильной группы по сравнению с аналогичными производными углерода²²⁵. Положение максимума поглощения фенильной группы в метилфеноксисиланах Me_nSi(OPh)_{4-n} ($n=1\div4$) не зависит от числа феноксигрупп^{225, 343, 344}.

УФ-спектры алкокси- и триалкилсилоксибензолов^{225, 343-345} или их комплексов с тетрацианэтиленом³⁴⁵ и данные квантовохимических расчетов³⁴⁵ структуры феноксипроизводных кремния свидетельствуют о наличии ($p\rightarrow d$)_n-взаимодействия между атомами кислорода и кремния.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию поверхностное натяжение полидиорганисилоксанов (особенно полидиметилсилоксанов) значительно ниже, чем у обычных органических жидкостей с такой же плотностью и температурой кипения^{346, 347}. У линейных полидиметилсилоксанов оно возрастает от 15 дин/см для гексаметилдисилоксана до 22 дин/см для полидиметилсилоксанового масла с вязкостью 10⁵_{сн}^{139, 347, 348}. Поверхностное натяжение циклодиметилсилоксанов D_n ($n=3\div7$) повышается с увеличением размера цикла от 17,3 до 18,3 дин/см при 25°³⁴⁹. Поверхностное натяжение смесей полиорганисилоксанов подчиняется закону аддитивности³⁴⁶.

Для низших полидиметилсилоксанов характерна относительно высокая сжимаемость, которая уменьшается с увеличением молекулярного веса, приближаясь к асимптотическому значению³⁵⁰. С увеличением давления сжимаемость полидиметилсилоксанов растет медленнее, чем сжимаемость углеводородов. При давлениях ~1000 кг/см² сжимаемость полидиметилсилоксанов больше, но при 40 000 кг/см² меньше, чем додекана³⁵⁰. При давлении 35 000 кг/см² высокомолекулярный полидиметилсилоксан не кристаллизуется³⁵¹. При замещении метильных групп в полидиметилсилоксане высшими алкильными группами сжимаемость

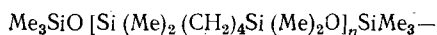
постепенно понижается с увеличением размера заместителя, а при замещении на атомы водорода — возрастает¹³⁹.

Температуры кипения так же, как и теплоты испарения линейных полидиметилсилоксанов $M_3D_nM_3$, где $n=1\div 6$, и циклодиметилсилоксанов D_m ($m=3\div 8$) ниже, чем у алканов того же молекулярного веса^{139, 348}. При увеличении числа n на единицу теплота испарения полидиметилсилоксана увеличивается только на 960 ккал/моль.

С повышением молекулярного веса температура кипения полидиметилсилоксанов растет медленнее, чем в случае n -алканов.

Теплоемкости диметилсилоксановых полимеров с вязкостью 0,65—1000 сст (0,32—0,35 ккал/г·град) несколько ниже, чем соответствующих углеводов¹³⁹.

Вязкость низкомолекулярных линейных и циклических полидиорганисилоксанов значительно ниже, чем углеводов со сравнимым молекулярным весом^{348, 349}. Энергия активации вязкого течения силоксанов также меньше, чем у углеводов. Для полидиметилсилоксанов она равна 3,8 ккал/моль³⁵², для силоксановых полимеров с тетраметиленовыми звеньями в основной цепи



5,41 ккал/моль³⁵³, а для предельных углеводов — 6—7 ккал/моль³⁵³. Средняя длина сегмента течения высокомолекулярного полидиметилсилоксана равна 7,2 силоксановых звена³⁵², в то время как длина сегмента течения длинных углеводородных цепей составляет 20—25 звеньев³⁵⁴.

При замещении метильных групп в полидиметилсилоксане на полярные хлорметильные³⁵⁵, фенильные¹⁰⁸ или хлорфенильные³⁵⁶ группы энергия активации вязкого течения возрастает. Для полиметилпропилсилоксана она равна 4,3 ккал/моль, для полиметил-3,3,3-трифторпропилсилоксана — 7,9 ккал/моль, для полиметилфенилсилоксана — 11,9 ккал/моль³⁵⁷.

При повышении давления вязкость полидиорганисилоксанов увеличивается в большей степени, чем вязкость углеводов³⁵⁸. С увеличением скорости сдвига вязкость полисилоксанов уменьшается, и при высоких скоростях сдвига изменение вязкости при изменении температуры становится несущественным³⁵⁹.

Низкий температурный коэффициент вязкости полидиметилсилоксанов^{108, 350, 352, 353, 359} и уменьшение их вязкости с увеличением скорости сдвига свидетельствуют о том, что силоксановые молекулы имеют конформацию клубка. Действительно, структура свернутой силоксановой молекулы с «торчащими наружу» алкильными группами обуславливает незначительное межмолекулярное взаимодействие, следствием которого и является относительно низкая вязкость. При повышении температуры молекулы распрямляются, межмолекулярное взаимодействие усиливается, что приводит к повышению вязкости, частично компенсирующему обычное понижение вязкости с температурой. В результате температурный коэффициент вязкости полиметилсилоксана значительно ниже, чем у углеводов.

Свернутость силоксановой цепи в «клубок», вероятно, является причиной большого отклонения значений теплот смешения полидиметилсилоксанов с бензолом от теоретически рассчитанных³⁶⁰.

Действительно, в полидиметилсилоксановой пленке на поверхности воды силоксановая цепь при 20° свернута в спираль, содержащую шесть мономерных звеньев в витке³⁴⁷. С ростом температуры длина витка спи-

рали увеличивается. Замещение метильных групп фенильными уменьшает склонность силоксановой цепи к сворачиванию^{108, 347}. Еще в большей степени эта тенденция проявляется при замене метильных групп этильными³⁴⁷.

Спиралевидная форма силоксановой молекулы (рис. 2) установлена также электронографическим³⁶¹ и рентгеноструктурным²¹ методами.

Рентгеноструктурное исследование растянутого полидиметилсилоксанового каучука²¹ и резины на его основе²² показало, что в моноклинной ячейке с параметрами (Å): $a=13,0$, $b=8,3$, $c=7,75$, $\beta=120^\circ$ расположено шесть силоксановых связей.

В молекуле полидиметилсилоксана *транс*-конфигурация предпочтительна перед *гош*-конфигурацией^{362, 363}.

Закручивание силоксановой молекулы в спираль объясняют^{362, 364} склонностью слабых диполей Si—O к внутримолекулярной компенсации в результате того, что каждому диполю Si—O соответствует диполь с другой ориентацией O—Si. Внутримолекулярная компенсация индивидуальных диполей подтверждается незначительным изменением дипольного момента с увеличением молекулярного веса полидиорганисилоксанов.

Учитывая полярный характер связи Si—O, многие физические свойства полидиорганисилоксанов: гидрофобность, сжимаемость, поверхностные свойства и т. п. можно объяснить только спиралевидной структурой макромолекулы, образующей «клубок» с «выставленными наружу» углеводородными радикалами^{139, 347, 350, 360}.

При этом, однако, не следует забывать, что к ослаблению межмолекулярного взаимодействия должен также приводить эффект ($p \rightarrow d$)_π-связывания в системе Si—O—Si.

По данным спектроскопии ПМР в полидиметилсилоксане даже при очень низких температурах (-136°) имеется сегментальное движение^{365–372}, которое приписывается дрейфу цепи. Сегментальная подвижность полидиметилсилоксанового каучука значительно выше, чем натурального³⁷³. Сопоставление диэлектрических свойств полидиметилсилоксана с данными ПМР и рентгеноструктурного анализа позволило предположить³⁶⁵, что в кристаллическом полимере при температуре значительно ниже температуры плавления кристаллов существует движение второго рода, которое предшествует началу вращения цепи. Вычисленная из данных ПМР энергия активации вращения цепи полидиметилсилоксана равна 8 Дж/моль ³⁶⁵.

В полидиметилсилоксанах метильные группы вращаются с необычной легкостью вокруг связей Si—C даже при -196° *^{368–371}. Такое вращение метильных групп, вероятно, также является одной из причин увеличенных расстояний между макроцепями и ослабленного межмолекулярного взаимодействия в полидиметилсилоксанах³⁷⁰. Напротив, вращение фенильных групп при низких температурах заторможено полностью, и даже при комнатной температуре наблюдается некоторая заторможенность их вращения³⁷¹. Следствиями легкости вращения метильных групп являются большой молярный объем и низкая плотность энергии когезии^{139, 350} полидиметилсилоксана. Средний молярный объем звена Me_2SiO равен $75,5 \text{ мл/моль}$ ³⁷⁴. Именно низкая плотность энергии когезии полидиметилсилоксана, значительно меньшая, чем у других полимеров, обуславливает сравнительно невысокую температуру кипения, малую теплоту испарения, небольшое поверхностное натяжение, большую сжимае-

* Аномально большая подвижность метильных групп, приписываемая «неплоским» деформациям связей Si—O—Si, обнаружена и при рентгенографическом исследовании структур, содержащих плоский шестичленный силоксановый цикл^{25, 29}.

мость, низкую диэлектрическую проницаемость жидких полидиметилсилоксанов, а также небольшую теплоту плавления и умеренную адгезию высокомолекулярных полидиметилсилоксанов.

Слабость межмолекулярных сил проявляется и в ряде других свойств полидиметилсилоксанов. Более низкие скорости ультразвука в полидиметилсилоксанах по сравнению с большинством органических жидкостей с близкой плотностью^{139, 375, 376} свидетельствуют о рыхлой упаковке и слабом межмолекулярном взаимодействии силоксановых молекул.

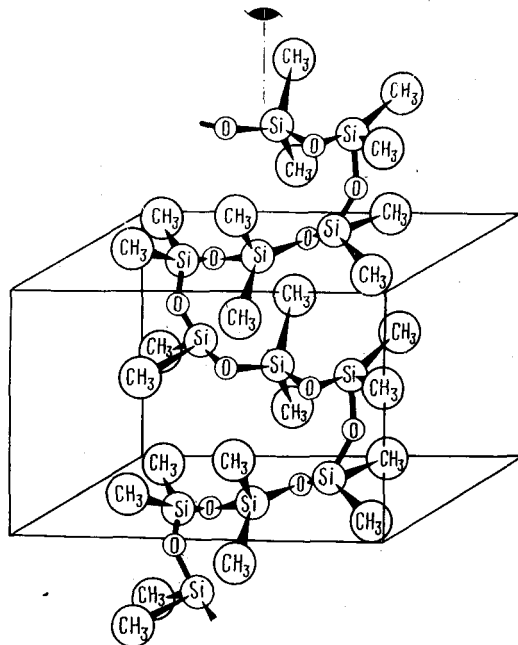


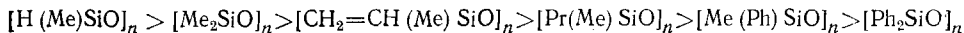
Рис. 2. Кристаллическая структура полидиметилсилоксана²¹

Полидиметилсилоксан становится каучукоподобным лишь при достаточно высоком молекулярном весе ($\sim 10^6$), а при молекулярном весе $4 \cdot 10^5$, хотя и является твердым, но течет на холоду. В отличие от других каучуков, ненаполненные вулканизаты полидиметилсилоксана имеют очень низкую прочность ($2-5 \text{ кг/см}^2$)³⁷⁷. Для силоксановых каучуков характерно также значительно меньшее падение прочности при повышении температуры, чем для других эластомеров³⁷⁷.

Из всех известных эластомеров полидиметилсилоксановый каучук имеет самую низкую температуру стеклования (-123°)³⁷⁸. Слабым межмолекулярным взаимодействием и подвижностью силоксановых молекул при низких температурах объясняется и большая скорость кристаллизации полидиметилсилоксанового каучука, который без переохлаждения быстро кристаллизуется при -54° ^{379, 380}.

Замещение метильных групп в полидиметилсилоксане на винильные не влияет на подвижность полимерных цепей³⁷¹. Введение 3,3,3-трифторпропильных групп также мало сказывается на молекулярном движении³⁷¹, но замена диметилсилоксановых звеньев метилфенилсилоксановыми³⁷² или дифенилсилоксановыми³⁷¹ значительно затрудняет движение. Замещение метильных групп в полидиметилсилоксане атомами водорода, напротив, увеличивает подвижность силоксановых цепей³⁷².

Таким образом, подвижность молекул полисилоксанов уменьшается в ряду:



Результаты исследований полисилоксанов методом ПМР хорошо согласуются с данными по термодинамической гибкости полимерных молекул силоксанов, полученными при изучении растворов полимеров методами светорассеяния, осмометрии и вискозиметрии³⁶¹⁻³⁸⁷. Хотя вращение полимерной цепи вокруг связи Si—O в определенной степени ограничено (величина невозмущенного среднеквадратичного расстояния между концами полимерной молекулы намного больше теоретически вычисленной для свободного вращения), тем не менее, гибкость силоксановой молекулы значительно выше, чем гибкость цепей других полимеров³⁸¹⁻³⁸⁷.

Результаты калориметрического исследования процесса смешения полидиметилсилоксана с различными растворителями также позволили сделать вывод о большой гибкости молекул этого полимера^{360, 363, 364}. О том же свидетельствуют значительные величины атомной поляризации (P_a) и аномально короткие времена диэлектрической релаксации дисилоксанов⁹⁹ и циклосилоксанов³⁸⁸. Близость значений P_a у гексаметилдисилоксана и D_3 ³⁸⁸ указывает на существенно меньшую гибкость связей Si—O в D_3 . В то же время в малонапряженном цикле D_4 , судя по величине P_a , гибкость силоксановых связей значительно выше и близка к их гибкости в линейных полидиметилсилоксанах⁹⁹.

Большая гибкость углов Si—O—Si обуславливает возможность существования многих циклосилоксанов в виде нескольких энергетически равновыгодных конформеров, легко переходящих друг в друга^{28, 389, 390}. С этим предположением хорошо согласуются результаты расчета интегралов перекрывания *d*- и *p*-орбиталей для различных конфигураций силоксановых колец³⁹¹.

Для A_3^* изолированы две кристаллические модификации (ромбическая и триклинная), для A_4 — три³⁹⁰. По спектроскопическим данным для диметилциклосилоксанов с нечетным числом силоксановых звеньев ($n > 3$) возможна лишь одна конформация, в которой все атомы кремния находятся в одной плоскости, а все атомы кислорода — в другой, ей параллельной³⁹². При четном n возможны две (или более) конформации циклосилоксанов. Складчатый цикл D_4 может существовать в виде трех конформеров различной симметрии. Одна из них присутствует в газовой и жидкой фазе³⁹³, а две другие — в кристаллическом состоянии. В низкотемпературной модификации D_4 четыре атома кислорода и четыре атома кремния лежат соответственно в двух плоскостях, расположенных под углом 30°⁶¹. Некоторые октаорганилсилесквиоксаны также существуют в виде двух модификаций³⁸⁹.

Рентгеноструктурные исследования силикатов свидетельствуют о существовании различных равновесных конформаций и в циклических силикатных анионах, что обуславливается высокой гибкостью силоксановой цепи⁶¹.

Спектроскопические исследования и термодинамические расчеты позволили заключить, что вращение вокруг связи Si—O в силоксанах является практически свободным (потенциальный барьер не превышает нескольких десятых ккал/моль)^{9, 382, 393}. По-видимому, все же вращение вокруг силоксановой связи всегда в той или иной степени ограничено во

* $A-C_6H_5(CH_3)SiO$

всех соединений, и величина энергетического барьера в большой мере зависит от природы заместителей у атомов кремния.

Гибкость полисилоксановой молекулы уменьшается при замещении метильных групп у атомов кремния пропиловыми³⁹⁴, трифторпропиловыми³⁸⁴ или фенильными³⁸⁴. При наличии двух фенильных групп у одного атома кремния гибкость силоксанового полимера существенно меньше, чем гибкость метилфенилсилоксанового полимера с тем же содержанием фенильных групп.

Так, термодинамическая гибкость полиметилфенилсилоксана соответствует гибкости диметил-дифенилсилоксанового сополимера, содержащего 25—30 мол. % дифенилсилоксановых звеньев^{385, 388}.

Особенно сильно уменьшается гибкость силоксановой молекулы при переходе от линейной структуры к «лестничной», хотя вращательная подвижность фенильной группы в метилфенилсилоксановом линейном полимере и в лестничном фенилсилоксане $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ приблизительно одинакова, жесткость последнего значительно больше³⁹⁵⁻⁴⁰². Число звеньев (50) в сегменте лестничного фенилсилоксана в 10 раз больше, чем в сегменте метилфенилсилоксанового полимера^{89, 395, 401}.

Термодинамическая гибкость полидиметилсилоксана увеличивается при введении в силоксановую цепь фениленовых групп⁴⁰².

С некоторыми вопросами влияния природы силоксановой связи на свойства кислородных соединений кремния, которые из-за ограниченности объема здесь не рассматриваются, можно ознакомиться в монографиях и обзорах^{56, 403-405}.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, Chem. Ber., 50, 169 (1917).
2. D. P. Craig, A. Makcoll, R. E. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332.
3. D. P. Craig, E. A. Magnusson, Там же, 1956, 4895.
4. D. P. Craig, C. Zanli, J. Chem. Phys., 37, 601 (1962).
5. J. W. Linnet, C. E. Mellish, Trans. Faraday Soc., 50, 655 (1954).
6. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 15.
7. D. W. Cruickshank, J. Chem. Soc., 1961, 5486.
8. A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, T. Treutleberg, Acta Chem. Scand., 17, 2455 (1963).
9. R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. Schumb, J. Am. Chem. Soc., 78, 1327 (1956).
10. D. C. McKean, Spectrochim. Acta, 13, 38 (1958).
11. D. C. McKean, R. Taylor, L. A. Woodward, Proc. Chem. Soc., 1959, 321.
12. R. Thompson, J. Chem. Soc., 1953, 1908.
13. K. Matsumura, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 801 (1962).
14. А. Ф. Скрышевский, В. П. Клочков, Ю. В. Пасечник, Ж. структ. химии, 2, 140 (1961).
15. M. Yokoi, K. Yamasaki, A. Kotera, Y. Ueda, J. Chem. Phys., 18, 1414 (1950).
16. M. Yokoi, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 100 (1957).
17. J. R. Aronson, R. C. Lord, D. W. Robinson, J. Chem. Phys., 33, 1004 (1960).
18. Т. Ф. Тенишева, А. Н. Лазарев, Ж. неорг. матер., 4, 1952 (1968).
19. W. Airey, C. Glidewell, O. W. Rankin, A. C. Robiette, G. M. Sheldrick, Trans. Farad. Soc., 66, 551 (1970).
20. M. Yokoi, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 106 (1957).
21. G. Damaschun, Plaste und Kautschuk, 10, 68 (1963).
22. G. Damaschun, Kolloid. Ztschr., 180, 65 (1962).
23. E. H. Aggarwal, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 18, 42 (1950).
24. P. W. Allen, L. E. Sutton, Acta Cryst., 3, 60 (1950).
25. W. L. Roth, D. Harker, Там же, 1, 34 (1948).
26. Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, ДАН, 173, 598 (1967).
27. W. Simmler, W. Meisse, H. Walz, Angew. Chem., 73, 547 (1961).
28. H. Steinjink, B. Post, J. Fankuchen, Acta Cryst., 8, 420 (1955).
29. L. K. Frevel, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 67, 2275 (1945).
30. T. Higuchi, A. Shimada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1316 (1966).
31. T. Higuchi, A. Shimada, Там же, 40, 752 (1967).

32. T. Tanaka, N. Kasai, K. Kakudo, Там же, 36, 585 (1963).
33. K. Larsson, Arkiv Kemi, 16, 203 (1960).
34. W. J. Kroenke, L. E. Sutton, R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).
35. Chem. Eng. News, 40, 42 (1962).
36. R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 717 (1962).
37. K. Iguchi, J. Chem. Phys., 22, 1937 (1954).
38. C. Glidewell, D. W. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, J. Molec. Struct., 5, 417 (1970).
39. C. Glidewell, D. W. Rankin, A. G. Robiette, Trans. Faraday Soc., 65, 2621 (1969).
40. N. Kasai, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 605 (1954).
41. M. Kakudo, T. Watase, Technology Repts. Osaka Univ., 2, 247 (1952).
42. M. Kakudo, T. Watase, J. Chem. Phys., 21, 167 (1953).
43. M. Kakudo, T. Watase, Technol. Repts. Osaka Univ., 2, 50 (1952).
44. E. Weiss, K. Hoffmann, H. Grutzmacher, Chem. Ber., 103, 1190 (1970).
45. F. P. Boer, F. P. Remoortere, J. Am. Chem. Soc., 92, 801 (1970).
46. F. P. Boer, J. W. Turley, Там же, 91, 4134 (1969).
47. F. P. Boer, J. W. Turley, J. J. Flynn, Там же, 90, 5102 (1968).
48. J. W. Turley, F. P. Boer, Там же, 91, 4129 (1969).
49. J. W. Turley, F. P. Boer, Там же, 90, 4026 (1968).
50. F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, Там же, 90, 6973 (1968).
51. J. J. Flynn, F. P. Boer, Там же, 91, 5756 (1969).
52. H. Schmidbaur, Angew. Chem., 75, 137 (1963).
53. H. Schmidbaur, Chem. Ber., 97, 842 (1964).
54. M. Bonamico, G. Dessy, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1786.
55. G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, Там же, 1969, 2160.
56. C. Eaborn, Organosilicon compounds, Butterworths Sci., London, 1960.
57. W. Noll, Angew. Chem., 75, 123 (1963).
58. F. Liebau, Acta Cryst., 14, 1103 (1961).
59. J. V. Smith, S. W. Bailey, Там же, 16, 801 (1963).
60. J. V. Smith, Там же, 7, 479 (1954).
61. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», Л., 1968.
62. М. Г. Воронков, ДАН, 138, 106 (1961).
63. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947, стр. 77.
64. R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Canad. J. Chem., 42, 2496 (1964).
65. В. В. Пчелинцев, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, ЖОХ, 43, 1200 (1973).
66. M. T. Shaw, J. Chem. Soc., 1957, 2831.
67. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей. Изд. АН СССР, М., 1961.
68. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964, стр. 235.
69. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франк-вич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 100.
70. T. Tanaka, T. Watase, J. Chem. Phys., 22, 1268 (1954).
71. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1258 (1959).
72. K. B. Goldblum, L. S. Moody, Ind. Eng. Chem., 47, 847 (1955).
73. G. C. Baldwin, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1980.
74. T. Tanaka, U. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 15 (1955).
75. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase, J. Chem. Phys., 22, 957 (1954).
76. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase, Там же, 19, 1330 (1951).
77. Ю. Б. Наджафов, Автореф. канд. диссерт., МХТИ, М., 1965.
78. H. E. O'Neal, M. A. Ring, Inorg. Chem., 5, 435 (1966).
79. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 282 (1960).
80. R. M. Mathur, Chem. a. Ind. 1957, 1125.
81. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Am. Chem. Soc., 82, 1883 (1960).
82. Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагеева, Е. Г. Каган, Высокомолекуляр. соед., 13Б, 95 (1971).
83. A. L. Smith, N. C. Angelotti, Spectrochim. Acta, 15, 412 (1959).
84. U. Blukis, N. Kasai, R. J. Myers, J. Chem. Phys., 38, 2753 (1963).
85. C. B. Moore, H. A. Dewhurst, J. Org. Chem., 27, 693 (1962).
86. W. C. Hammann, C. F. Hobbs, D. J. Bauer, Там же, 32, 2841 (1967).
87. Л. Л. Бурштейн, Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 33, 2789 (1963).
88. А. Л. Клебанский, Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, Е. Г. Каган, Там же, 32, 323 (1962).
89. Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, В. П. Чурмаева, в сб.: Газовая хроматография, 1971, № 15, 56.
90. M. S. Beervers, J. A. Semlyen, Polymer, 12, 373 (1971).
91. I. P. Yudina, Yu. A. Yujelevsky, K. I. Sakodinsky, J. Chromatogr., 38, 240 (1968).

92. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, ЖПХ, 38, 2862 (1965).
93. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Тимофеева, Т. Д. Долецкая, А. Л. Клебанский, Высокомол. соед., 13А, 183 (1971).
94. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. А. Чернышев, Там же, 12Б, 332 (1970).
95. Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. А. Чернышев, А. Г. Кузнецова, Там же, 15Б, 827 (1973).
96. R. Varma, A. G. MacDiarmid, J. G. Miller, Inorg. Chem., 3, 1754 (1964).
97. R. O. Saner, D. J. Mead, J. Am. Chem. Soc., 68, 1794 (1946).
98. А. А. Гундырев, Н. С. Наметкин, Г. М. Панченков, А. В. Топчиев, ДАН, 129, 1325 (1959).
99. R. S. Holland, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 77, 268 (1955).
100. J. Kurita, M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 160 (1954).
101. C. W. H. Cumper, A. Melnikoff, A. J. Vogel, J. Chem. Soc. (A), 1966, 246.
102. H. Freiser, M. V. Eagle, J. Speier, J. Am. Chem. Soc., 75, 2824 (1953).
103. L. Malatesta, R. Pizzotti, Gazz. Chim. Ital., 73, 143 (1945); С. А., 38, 3885 (1944).
104. R. Varma, A. G. MacDiarmid, J. G. Miller, J. Organomet. Chem., 9, 77 (1967).
105. V. Vaisarova, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 33, 859 (1968).
106. S. Dasgupta, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 47, 2911 (1967).
107. E. B. Baker, A. J. Barry, M. J. Hanter, Ind. Eng. Chem., 38, 1117 (1946).
108. J. Nagy, T. Gabor, K. Becker-Palissy, J. Organomet. Chem., 6, 614 (1966).
109. C. Sutton, J. E. Mark, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 12, 73 (1971).
110. Y. Chvalovsky, Pure Appl. Chem., 13, 231 (1966).
111. J. D. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 75, 6313 (1953).
112. M. Prober, Там же, 77, 3224 (1955).
113. Ю. А. Южелевский, Е. Б. Дмоховская, А. Л. Клебанский, Н. В. Козлова, Высокомол. соед., 11А, 432 (1969).
114. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Федосеева, Там же, 12А, 1585 (1970).
115. W. T. Grubb, R. C. Robert, J. Am. Chem. Soc., 75, 2230 (1953).
116. Jen-Inan Chien, J-Hui P'ang, Jen-Chien Wu, Hua Hsueh Pao, 25, 110 (1959); С. А., 54, 6229 (1960).
117. P. Manret, A. Abadle, R. Calas, J. Valade, Bull. Soc. Chem. France, 1967, 1221.
118. C. W. Cumper, J. Chem. Soc., (A), 1966, 323.
119. P. Svoboda, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 36, 2174 (1971).
120. K. Ulbricht, V. Vaisarova, V. Barant, V. Chvalovsky, J. Organomet. Chem., 13, 343 (1968).
121. V. Chvalovsky, V. Bazant, Helv. chim. acta, 52, 2398 (1969).
122. V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 3784 (1967).
123. H. O. Spanschus, A. P. Mills, J. M. Scott, C. A. Mackenzie, J. Am. Chem. Soc., 72, 1377 (1950).
124. И. Я. Штраус, Л. А. Май, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 172.
125. И. Я. Штраус, Автореф. кандид. диссерт. АН Латв. ССР, отд. хим. и биол. наук, Рига, 1972.
126. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавина, ДАН, 68, 859 (1949).
127. Л. А. Май, И. Я. Штраус, Реакц. способность орг. соед., 2, 122 (1965).
128. J. Nagy, N. Ferenczi-Gress, R. Farkas, Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 52, 319 (1967).
129. W. J. Svirbely, J. J. Lander, J. Am. Chem. Soc., 70, 4121 (1948).
130. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавина, ДАН, 79, 599 (1951).
131. И. Я. Штраус, Л. А. Май, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1971, 416.
132. М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан, ХГС, 1965, 58.
133. И. В. Мажейка, Л. И. Либерт, Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Там же, 1968, 561.
134. В. А. Четверикова, В. А. Коган, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, О. А. Осипов, Там же, 1969, 444.
135. М. Г. Воронков, Pure Appl. Chem., 13, 35 (1966).
136. О. А. Осипов и др. Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», М., 1971.
137. П. Адамски, Высокомол. соед., 14А, 518 (1972).
138. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 68, 954 (1946).
139. А. Барри, Х. Бек, Неорганические полимеры, «Мир», М., 1965, стр. 153—257.
140. L. A. Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87 (1960).
141. A. L. Smith, Там же, 19, 849 (1963).
142. G. Engelhardt, H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 336, 286 (1965).
143. H. Bürger, Forsch. Forsch., B9, 1 (1967).
144. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, М., ИЛ., 1963.
145. Н. А. Чумаевский, Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB групп, «Наука», М., 1971.

146. Инфракрасные спектры щелочных силикатов, под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской, «Химия», 1970.
147. H. Kriegsmann, Pure Appl. Chem., 13, 203 (1966).
148. F. Höfler, E. Hegge, Monatsch. Chem., 103, 1513 (1972).
149. А. Н. Лазарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 235.
150. N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
151. R. E. Richards, H. W. Tompson, J. Chem. Soc., 1949, 124.
152. А. Н. Лазарев, К. Пойкер, Л. Л. Шуковская, Ж. неорг. матер., 3, 2021 (1967).
153. Н. В. Козлова, В. П. Базов, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1971, 604.
154. F. Höfler, Тезисы V Междунар. конгресса по металлоорганической химии, М., 1971, т. II, стр. 439.
155. А. Н. Лазарев, Кр. Пойкер, Э. В. Кухарская, Ж. неорг. матер., 3, 2029 (1967).
156. Н. О. Буланин, Б. Н. Долгов, Т. А. Сперанская, А. П. Харитонов, ЖФХ, 31, 1321 (1957).
157. A. N. Lazarev, Spectrochim. Acta, 27, 2291 (1971).
158. А. Н. Лазарев, К. Пойкер, Т. Ф. Тенишева, ДАН, 175, 1322 (1967).
159. Л. А. Озолин, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 149.
160. К. Пойкер, А. Н. Лазарев, Ж. неорг. матер., 4, 1513 (1968).
161. А. М. Прима, А. Т. Кононкова, в сб. Оптика и спектроскопия, «Наука», 1967, вып. 3, 165.
162. И. Ф. Ковалев, Л. А. Озолин, М. Г. Воронков, Л. А. Жазата, Там же, 301.
163. К. Пойкер, А. Н. Лазарев, Ж. неорг. матер., 4, 1716 (1968).
164. Т. Ф. Тенишева, А. Л. Лазарев, М. Г. Воронков, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Труды совещ., изд. ЦБТИ, Л., 1958, вып. 3, 66.
165. H. Bürger, K. Buczuk, F. Höfler, W. Sawodny, Spectrochim. Acta, 25A, 1891 (1969).
166. J. Duchesne, J. Chem. Phys., 16, 1009 (1948).
167. J. Földesi, F. Török, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 53, 1 (1967).
168. L. Jensovsky, Ztschr. Chem., 3, 453 (1963).
169. K. Iguchi, J. Phys. Rad., 16, 401 (1955).
170. H. Kriegsmann, G. Engelhardt, Ztschr. anorg. allg. Chem., 370, 320 (1961).
171. H. Kriegsmann, Там же, 299, 138 (1959).
172. H. Kriegsmann, Там же, 299, 78 (1959).
173. H. Kriegsmann, K. Licht, Ztschr. Elektrochem., 62, 1163 (1958).
174. H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 294, 113 (1958).
175. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., 61, 1088 (1957).
176. A. Stuart, H. Breederveld, Rec. trav. Chim., 74, 747 (1955).
177. H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., 275, 225 (1954).
178. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1753 (1961).
179. И. Ф. Ковалев, Л. А. Озолин, В. А. Арбузова и др., Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 533.
180. А. Н. Лазарев, Оптика и спектроск., 18, 792 (1965).
181. А. Н. Лазарев, К. Пойкер, Ж. неорг. матер., 4, 1720 (1968).
182. И. Ф. Ковалев, И. В. Шевченко, М. Г. Воронков, Н. В. Козлова, ДАН, 212, 101 (1973).
183. Л. М. Волкова, П. А. Чумаевский, ДАН, 173, 120 (1967).
184. D. W. Robinson, W. J. Lafferty, J. Chem. Phys., 35, 2245 (1961).
185. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Т. Ф. Тенишева, Оптика и спектроск., 5, 365 (1958).
186. G. Engelhardt, H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 330, 155 (1964).
187. H. Murata, M. Kumada, J. Chem. Phys., 21, 945 (1953).
188. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., 64, 541 (1960).
189. C. C. Cerato, H. C. Beachele, J. L. Laner, J. Chem. Phys., 22, 1 (1954).
190. M. Horak, B. Schneider, V. Bazant, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 24, 3381 (1959).
191. A. Marchand, J. Valade, M. T. Tord, J. Chim. Phys. Phys.-chim. Biolog., 59, 1142 (1962).
192. A. Marchand, J. Valade, J. Organomet. Chem., 12, 305 (1968).
193. H. Kriegsmann, K. H. Schwilke, Ztschr. phys. Chem. (Leipzig), 209, 261 (1958).
194. G. Engelhardt, H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 328, 194 (1964).
195. R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Canad. J. Chem., 42, 2496 (1964).
196. J. R. Daring, K. L. Hellams, Inorg. Chem., 8, 944 (1969).
197. H. Burger, M. Schulz, Ztschr. Chem., 8, 256 (1968).
198. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, В. П. Давыдова, ДАН, 158, 648 (1964).
199. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Оптика и спектроск., 8, 614 (1960).
200. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, см.¹⁶⁴, стр. 52.
201. J. H. Brown, J. Am. Chem. Soc., 87, 4317 (1965).
202. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, ДАН, 160, 1307 (1965).

203. H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 298, 223 (1959).
204. R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 659 (1960).
205. R. Okawara, U. Takahashi, M. Sakijama, Там же, 30, 608 (1957).
206. M. Sakijama, Technol. Repts. Osaka Univ., 8, 163c (1958); C. A. 53, 7763 (1959).
207. K. A. Andrianov, A. A. Izmailov, J. Organomet. Chem., 8, 443 (1967).
208. R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 154 (1958).
209. C. Fischer, H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 367, 219 (1969).
210. H. Kriegsmann, Там же, 298, 232 (1959).
211. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., 65, 342 (1961).
212. H. Kriegsmann, Там же, 64, 848 (1960).
213. M. Sakijama, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 67 (1958).
214. Г. Г. Купей, М. П. Лисица, Оптика и спектроск., 12, 714 (1962).
215. T. Takiguchi, M. Abe, K. Takatani, K. Urano, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 619 (1966).
216. Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, ДАН, 173, 598 (1967).
217. J. C. Murray, R. K. Griffith, J. Org. Chem., 29, 1215 (1964).
218. K. Olsson, Arkiv Kemi, 13, 367 (1958).
219. M. Sprung, F. O. Guenther, J. Polymer. Sci., 28, 17 (1958).
220. Е. Н. Тихомирова, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, А. Л. Жагата, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 110.
221. В. А. Арбузова, И. Ф. Ковалев, Е. Н. Тихомирова, М. Г. Воронков, Л. А. Жагата, ДАН, 174, 320 (1967).
222. R. Forneris, E. Funk, Ztschr. Elektrochem., 62, 1130 (1958).
223. H. Murata, J. Chem. Phys., 20, 347 (1952).
224. И. Ф. Ковалев, Л. А. Озолин, М. Г. Воронков, Л. А. Жагата, Intern. Symp. Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, стр. 22.
225. J. Nagy, P. Hencsei, J. Organomet. Chem., 24, 285 (1970).
226. А. П. Крешков, Ю. А. Михайленко, Г. Ф. Якимович, ЖФХ, 28, 537 (1954).
227. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Оптика и спектроск., 4, 180 (1958).
228. А. Н. Лазарев, Т. П. Тулуб, Я. С. Бобович, Там же, 4, 417 (1958).
229. А. Н. Лазарев, Там же, 8, 511 (1960).
230. М. Г. Воронков, А. Н. Лазарев, А. К. Байгожин, ЖОХ, 26, 3072 (1956).
231. Н. А. Чумаевский, Оптика и спектроск., 10, 69 (1961).
232. H. Breckderveld, H. Waterman, Rec. trav. chim., 73, 871 (1954).
233. E. W. Abel, J. Chem. Soc., 1960, 4406.
234. J. Nagy, P. Hencsei, T. Gabor, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69, 411 (1971).
235. H. Murata, J. Chem. Phys., 20, 1184 (1952).
236. W. E. Newton, E. Cr. Rochow, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2664.
237. J. Prejzner, Roczn. Chem., 41, 29 (1967).
238. W. Rodziewicz, Z. Michalowski, Там же, 43, 469 (1969).
239. W. Rodziewicz, Z. Michalowski, Там же, 43, 268 (1969).
240. G. R. Wilson, A. G. Smith, F. C. Ferris, J. Org. Chem., 24, 1717 (1959).
241. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 762 (1958).
242. T. Tanaka, Там же, 33, 446 (1960).
243. J. Simon, H. O. McMahon, J. Chem. Phys., 20, 905 (1952).
244. J. Weiler, Ztschr. Phys., 80, 617 (1933).
245. А. Н. Лазарев, Оптика и спектроск., 4, 805 (1958).
246. Ю. П. Егоров, М. Г. Воронков, Г. Б. Луценко, Г. И. Зелчан, ХГС, 1966, 24.
247. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, В. Н. Князев, ЖОХ, 37, 2128 (1967).
248. T. Földesi, F. Török, см.²²⁴, стр. 216.
249. Е. И. Покровский, Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды совещ. «Химия», Л., 1968, 88.
250. Y. Nakaido, T. Takiguchi, J. Org. Chem., 26, 4144 (1961).
251. R. Okawara, D. E. Webster, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 82, 3287 (1960).
252. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Оптика и спектроск., 8, 606 (1960).
253. K. Licht, H. Kreigsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 323, 190 (1963).
254. Я. И. Рыскин, М. Г. Воронков, ЖФХ, 30, 2275 (1956).
255. Э. А. Кириченко, В. Д. Давыдов, Там же, 43, 1897 (1969).
256. V. A. Zeidler, C. A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174 (1957).
257. В. И. Бессонова, Т. П. Авилова, В. Т. Быков, см.¹⁵⁴, стр. 230.
258. В. А. Дроздов, Г. С. Каретников, И. Ю. Орлова, ЖФХ, 40, 695 (1966).
259. К. А. Андрианов, Т. П. Марфенкова, Л. М. Хананашвили, А. С. Шапатын, Высокомол. соед., 5, 1552 (1963).
260. К. А. Андрианов, Н. П. Гашикова, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 857.
261. М. Г. Воронков, Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, В. Л. Пестунович, ЖОХ, 37, 2065 (1967).
262. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, Там же, 36, 2014 (1966).
263. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, Там же, 36, 525 (1966).
264. А. П. Крешков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, Там же, 36, 307 (1966).

265. Е. Е. Шестаков, Э. В. Судакова, И. Б. Клименко и др., Кремнийорганические материалы, Труды совещ., «Химия», Л., 1971, стр. 143.
266. К. А. Андрианов, Пласт. массы, 1960, № 12, 23.
267. C. G. Barracloagh, D. C. Bradley, J. Lewis, I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1961, 2601.
268. A. G. Davies, D. G. Harrison, A. G. Silk, Chem. a. Ind., 1968, 949.
269. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 83, 2963 (1961).
270. H. Schmidbaur, H. Hussek, J. Organomet. Chem., 1, 244 (1963).
271. B. L. Chamberland, A. G. Diarmid, J. Am. Chem. Soc., 83, 549 (1961).
272. H. Schmidbaur, Chem. Ber., 96, 2696 (1963).
273. H. Schmidbaur, H. S. Arnold, E. Beinhofner, Там же, 97, 449 (1964).
274. H. Schmidbaur, Там же, 98, 83 (1965).
275. H. Schmidbaur, B. Armer, Там же, 100, 1521 (1967).
276. H. Schmidbaur, F. Schindler, Angew. Chem., 77, 865 (1965).
277. H. Schmidbaur, W. Findeiss, Chem. Ber., 99, 2187 (1966).
278. H. Schmidbaur, F. Schindler, Там же, 99, 2178 (1966).
279. F. Schindler, H. Schmidbaur, U. Krueger, Angew. Chem., 77, 865 (1965).
280. F. Schindler, H. Schmidbaur, Chem. Ber., 101, 1656 (1968).
281. H. Schmidbaur, H. Hussek, J. Organomet. Chem., 1, 257 (1963).
282. H. Schmidbaur, H. Hussek, Там же, 1, 235 (1963).
283. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Chem. Ber., 94, 1138 (1961).
284. A. Yoshimoto, K. Ichiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 466 (1970).
285. A. G. Davis, P. G. Harrison, J. Organomet. Chem., 10, 31 (1967).
286. P. J. Moehs, B. C. Pant, Там же, 22, 37 (1970).
287. T. Takiguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2810 (1968).
288. J. E. Owen, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 331 (1962).
289. D. H. Boal, G. A. Zin, Canad. J. Chem., 48, 3026 (1970).
290. M. Zinbo, W. R. Sherman, Tetrahedron Letters, 1969, 2811.
291. F. C. Lanning, J. Org. Chem., 19, 1171 (1954).
292. A. G. Robiette, J. C. Thompson, Spectrochim. Acta, 21, 2033 (1965).
293. A. Simon, H. Arnold, J. Pract. Chem., 8, 241 (1959).
294. Д. Эмели, Д. Фукей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., 1968, т. 2.
295. C. R. Holzmann, P. C. Lanterbur, J. H. Anderson, W. Koth, J. Chem. phys., 25, 172 (1956).
296. E. Hengge, Monatsch. Chem., 102, 741 (1971).
297. P. C. Lauterbur, в книге: Determination of Org. Struct. Phys. Methods, Acad. Press., N. Y., 1962, 2.
298. H. G. Horn, H. C. Marzmann, Makromol. Chem., 162, 255 (1972).
299. W. McFarlane, J. M. Seaby, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972, 1561.
300. T. Ostdick, P. A. McCusker, Inorg. Chem., 6, 98 (1967).
301. R. L. Scholl, G. E. Maciel, W. K. Musker, J. Am. Chem. Soc., 94, 6376 (1972).
302. G. Engelhardt, H. Jancke, J. Organomet. Chem., 28, 293 (1971).
303. H. C. Marzmann, Chem. Ztg., 97, 128 (1973).
304. H. C. Marzmann, Там же, 96, 288 (1972).
305. H. C. Marzmann, H. G. Horn, Naturforsch., 276, 1448 (1972).
306. B. K. Hunter, L. W. Reeves, Canad. J. Chem., 46, 1399 (1968).
307. P. R. Wels, в книге Determination Org. Struct. Phys. Methods, Acad. Press, N. Y., 1971, 4, стр. 5233.
308. J. T. Wang, C. H. Van Dyke, Inorg. Chem., 6, 1741 (1967).
309. N. Viswanathan, C. H. Van Dyke, J. Organomet. Chem., 11, 181 (1968).
310. M. A. Jensen, Там же, 11, 423 (1968).
311. C. Juan, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 37, 2198 (1962).
312. H. A. Brune, Tetrahedron, 24, 79 (1968).
313. H. J. Campbell-Ferguson, J. Phys. Chem., 71, 723 (1967).
314. R. Ditchfield, M. A. Jensen, J. N. Murrel, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1674.
315. E. A. Ebsworth, S. G. Frankiss, Trans. Faraday Soc., 63, 1574 (1967).
316. E. A. W. Ebsworth, J. C. Thompson, J. Chem. Soc. (A), 1967, 69.
317. E. A. W. Ebsworth, S. G. Frankiss, Trans. Faraday Soc., 59, 1518 (1963).
318. E. A. W. Ebsworth, J. J. Turner, J. Chem. Phys., 36, 2628 (1962).
319. H. A. Brune, D. Schulz, Chem. Ber., 100, 3438 (1967).
320. H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc., 85, 2336 (1963).
321. E. R. Malinowski, Там же, 83, 4479 (1961).
322. N. Muller, P. I. Rose, Там же, 84, 3973 (1962).
323. S. G. Frankiss, J. Phys. Chem., 67, 752 (1963).
324. А. Н. Егорович, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Усп. химии, 41, 828 (1972).
325. H. Bürger, J. Organomet. Chem., 18, 299 (1969).
326. G. Engelhardt, Там же, 11, 243 (1968).
327. G. Engelhardt, Там же, 8, 27 (1967).
328. D. E. Williams, G. M. Rank, D. E. Spielvogel, Там же, 69, 69 (1974).

329. H. J. Hickton, A. Holt, J. Homer, A. W. Jarwie, J. Chem. Soc., (C), 1966, 149.
330. H. Jancke, G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Kriegsmann, Spectrochim. Acta, A25, 85 (1969).
331. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Angew. Chem., 74, 328 (1962).
332. H. Schmidbaur, W. Findeiss, Там же, 76, 753 (1964).
333. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, А. Ф. Лапсина, Э. Я. Лукевиц, в сб. Химия гетероцикл. соед., Рига, 1970, стр. 348.
334. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Г. В. Моцарев, Теор. эксп. хим., 4, 668 (1968).
335. H. A. Brune, Chem. Ber., 97, 2829 (1964).
336. H. A. Brune, Там же, 98, 1998 (1965).
337. H. A. Brune, Там же, 97, 2848 (1964).
338. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, ХГС, 1969, 450.
339. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, А. В. Карлин, Л. Г. Паршина, Реакц. спос. орг. соед., 9, 805 (1972).
340. C. A. Burkhard, E. H. Winslow, J. Am. Chem. Soc., 72, 3276 (1950).
341. А. К. Андрианов, В. И. Сидоров, В. П. Базов, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, ОХН, 1966.
342. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетического каучука, «Химия», Л., 1969, стр. 31—36.
343. P. Henscei, S. Nagy, Per. Polyt. Chem. Eng., Budapest, 13, 351 (1969).
344. J. Nagy, P. Henscei, Там же, 15, 83 (1971).
345. H. Bock, H. Alt, J. Organomet. Chem., 13, 103 (1968).
346. А. Э. Голук, П. Ф. Чолтан, Укр. физич. ж., 7, 42 (1962).
347. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Ind. Eng. Chem., 1947, 1401.
348. M. J. Hunter, F. L. Warrick, J. K. Hyde, C. C. Currie, J. Am. Chem. Soc., 68, 2284 (1946).
349. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, Там же, 68, 667 (1946).
350. E. L. Warrick, M. J. Hunter, A. J. Barry, Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
351. C. C. Currie, Там же, 46, 2331 (1954).
352. D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., 68, 691 (1946).
353. L. H. Somer, G. K. Ansul, Там же, 77, 2482, 1953.
354. W. Kauzmann, H. Euring, Там же, 62, 3113 (1940).
355. F. G. Roeder, Там же, 71, 269 (1949).
356. G. A. Burkhard, Там же, 74, 6275 (1952).
357. K. E. Polmanteer, J. Elastoplastics, 2, 165 (1970).
358. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 77, 115 (1949).
359. J. C. Johnson, J. Chem. Engng Data, 6, 275 (1961).
360. M. J. Nerving, Trans. Faraday Soc., 46, 613 (1950).
361. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 11А, 329 (1969).
362. P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark, J. Am. Chem. Soc., 86, 146 (1964).
363. J. E. Mark, J. Chem. Phys., 49, 1398 (1968).
364. W. Noll, Fortschr. Mineral., 34, 63 (1956).
365. C. M. Huggins, L. E. S. Pierre, A. M. Bueche, J. Phys. Chem., 64, 1304 (1960).
366. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., 55, 361 (1961).
367. H. Kusumoto, I. J. Laurensen, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 32, 724 (1960).
368. E. G. Rochow, F. S. Model, Plaste und Kautschuk, 15, 466 (1968).
369. Lin Kang Jen, U. Robert, Macromolecules, 2, 525 (1969).
370. E. G. Rochow, H. G. LeClair, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 92 (1955).
371. G. Haberland, J. B. Carmichael, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 6, 637 (1965).
372. C. L. Lee, G. G. Haberland, J. Polymer Sci., B3, 883 (1965).
373. E. L. Warrick, Там же, 27, 19 (1958).
374. C. B. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 68, 364 (1946).
375. Л. Бергман, Ультразвук, ИЛ, М., 1957.
376. A. J. Weissler, J. Am. Chem. Soc., 71, 93 (1949).
377. E. Kay, D. K. Thomas, Journ. JKI, 5, 148 (1971).
378. С. Н. Борисов, Каучук и резина, 1966, № 7, 8.
379. K. E. Polmanteer, M. J. Hunter, J. Appl. Polymer Sci., 1, 1 (1959).
380. В. А. Москаленко, Автореф. кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР. Москва, 1972.
381. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 86, 141 (1964).
382. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schultz, Там же, 74, 3364, 1952.
383. P. J. Flory, J. A. Semlyen, Там же, 88, 3269 (1966).
384. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Е. О. Осипчук, см.²¹⁴, стр. 143.
385. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомол. соед., 9А, 2709 (1967).
386. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. О. Осипчук, Там же, 10А, 1097 (1968).
387. Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Там же, 11Б, 693 (1969).

388. S. Dasgupta, S. K. Garg, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 89, 2243 (1967).
389. K. Larsson, Arkiv Kemi, 16, 209 (1960).
390. J. F. Hyde, L. K. Frevel, H. S. Natting, P. S. Petric, M. A. Purcell, J. Am. Chem. Soc., 69, 488 (1947).
391. D. P. Craig, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., 1962, 4118.
392. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1168.
393. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Оптика и спектроск., 18, 217, (1965).
394. C. L. Lee, F. A. Amerson, J. Polymer Sci., A, 2, 5, 829 (1967).
395. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якуш-кина, Высокомол. соед., 9А, 3 (1967).
396. И. И. Твердохлебова, П. В. Лессе, Высокомол. соед., 9В, 118 (1967).
397. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov, I. I. Shtennikova, S. E. Yakush-кина, V. I. Rachotov, J. Polymer Sci., C23, 385 (1968).
398. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 12Б, 597 (1970).
399. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. И. Штенникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Анд-реева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Там же, 10А, 547 (1968).
400. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. П. Охрименко, И. И. Штенникова, Г. А. Фо-мин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Там же, 12А, 1892 (1970).
401. К. А. Андрианов, В. Е. Эскин, О. З. Короткина, В. И. Пахомов, Там же, 13Б, 669 (1971).
402. Е. П. Пискарева, Кандид. диссерт. ИХФ, АН СССР, Москва, 1971.
403. Р. А. Милс, Ф. М. Льюис, Силиконы, «Химия», Л., 1964.
404. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Prague, 1965.
405. А. В. Карлин, В. О. Рейхсфельд, Е. Г. Каган, В. Д. Лобков, Ю. А. Южелевский, И. Г. Гринцевич, Химия и технология кремнийорганических эластомеров, «Химия», М., 1973.

ВНИИ синтетического каучука им. В. С. Лебедева,
Ленинград