

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ**  
**ПОЛИМЕРЫ**



# INORGANIC POLYMERS

Edited by

F. G. A. STONE

Department of Chemistry  
Queen Mary College  
University of London  
London, England

W. A. G. GRAHAM

Arthur D. Little, Inc.  
Cambridge, Massachusetts

ACADEMIC PRESS NEW YORK—LONDON 1962



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

*ПОД РЕДАКЦИЕЙ*

**Ф. СТОУНА и В. ГРЭХЕМА**

*ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО*

*ПОД РЕДАКЦИЕЙ*

**акад. И. В. ТАНАНАЕВА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

**МОСКВА 1965**



С неорганическими полимерами связаны надежды на получение новых материалов, превосходящих по своим свойствам природные и многие уже имеющиеся синтетические материалы.

Книга является первой попыткой обобщить огромный экспериментальный и теоретический материал, полученный в результате изучения неорганических полимеров в течение последнего десятилетия. В книге дан подробный обзор наиболее перспективных неорганических высокомолекулярных соединений: полимеров кремния, фосфора, бора, серы, титана, координационных полимеров. Главное внимание обращено на различные методы синтеза таких полимеров.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся получением и исследованием полимерных материалов, и особенно неорганических и элементоорганических полимеров. Она представляет также большой интерес для всех желающих ознакомиться с этой новой и интересной областью химии.



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время неорганические полимеры привлекают пристальное внимание химиков-неоргаников, о чем свидетельствует резко возросшее в последние годы число исследований, сборников и монографий, относящихся к этому предмету. Интерес к неорганическим полимерам вполне понятен, так как именно с их помощью предполагается во многих случаях удовлетворить требования современной техники на новые материалы, обладающие определенным комплексом свойств (большой термической устойчивостью, сохранением диэлектрических свойств при высоких температурах и т. д.), которыми не обладают, в частности, органические полимеры.

Однако не меньший интерес представляют неорганические полимеры с теоретической точки зрения, так как вопросам их строения, природе химической связи, термодинамике процессов образования уделялось совершенно недостаточное внимание.

Возможно, что по этой причине нет достаточной ясности в принципах классификации неорганических полимеров. Так, имеющая в этом плане большое значение важнейшая характеристика высокомолекулярных соединений в органической химии — молекулярный вес — в большинстве случаев теряет свою роль в применении к неорганическим полимерам, таким, как алмаз, силикатные стекла и др. Многие из неорганических полимеров не растворимы в различных средах или же, если их в тех или иных жестких условиях удастся перевести в раствор (расплав), подвергаются деструкции.

Некоторым исключением являются неорганические полимеры — эластомеры (типа фосфонитрилхлорида), но именно эта категория неорганических полимеров весьма малочисленна. Вообще, проблема линейных полимеров в неорганической химии стоит очень остро; методы создания неорганических каучуков не разработаны, и на этом пути стоят большие трудности, обусловленные прежде всего характером химической связи между самими атомами — первичными компонентами неорганических полимеров.

Естественно, что разработка химии неорганических полимеров начата с обобщения имеющихся разрозненных литературных данных по этому вопросу с тем, чтобы выявить существующие в этой области основные закономерности. Таким образом можно по крайней мере установить, чего недостает науке о неорганических полимерах, а после этого легче сформулировать первоочередную проблематику в рассматриваемой области.

Конкретных попыток в этом отношении сделано пока очень немного, но из имеющихся трудов данная монография наиболее крупная. Во всяком случае, представленные в книге разделы трактуются наиболее полно, чему в немалой степени способствовало то обстоятельство, что каждая глава книги написана специалистами в этой области.

Конечно, у книги имеется тот недостаток, что в ней освещены неорганические полимеры, образуемые относительно небольшим числом элементов (хотя, разумеется, наиболее способных к этому), а также и то, что, пожалуй, большая часть материала относится к соединениям, включающим органические радикалы. Это вполне естественно, так как химия полимеров хорошо разработана на примере органических соединений и, таким образом, эле-



ментоорганические соединения являются как бы переходным мостом между хорошо изученными чисто органическими и чисто неорганическими полимерами.

Можно отметить попытку трактовать проблему неорганических полимеров исключительно на неорганических объектах (G i m b l e t t F. G. R., Inorganic Polymer Chemistry, London, 1963), причем серьезное внимание уделяется полимеризации неорганических веществ в растворах (катионная и анионная полимеризация)—вопросу, практически не затронутому, к сожалению, в данной монографии. Однако преимуществом монографии является стремление ее авторов, насколько возможно полнее, разработать физико-химическую сторону вопроса с привлечением структурных данных.

В конечном счете, можно признать, что современное положение с неорганическими полимерами уже позволяет видеть для этой области многообещающее будущее, и всякую попытку приблизить его следует расценивать как важное мероприятие. Представляется, что и издание перевода данной монографии в свете сказанного принесет несомненную пользу и науке и практике.

*И. Тананаев*



## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

Данная книга представляет собой обширный обзор современных исследований по некоторым разделам химии неорганических полимеров. Книга не содержит исчерпывающего описания всех неорганических полимеров, а состоит из отдельных обзоров наиболее перспективных областей исследования, в которых в настоящее время интенсивно работают авторы.

Неорганические полимеры привлекают в настоящее время всеобщее внимание главным образом в связи с ограниченными пределами технологических свойств обычных органических полимеров. Полагают, что неорганические полимеры должны обладать лучшими свойствами, особенно повышенной термической устойчивостью, стабильностью по отношению к горючему и смазкам, озону и радиации. Широкое промышленное применение силиконов позволяет надеяться, что подобным же образом можно получить и другие неорганические и элементоорганические полимеры.

Неорганические полимеры исследованы несравненно меньше, чем органические. Для создания основ химии неорганических полимеров необходимо изучение простых неполимерных неорганических систем, причем наиболее важное значение приобретают в этом случае современные представления теории химической связи. Вероятно, в настоящее время главной проблемой в области неорганических полимеров является синтез линейных полимеров большого молекулярного веса, что пока реализовано лишь в нескольких случаях.

За исключением первой главы, порядок расположения остальных глав книги произволен. Основное внимание уделено различным методам синтеза полимеров и меньше освещены физические свойства. Первая глава введена для напоминания о том, что в этой области высокомолекулярных соединений необходимы всесторонние физические исследования и что неорганические полимеры не представляют исключения в отношении законов физической химии. Обычно высокие энергии связей в неорганических системах частично компенсируются наличием химических реакций с относительно низкими энергиями активации.

Кембридж, Массачусетс  
июль 1962 г.

*Ф. Стоун  
В. Грэхем*





# Введение

Ф. Стоун и В. Грэхем

В последнее двадцатилетие наблюдается значительный прогресс в большинстве областей химии, причем многие новые замечательные открытия происходят обычно в пограничных областях науки. Развитие новой техники, например ядерной энергетики, реактивного и ракетного движения, побудило к поискам материалов, удовлетворяющих определенным требованиям. Поэтому не удивительно, что неорганическая химия, переживающая так называемое возрождение, и химия полимеров — давно уже утвердившаяся и бурно развивающаяся отрасль науки — переплетаются, образуя новую науку о неорганических полимерах.

В настоящее время во многих лабораториях ведутся активные поиски и изучение неорганических полимеров, однако нет еще единого мнения о том, что означает выражение «неорганический полимер», так как различные авторы вкладывают различный смысл в выражения «неорганическая химия» и «полимер». Современная неорганическая химия характеризуется [12] как «наука, объединяющая в одно целое синтез, качественный и количественный состав, строение и реакции соединений, большинство из которых не содержит углерода». Однако имеются и такие вопросы, которые неорганики не могут отнести к своей области и которые в общем являются предметом физической химии и значительной части органической химии. Что касается термина «полимер», то под ним можно понимать такое вещество, многочисленные структурные единицы которого связаны между собой валентными связями любыми возможными путями. Если принять такое определение полимера наряду с вышеупомянутым определением неорганической химии, тогда к неорганическим полимерам должны относиться самые разнообразные вещества: большинство природных силикатов, кварц, фосфаты, стекла, алмаз, графит, нитрид бора кубической и гексагональной формы, фосфонитрилхлориды, силиконы, многие органометаллические и металлоорганические соединения \*, даже громадные ионные «молекулы» хлористого натрия.

Некоторые полагают, что термин «полимер» нужно использовать более ограниченно. Физико-химики, например, с органическими полимерами связывают такие свойства, как высокую вязкость и эластичность в широких

---

\* Органометаллические макромолекулы (соединения со связями металл — углерод бывают двух типов. В одном случае углерод является частью основной цепи, как в некоторых электронодефицитных алкилах металлов, обладающих мостиками металл — углерод — металл (гл. 9). В другом случае углерод входит в состав боковой цепи (R), как в органических соединениях олова типа  $(R_2Sn)_n$  (гл. 6).

Металлоорганическими соединениями здесь называются вещества, содержащие органические группы, которые не имеют связи металл — углерод. Примером больших молекул этого типа могут служить полимерные алкоксиды металлов (гл. 7), подобные  $[Ti(OR)_4]_n$ , и координационные полимеры (гл. 8), подобные  $[Cu(NCC_2H_4CN)_2]NO_3$ , в которых молекулы сукцинонитрила играют роль мостиковых групп между ионами  $Cu(I)$ .

пределах. Это в свою очередь ведет к тому, что расположение атомов, связанных валентными силами, в структуре таких веществ должно быть более цепочечным, чем расположение атомов в простых соединениях. Особенно важно было признать, что структура типичного полимера нерегулярна в том смысле, что, несмотря на многочисленные поперечные связи между цепями или сетками, число агрегатов между поперечными связями может значительно изменяться, а поэтому в структуру вводится элемент случайности. Такая структура весьма отличается от структуры алмаза, графита, кубического или гексагонального нитрида бора, где шестичленные кольца повторяются почти с безупречной регулярностью, или от структуры хлористого натрия, в которой каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора, и наоборот. При плавлении такие высокоупорядоченные структуры разрушаются, тогда как при плавлении обычных полимеров целостность межагрегатных связей затрагивается не очень значительно [10]. Это позволяет использовать при их обработке экструзию и литье в прессформах под давлением, что дало повод промышленникам и потребителям этих материалов, т. е. лицам, не имеющим отношения к техническим определениям, рассматривать такие свойства как характеристики «полимеров». Однако показано, что в твердом полимере существует некоторая упорядоченность (кристалличность), особенно с того времени, когда удалось получить полимерные материалы с регулярной структурой, обладающие более высокими точками плавления и значительной прочностью \*. Тем не менее плавление и кристаллизация полимеров происходят в пределах относительно широкого интервала температур, причем кристаллизация никогда не бывает полной в отличие от типичных кристаллических веществ.

Подводя итог сказанному, можно отметить, что неорганики стремятся в качестве полимера рассматривать каждую гигантскую молекулу, в то время как физико-химики полимерами считают только линейные цепеобразные гигантские молекулы, признавая, что при больших отклонениях от линейности, возникающих при поперечном сшивании \*\*, остается еще некоторая подвижность и эластичность. Различие в точке зрения на действительное строение полимера является, таким образом, относительным, и читатель не должен удивляться, найдя в следующих главах защитников обоих положений, и тому, что некоторые неорганические вещества, которые можно рассматривать как «полимеры», в этой книге не обсуждаются.

Как уже отмечалось, всеобщий интерес к неорганическим полимерам вызван требованиями современной технологии. Особенно настойчиво производятся поиски материалов, способных противодействовать сильному термическому напряжению в присутствии воздуха и влаги, а иногда и при контакте с другими веществами, например с гидравлическими жидкостями. Экспериментально установлено, что наиболее чистые органические полимеры начинают разрушаться на воздухе уже ниже 250°. Представляет интерес хотя бы кратко рассмотреть эту проблему стабильности. Неустойчивость органических полимеров к окислению обусловлена превращением содержащихся в них углерода и водорода в двуокись углерода и воду, которые являются

\* Основные достижения в химии полимеров сделаны после того, как была найдена возможность синтеза так называемых стереорегулярных полимеров, которые обладают плотной упаковкой в твердом состоянии вследствие регулярного расположения заместителей у атомов полимерной цепи (гл. 1). Однако слишком большая упорядоченность, наблюдающаяся в полностью кристаллическом веществе (обычное состояние неорганических веществ), ведет к потере каучукоподобной эластичности. Полимер, имеющий эластические свойства в растянутом состоянии, более кристалличен (упорядочен) и стремится сжаться, причем это сжатие сопровождается возникновением неупорядоченности. Таким образом, эластичность является следствием энтропийного эффекта.

\*\* Поперечное сшивание в органических полимерах часто является желательным, так как ведет к улучшению свойств подобно тому, как это имеет место в вулканизированном каучуке.

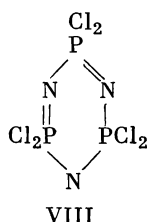
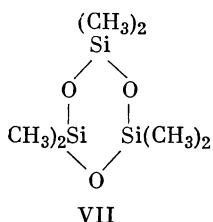
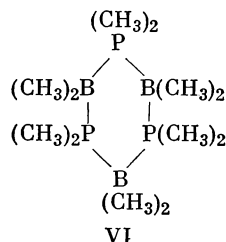
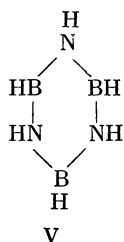
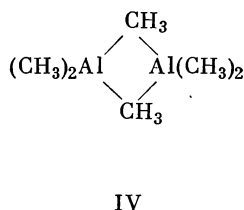
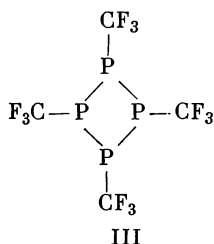
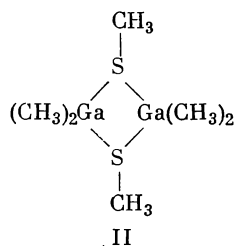
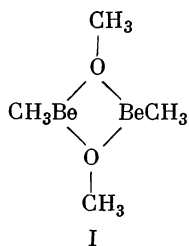


термодинамически более устойчивыми в присутствии избытка кислорода. Устойчивость органических веществ даже при обычных температурах обусловлена кинетическим эффектом — реакции окисления при низких температурах протекают очень медленно. Таким образом, органический полимер находится не в термодинамическом равновесии, а в метастабильном состоянии. При повышенных температурах окислительные реакции проходят быстрее и полимер разрушается. Сразу же возникает вопрос, будут ли неорганические полимеры лучше. На этот вопрос до сих пор еще нет уверенного ответа. Если основываться только на термодинамических факторах, то ответ должен быть утвердительным, так как многие неорганические связи более прочны, чем связи, образованные углеродом. Силиконы (гл. 5), обладающие неорганическим остовом, несомненно, являются весьма полезными полимерами, что станет очевидно после их рассмотрения в этой книге. Прочность одинарной связи  $C - C$  зависит от природы замещающих групп, но в среднем ее можно принять равной около 83 ккал [5]. Это значительно меньше энергии связи  $Si - O$ , которая составляет 106 ккал [5] \*. Не удивительно поэтому, что полимеры кремния в общем более устойчивы по сравнению с органическими полимерами, содержащими углеродный остов. Тем не менее относительный выигрыш в стабильности при переходе от органических полимеров к силиконам не так велик, как можно было бы ожидать на основании относительной прочности связей. Это объясняется применением одинаковых физических принципов к органическим и неорганическим полимерам. Хотя энергия связей неорганических систем может быть несколько выше, чем у органических, тем не менее обычно происходит компенсация вследствие большей вероятности химических реакций с относительно низкими энергиями активации, если присутствуют такие реагенты, как воздух и влага. Прекрасным подтверждением справедливости этого утверждения могут служить силиконы. Молярная теплота окисления кремния более чем в два раза превосходит молярную теплоту окисления углерода, а поэтому в присутствии кислорода и при необходимой энергии активации связь  $Si - C$  разрушается с образованием связи  $Si - O$ . Способность кремния использовать его свободные  $3d$ -орбиты для образования благоприятных переходных систем открывает путь для низкоэнергетических реакций — путь разрушения связей, отсутствующий у углерода, который не имеет свободных низкоэнергетических орбит для образования связи с реагентами [9, 17]. Термическая устойчивость полимера в присутствии других соединений определяется, таким образом, в очень значительной степени кинетикой реакций с низкими энергиями активации, механизм которых в большинстве случаев неизвестен.

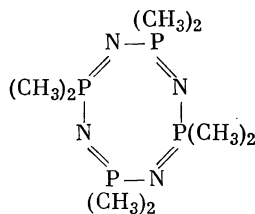
Другой аспект вопроса о стабильности заключается в стремлении многих неорганических мономеров к образованию 4-, 6- или 8-членных колец (например, I—XII) и в тенденции длинных цепных полимеров к деполимеризации в небольшие кольца при повышенных температурах. Многие цепные силиконовые полимеры при нагревании до температур выше 300° частично превращаются в циклические силоксаны, причем обычно образуются тримеры (через гексамеры) или любая их смесь. Однако в других условиях циклические силоксаны могут переходить в высокополимеры, чем доказывается быстрый сдвиг равновесия цикл — цепь (свойство, характерное для многих систем). Можно сказать, что одна из главных проблем химии неорганических полимеров заключается в преимущественном существовании небольших колец по сравнению с длинными цепями. Подобно другим химическим процессам полимеризация включает равновесие между реагентами (мономерами, димерами, тримерами и т. д.) и продуктами реакции (макромолекулами в форме цепей, сеток и т. д.). При данной температуре свободная

\* В табл. 21 (стр. 197) даны средние энергии связей для различных соединений кремния и углерода.

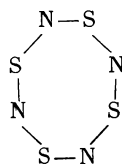
энергия системы при превращении макромолекулы в небольшие кольца и обратно зависит от изменения энтальпии и энтропии согласно хорошо известному уравнению  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ . Стремление к образованию небольших колец у многих неорганических систем основано на том, что в этих системах доминирующую роль играют энтропийные эффекты [3]. Превращение нескольких макромолекул в большое число небольших молекул при том же количестве вещества сопровождается ростом энтропии системы. Поскольку  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ , то возрастание энтропии ведет к понижению свободной энергии, а это означает, что реакция  $(A)_n \rightarrow nA$  является выгодной. Равновесие (в нашем случае степень полимеризации) определяется также изменением энтальпии и температурой. Важное значение имеет и то обстоятельство, что во многих системах равновесие достигается с большим трудом и природа конечных продуктов определяется кинетическими факторами. Поскольку законы термодинамики и кинетики одинаково хорошо применимы к органическим соединениям, наблюдаемая степень полимеризации органических полимеров зависит также от многих факторов. И в случае органических полимеров вследствие энтропийного фактора выгодно образование небольших колец, однако деполимеризация цепей требует разрыва связей C — C, т. е. процесса, который протекает со значительной энергией активации.



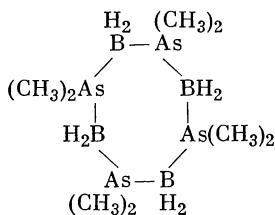




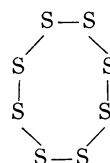
IX



X

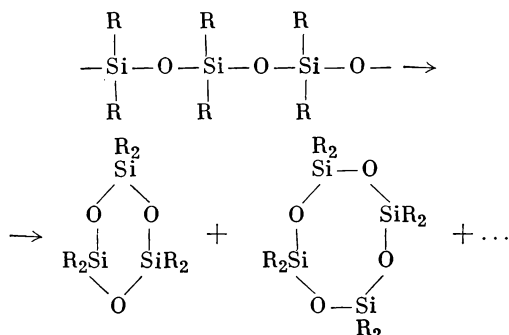


XI



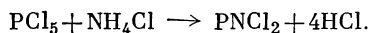
XII

Следовательно, превращение цепей в небольшие кольца не имеет большого значения ниже температур разрушения других связей. У неорганических полимеров, несмотря на большую прочность основных связей, реорганизация цепи в кольца обычно легка, так как имеются реакции с малыми энергиями активации. Это хорошо иллюстрируется деполимеризацией полидиалкил-силоксанов выше 300°:



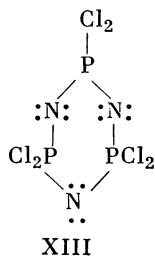
Реакция сопровождается разрывом и преобразованием связей Si — O (106 ккал), однако остаются без изменения более слабые связи Si — C (78 ккал) и C — H (98,7 ккал). К счастью, переход длинных цепных неорганических полимеров в небольшие кольца или мономеры часто требует повышенных температур. Так,  $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_x$  не переходит в  $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$  с заметной скоростью ниже 170°.

В области неорганических полимеров важнее разработка методов синтеза цепных структур, чем колец, и способов предотвращения деполимеризации полимерных цепей. Например, деполимеризации препятствуют: 1) образование поперечных связей, 2) использование стерических эффектов или 3) выбор таких типов связей, которые не склонны к образованию колец. Третий метод имеет большие возможности и наводит на мысль об исследовании поведения полимеров со связями P — N в главной цепи [3, 4]. Полимерные фосфонитрилхлориды известны уже давно (гл. 2). Еще Либих [13] описал тример  $(\text{PNCl}_2)_3$ , представляющий собой низший член ряда полимеров, образующихся при реакции



Выделены также тетрамер, пентамер и высшие полимеры [14, 15]. Безусловно, в этих соединениях образуются делокализованные  $\pi$ -связи между

$p$ -орбитами азота и свободными  $3d$ -орбитами фосфора, приводящие в циклических полимерах к неорганическому типу ароматичности [6]. Структура VIII для полимера  $(\text{PNCI}_2)_3$  лучше объясняет свойства, чем структура XIII. Однако для более эффективного использования свободных пар электронов азота угол связи  $\text{N} - \text{P} - \text{N}$  должен быть как можно более широким, подобно углам в линейных цепях [3]. Поэтому весьма интересно, что при нагре-

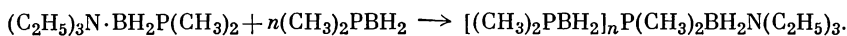
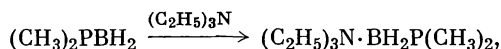
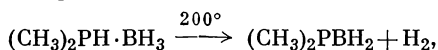
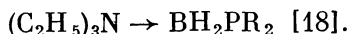


вании тримеры, тетрамеры и пентамеры переходят в высокополимер. В настоящее время известен целый ряд полимеров фосфора типа  $(\text{PNX}_2)_n$  [11]. На основе доказательства образования  $\pi$ -связи Берг [4] сделал вывод о том, что полимеризационная способность растет в ряду  $\text{X} = \text{NR}_2 > \text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cl} > \text{F}$ .

Представление об образовании  $p_\pi - d_\pi$ -связей имеет важное значение также при рассмотрении строения полимеров на основе кремния и серы. В полимерах  $\text{R}_2\text{SiO}$  углы  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  превышают тетраэдрические, чего и следовало ожидать, основываясь на образовании связей  $p_\pi - d_\pi$  [7]. Следует отметить, что образование  $p_\pi - d_\pi$ -связей между свободной парой электронов азота или кислорода и свободными  $d$ -орбитами кремния, фосфора или серы не ведет к требованию плоскостного расположения  $p_\pi - p_\pi$ -связей. Таким образом, в то время как в бензоле и в соединении V существует плоскостное расположение атомов в кольце, в  $(\text{NSF}_4)_4$  и в структурах от VII до XII этого не наблюдается.

Кроме полимеров  $(\text{PNX}_2)_n$ , существует другой редкий пример цепи, стремящейся к образованию колец, — жидкая трехокись серы, которая в обычных условиях существует главным образом в виде тримера, но медленно полимеризуется в присутствии следов влаги с образованием асбестоподобных кристаллов. Парадоксально, что, с одной стороны, делаются попытки получить этот неорганический полимер, а с другой, — при крупномасштабном использовании трехокиси серы для сульфирования в промышленных условиях сделано много работ по предотвращению полимеризации трехмерной жидкой формы в линейные поперечно-связанные асбестоподобные модификации, которые значительно менее удобны в обращении [1].

Примером новой экспериментальной методики, разработанной для синтеза цепных неорганических полимеров, могут служить полимеризация соединений  $\text{R}_2\text{NBH}_2$  при высоком давлении и образование длинных цепей  $\text{R}_2\text{PBH}_2$ . Соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$  может существовать в виде мономера, димера или тримера [16], однако если твердый димер выдержать при 3000 ат и 150°, то образуется аморфный нерастворимый полимер [8]. Несмотря на быструю деполимеризацию этого вещества, способ его получения представляет собой новый подход к проблеме синтеза неорганических полимеров с высокой степенью полимеризации. Обычные методы получения полимеров  $\text{R}_2\text{PBH}_2$  дают главным образом тримеры и тетрамеры (гл. 4). Однако если аддукты типа  $\text{R}_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$  нагревать в присутствии триэтиламина или других оснований [2, 18], то происходят выделение водорода и образование высокополимеров  $(\text{R}_2\text{PBH}_2)_n$ , обладающих молекулярным весом порядка 6000. Полимеризация, вероятно, протекает путем последовательного присоединения агрегатов  $\text{R}_2\text{PBH}_2$  к концевой группе, содержащей вначале



Подобная реакция происходит и с  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$  с образованием  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2]_{10}$  [2].

Исследовательские работы по неорганическим полимерам в течение последнего десятилетия, несмотря на большие усилия, еще не дали важных продуктов, пригодных для промышленного использования, за исключением ранее открытых силиконов, которые являются почти единственными широко применяемыми синтетическими неорганическими полимерами \*. В значительно меньшей степени используются некоторые природные полимеры — асбесты и фосфаты. Можно ожидать, что полимерные фосфонитрилхлориды будут ближайшими синтетическими неорганическими полимерами, пригодными для промышленного применения. Однако для предотвращения легко идущего гидролиза необходимо их модифицирование, вероятно, либо путем сополимеризации, либо конденсацией с другими веществами \*\*.

Чрезмерное внимание к синтезу материалов, пригодных для использования при высоких температурах, привело химиков к одностороннему подходу к этому вопросу — увлечению главным образом препаративной его частью. В будущем должно быть обращено большее внимание на физические исследования. Хорошим примером для химиков-неоргаников может служить развитая область органических полимеров, что вполне логично при переходе от неизвестного к известному, от сложного к простому. Однако уместно напомнить, то исследователи, изготовившие автомобильные шины, долгое время перед этим изучали свойства растворов каучука.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bevington C. F. P., Pegler J. L., Chem. Soc. (London) Spec. Publ. № 12, 283 (1958).
2. Burg A. B., J. Inorg. & Nuclear Chem., **11**, 258 (1959).
3. Burg A. B., J. Chem. Educ., **37**, 482 (1960).
4. Burg A. B., в книге Inorganic Polymers, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. № 15, 17 (1962).
5. Cottrell T. L., Strengths of Chemical Bonds, Butterworths, London, 1958.
6. Craig D. P., J. Chem. Soc., **1959**, 997; см. также [14, 15].
7. Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E., J. Chem. Soc., **1954**, 332.
8. Dewing J., Abstracts of Papers presented at the Chemical Society's International Symposium on Inorganic Polymers, Nottingham, 1961.
9. Eaborn C., Organosilicon Compounds, Butterworths, London, 1960.
10. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
11. Haber C. P., в книге Inorganic Polymers, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. № 15, 115 (1961).
12. Lewis J., Nyholm R. S., Chem. Eng. News, **39** (Dec. 4), 102 (1961).
13. Liebig J., Ann. Chem. Liebigs, **11**, 139 (1834).
14. Paddock N. L., Research (London), **13**, 94 (1960).
15. Paddock N. L., Searle H. T., Advances in Inorg. Chem. Radiochem., **1**, 347 (1959).
16. Stone F. G. A., Advances in Inorg. Chem. Radiochem., **2**, 279 (1960).
17. Stone F. G. A., Hydrogen Compounds of the Group IV Elements, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
18. Wagner R. I., Caserio F. F., J. Inorg. & Nuclear Chem., **11**, 259 (1959).

\* Стекла, синтетические фторированные слюды, алмаз и многие другие макромолекулы здесь не упоминаются. См. ранние обзоры по неорганическим полимерам.

\*\* Chem. Eng. News, **39** (Oct. 16), 63 (1961) и **40** (Jan. 15), 29 (1962).

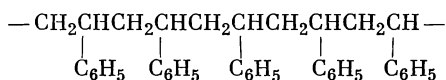


# Свойства полимеров

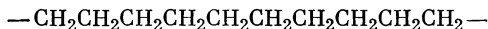
А. Тобольский

## 1. ЛИНЕЙНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МОЛЕКУЛА

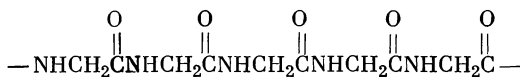
Основная идея полимерной химии — это представление о линейной цепной молекуле, в которой атомы, составляющие основную цепь, соединены силами первичной валентности (ковалентными, ионными и т. д.). Ниже приведено несколько примеров:



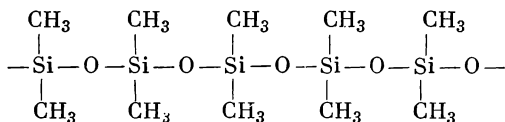
Полистирол



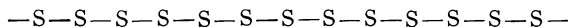
Полиэтилен



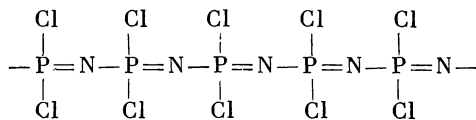
Полиглицин



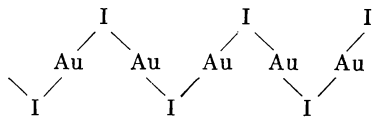
Полидиметилсилоксан



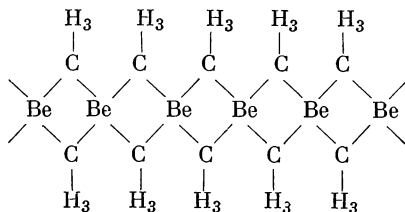
Полимерная сера



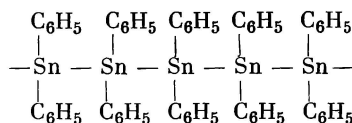
Полимерный фосфонитрилхлорид



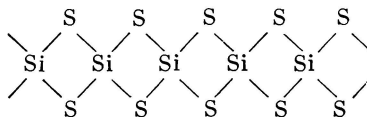
Полимерный иодид золота (I)



Полимерный диметилбериллий



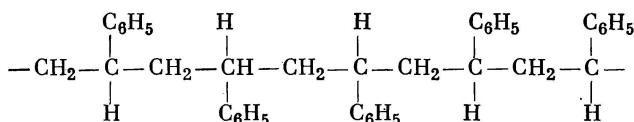
Полимерное дифенилолово



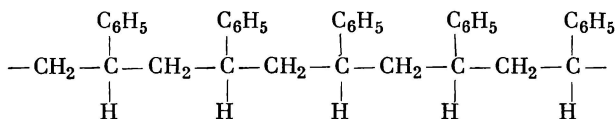
Полимерный сульфид кремния

Необходимо отметить, что отнесение неорганических соединений к полимерам (т. е. к бесконечным линейным цепям) часто основано на детальном знании кристаллической структуры, а не на свойствах их растворов. В других случаях можно сделать предварительные выводы из рассмотрения аналогий в сочетаниях реагирующих веществ и подтвердить эти выводы данными по вязкости или нерастворимости продукта.

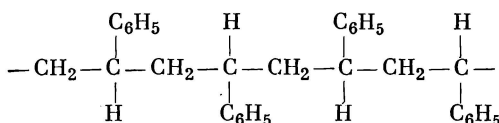
Строго линейное изображение полимерной молекулы, как указано выше для полистирола и полиэтилена, не передает подробностей важного структурного аспекта, а именно стереоспецифической конфигурации относительно оптически активных атомов цепи. Однако достаточное соответствие может быть достигнуто и с помощью плоских изображений. Например, полистирол может быть в принципе получен в трех формах — атактической, изотактической и синдиотактической, как показано ниже:



Атактический полистирол



Изотактический полистирол

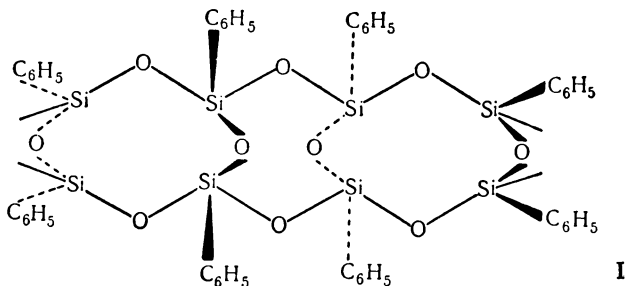


Синдиотактический полистирол

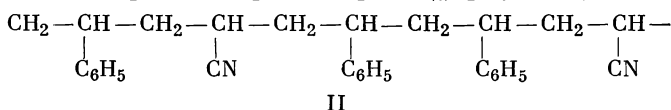
В атактическом полистироле фенильные группы являются «верхними» или «нижними» в произвольном порядке. В изотактическом полистироле все фенильные группы являются «верхними» (или все «нижними»). В синдиотактическом полистироле фенильные группы поочередно являются «верхними» и «нижними». Как атактический, так и изотактический полистирол уже получены.

Стереоспецифическая конфигурация имеет большое значение, ибо она определяет, могут ли полимерные молекулы регулярным образом упаковываться в твердом состоянии. Совсем недавно был получен силиконовый полимер, который предполагается стереоспецифическим; по-видимому, это первый такой неорганический полимер. Он состоит из фенилсилсекквиоксановых ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/3}$ ) единиц, соединенных между собой в синдиотактические цепи, которые в свою очередь соединены в *цис*-положении в каждой единице, давая

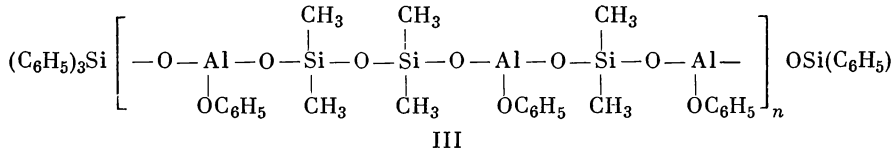
линейную сетчатую структуру, подобную лестнице [1], как изображено формулой I.



Изображенные выше структуры являются гомополимерами, т. е. они содержат постоянно повторяющийся основной химически связанный блок. Имеется бесчисленное количество разнообразных произвольных сополимеров, например из стирола и акрилонитрила (формула II), или из продуктов



совместного гидролиза диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и хлорида алюминия (формула III). Гомополимеры обладают элементом регуляр-



ности, который, очевидно, отсутствует в произвольных сополимерах, что также важно с точки зрения упаковки в твердом состоянии.

## II. РАЗМЕР ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Наиболее важной характеристикой линейной полимерной молекулы является ее молекулярный вес или число связей вдоль ее основной цепи. Единственно надежными методами определения молекулярных весов являются методы, применяемые для разбавленных растворов: измерения осмотического давления, рассеяния света и ультрацентрифугирование. В принципе это те же самые методы, которые с начала нашего столетия использовались для измерений молекулярных весов неполимерных молекул.

Большинство синтетических и некоторые из природных полимеров существуют только в виде смеси веществ с непрерывно меняющимся молекулярным весом. Классические методы определения молекулярного веса дают средние значения молекулярного веса — среднечисловое, средневесовое и средневзвешенное по *Z*, получаемые измерением осмотического давления, рассеяния света и ультрацентрифугированием соответственно.

К счастью (с точки зрения удобства определения молекулярного веса), хотя и не для всех, но для большинства органических линейных полимеров может быть найден соответствующий растворитель. Примечательным исключением является политетрафторэтилен. Однако большинство неорганических полимеров или нерастворимы, или взаимодействуют с растворителями с разрывом полимерных цепей. Примером последнего служит гидролиз фосфонитрилхлоридов. Поскольку растворимость без взаимодействия с растворителем позволяет судить о свойствах сцепления, общая тенден-

ция неорганических полимеров быть нерастворимыми или подвергаться сольволизу в значительной степени ограничивает возможности их изучения. Методы косвенного определения молекулярного веса полимеров в твердом состоянии обсуждаются ниже.

### III. ФОРМА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Форма линейных полимерных молекул опять-таки легче всего определяется в разбавленном растворе. Форма полимера зависит: а) от диаграммы потенциальной энергии вращения цепочечной связи относительно двух или трех предшествующих связей; б) от природы взаимодействия полимера с растворителем и в) от внутримолекулярных взаимодействий, таких, как внутримолекулярная водородная связь или взаимодействие между заряженными группами, связанными с полимерным остовом.

Для формы линейных полимерных молекул было предложено несколько идеализированных моделей, и большинство полимеров довольно точно соответствует какой-нибудь из этих моделей. Вероятно, наиболее общей моделью является беспорядочный клубок, который в своей наиболее идеализированной форме представляет собой цепочку из  $n$  связей со свободным вращением каждой связи относительно предыдущей. Поскольку такая цепь принимает бесчисленные конформации, то ее форма может быть описана только на статистической основе. Наиболее полезным параметром, описывающим клубок, является среднеквадратичное расстояние  $\bar{r}^2$  между первым и последним атомом цепи. Для цепи из  $n$  цепочечных связей, каждая из которых имеет длину  $l_0$ , имеем

$$\bar{r}^2 = nl_0^2. \quad (1)$$

Реальные полимерные цепи, например цепи полиэтилена, в разбавленном растворе могут быть описаны как беспорядочные клубки лишь очень приближенно. Чтобы описать такие цепи с большей физической достоверностью, необходимо учесть важные поправки. Такими поправками являются: а) наличие фиксированного валентного угла между последовательными цепочечными связями\*; б) неодинаковые минимумы потенциальной энергии на кривой потенциальной энергии, описывающей заторможенное вращение одной связи относительно плоскости, образованной двумя предшествующими связями; в) стерические препятствия для независимого расположения как ближних, так и удаленных звеньев цепи; эта проблема известна как проблема исключенного объема.

Полимерная молекула в разбавленном растворе лучше всего может быть описана как молекула, существующая в различных состояниях поворотной изомерии. Обычно эти состояния поворотной изомерии включают очень компактные конфигурации, очень растянутые конфигурации, спиральные конфигурации и разнообразные промежуточные конфигурации. По этой причине реальную полимерную цепь можно рассматривать как видоизмененный беспорядочный клубок. Например, в уравнении (1)  $n$  и  $l_0$  должны быть заменены на  $n_e$  и  $l_e$ , где

$$\bar{r}^2 = n_e l_e^2, \quad (1a)$$

$$r_{\text{макс}} = n_e l_e. \quad (1б)$$

В уравнении (1a)  $\bar{r}^2$  — фактическое среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи, а  $r_{\text{макс}}$  — длина растянутой полимерной цепи с учетом ограничений, накладываемых величинами валентных углов.

\* Как обсуждается в гл. 8, в неорганических координационных полимерах встречается относительно большее разнообразие геометрических конфигураций, что может приводить к возможностям, неизвестным для органических полимеров.



В некоторых случаях энергетические соображения настолько благоприятствуют отдельным конфигурациям, что, помимо модели видоизмененного беспорядочного клубка, приходится рассматривать другие идеализированные модели полимерной молекулы.

Второй идеальной формой линейных полимерных молекул является жесткий стержень. Такая форма, по-видимому, отвечает целлюлозе в растворе, а также другим линейным полимерам, в которых вращение звеньев сильно заторможено.

Третьей идеальной формой линейных полимерных молекул является спираль. Отдельные участки синтетических полипептидов и белковых цепей закручены в соответствующих растворителях в весьма правильные спирали благодаря внутренним водородным связям. Эти спирали могут иметь стержнеподобную ось, как, например, в некоторых простых синтетических полипептидах или в коллагене, или же ось спирали может сама закручиваться при складывании витков, как в случае глобулярных белков.

Физические измерения, использовавшиеся для изучения формы молекул в разбавленных растворах, включали в себя рассеяние света, вязкость, коэффициент диффузии, скорость седиментации, двойное лучепреломление в потоке и оптическую активность. Форма полимерных молекул в твердом (чистом) состоянии может быть определена из рентгеновских измерений (особенно если полимер кристаллический, как это имеет место для многих неорганических полимеров), из лучепреломления при растяжении и из инфракрасного дихроизма.

#### IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Форма полимерных молекул в разбавленном растворе сохраняется до некоторой степени и в твердом состоянии чистого полимера. Однако эта форма может также существенно измениться под действием межцепочечных сил и упаковочных тенденций, которые в твердом состоянии могут вызвать кристаллизацию. Полимерные молекулы, которые в разбавленном растворе существуют в виде беспорядочного клубка, в твердом кристаллическом состоянии могут частично существовать в виде спиралей или жестких стержней (плоских зигзагов).

В то время как для малых молекул кристаллизация в твердом состоянии является почти общей тенденцией, для линейных полимеров кристаллизации может и не происходить.

Полимеры фактически могут быть очень четко разделены на две категории. Аморфные полимеры — это те полимеры, у которых при всех условиях не обнаруживается какой бы то ни было степени кристалличности. Полукристаллические полимеры имеют при определенных условиях области кристаллического порядка. Однако даже полукристаллические полимеры могут, разумеется, быть аморфными выше их точки плавления или при быстром охлаждении из расплавленного состояния.

Две указанные категории легко отличаются друг от друга с помощью рентгенограмм. У аморфных полимеров на рентгенограмме обнаруживается тот же тип диффузного гало, как и у простых жидкостей. Относительно любой точки в структуре за пределами  $15 \text{ \AA}$  пространственное расположение аморфных полимеров и пространственное расположение простых жидкостей и органических стекол очень сходно. С точки зрения большого интервала расстояний, строение аморфного полимера может быть сравнено с содержимым чашки с варящимися макаронами. Макароноподобные молекулы находятся в состоянии непрерывного изгибания, причем амплитуда и скорость этого движения зависят от температуры.

На рентгенограммах кристаллических полимеров обнаружен ряд резких дифракционных колец, наложенных на некоторое диффузное

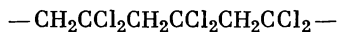
рассеяние. Диффузное рассеяние обусловлено аморфными областями полимера, резкие кольца — областями кристаллического порядка (кристаллитами), уложенными в аморфную матрицу. Процент полимера, находящегося в областях кристаллического порядка, может быть определен при анализе рентгенограммы.

Полукристаллические полимеры обычно рассматривают как кристаллические полимеры. Как кристаллические, так и аморфные полимеры можно ориентировать, например, растягивая полимер при высокой температуре или поддерживая его в растянутом состоянии при быстром охлаждении.

Молекулярной характеристикой, которая определяет, будет ли данный полимер кристаллическим или аморфным, являются его регулярность и симметрия. Например, гомополимеры имеют гораздо большую вероятность быть кристаллическими веществами, чем сополимеры, особенно если последние имеют беспорядочное строение, как это наблюдается для большинства синтетических сополимеров. Очень немногие атактические полимеры имеют кристаллическое строение, в то время как большинство изотактических или синдиотактических полимеров — кристаллические вещества. Атактический винильный полимер, например атактический поливинилхлорид



слегка кристалличесен (если он вообще кристалличесен), причем кристаллиты содержат множество дефектов. Между тем симметричный поливинилиденхлорид



обладает высокой степенью кристалличности.

Кристаллические полимеры характеризуются температурой плавления  $T_m$ , выше которой все кристаллиты неустойчивы. Значения  $T_m$  для некоторых кристаллических полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения  $T_m$  для некоторых кристаллических полимеров

Полимер	$T_m$ , °C	Полимер	$T_m$ , °C
Полиметилен	137	Трибутират целлюлозы	207
Полиэтиленоксид	66	Полипропилен	176
Натуральный каучук	28	Политетрафторэтилен	327
Гуттаперча	74	Полигексаметиленадипамид	260
Полихлоропрен	80	Полиэтилентерефталат	267
Полихлортрифторэтилен	210		

## V. РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Для всех веществ существует общая тенденция смешиваться с другими веществами или растворяться в них, обусловленная большей беспорядочностью раствора по сравнению с несмешанными веществами. В термодинамических понятиях эта большая беспорядочность выражается как положительная энтропия смешения. По этой причине все газы полностью смешиваются в любых пропорциях. В случае жидкостей и твердых тел дополнительно существует теплота смешения — тепловой эффект, который иногда является экзотермическим и благоприятствует растворению, однако

гораздо чаще он является эндотермическим и противодействует растворению. Будет ли данное вещество растворимо в данном растворителе или нет, зависит от соотношения между обычно противоположными величинами — энтропией смешения и теплотой смешения.

Линейные полимеры подчиняются законам физической химии; для растворов полимеров существуют те же самые термодинамические закономерности, что и для растворов соединений с низким молекулярным весом.

Однако существует количественное различие между растворением линейных полимеров и растворением низкомолекулярных соединений. Энтропия смешения, которая благоприятствует растворению, быстро уменьшается по мере увеличения молекулярного веса. Набор растворителей, в которых может быть растворен линейный полимер, гораздо меньше, чем набор растворителей для аналогичных низкомолекулярных соединений, потому что довольно малая неблагоприятная теплота смешения нарушает баланс между теплотой и энтропией.

Среди низкомолекулярных соединений жидкости обычно более растворимы в данном растворителе, чем кристаллические вещества аналогичного химического строения. Точно так же среди линейных полимеров кристаллические полимеры растворимы гораздо труднее, чем аморфные полимеры. Например, аморфный атактический полистирол растворим в бензоле, в то время как кристаллический изотактический полистирол в бензоле нерастворим.

Линейные полимеры могут быть в некоторой степени сшиты и поперечно; это достигается химическим путем или действием излучения с высокой энергией. Например, полиэтилен может быть сшит действием  $\beta$ - или  $\gamma$ -лучей, которые вырывают атомы водорода, что приводит к образованию связей углерод — углерод непосредственно между соседними цепями; цепи фосфонитрилхлорида могут быть сшиты действием кислорода, который делит электроны с атомами фосфора в соединяемых цепях. Когда для двух полимерных цепей образуется более одной поперечной связи, то возникают «бесконечные» трехмерные сетки. Другим примером образования поперечных связей служит очень хорошо известная вулканизация натурального каучука серой. Интересно отметить, что вулканизованный каучук можно рассматривать как «гибридный» полимер в том смысле, что он состоит из органических цепей, неорганически сшитых серой. С другой стороны, виниловые силиконы представляют собой неорганические полимеры с органическими поперечными связями. Могут быть получены и многие другие типы химических поперечных связей. Это в особенности справедливо для неорганических полимерных цепей.

Указанные трехмерные сетки имеют макроскопические размеры. Например, кусок вулканизованного натурального каучука в действительности представляет собой одну молекулу. Такие сетки, очевидно, не могут быть растворены в растворителях. Они обладают ограниченным равновесным набуханием, степень которого зависит от природы растворителя. Для данной системы растворитель — полимер степень набухания тем меньше, чем больше плотность поперечных связей в полимере.

## VI. ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ

В случае простых жидкостей для описания способности этих веществ растворяться друг в друге полезно использовать параметр, известный как параметр растворимости  $\delta$ . Этот параметр определяется следующим образом:

$$\delta = (E_{\text{исп}}/V_{\text{мол}})^{1/2}. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $E_{\text{исп}}$  — энергия испарения жидкости и  $V_{\text{мол}}$  — ее молярный объем, причем для низкомолекулярных жидкостей обе эти вели-

чины могут быть легко измерены. Параметр растворимости — это, очевидно, мера прочности межмолекулярных когезионных сил.

Приближенная молекулярная теория предсказывает, что теплота смешения двух веществ всегда эндотермична и пропорциональна квадрату разности параметров растворимости этих веществ:

$$\Delta H_{\text{смеш}} \approx (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (3)$$

Это показывает, что вещества, параметры растворимости которых сильно отличаются друг от друга, взаимно нерастворимы. С другой стороны, вещества, параметры растворимости которых равны, должны смешиваться неограниченно. Уравнение (3) фактически является количественным объяснением правила органической химии «подобное растворяется в подобном».

Поскольку полимеры нельзя испарить без разложения, а давление их паров пренебрежимо мало, то величина  $E_{\text{исп}}$  не может быть определена прямым измерением или по уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Поэтому необходимо косвенное определение параметра растворимости полимеров. Это достигается изучением равновесного набухания незначительно сшитого полимера в большом наборе растворителей. При этом предполагается, что параметр растворимости полимера тот же самый, что и параметр растворимости растворителя, в котором достигается максимальное набухание.

## VII. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

Температура стеклования  $T_g$  полимера, вероятно, является его наиболее важным характеристическим параметром. Этот параметр получается как точка перегиба на графике зависимости удельного объема полимера от температуры. Особенно велика важность температуры стеклования для аморфных полимеров. Ниже температуры стеклования полимер находится в стеклообразном состоянии. Индивидуальные сегменты цепи заморожены в «узлах» неправильной квазирешетки. Сегменты могут совершать колебательные движения относительно этих фиксированных положений, однако они не обладают заметным диффузионным и трансляционным движением от одного «узла» к другому. В этом стеклообразном состоянии полимер обладает высокими значениями модуля упругости (от  $10^{10}$  до  $10^{11}$  *дин/см*), что ассоциируется с твердым состоянием.

Выше температуры стеклования полимерные сегменты начинают проявлять диффузионное движение, как это имеет место для молекул жидкости. Скорость этих диффузионных движений возрастает с увеличением температуры. Если полимер обладает сравнительно небольшой длиной цепи, то у него обнаруживается довольно резкий переход от стеклообразного поведения к поведению вязкой жидкости в пределах нескольких градусов около температуры стеклования. Линейный полимер с большой длиной цепи при температуре стеклования изменяется от «стеклообразного» состояния до «кожеподобного». По мере повышения температуры он изменяется от кожеподобного до каучукоподобного состояния и, в конце концов, начинает проявлять свойства очень вязкой жидкости. Для незначительно сшитых полимеров переход от каучукоподобного состояния к вязкому не происходит до тех пор, пока при достаточно высоких температурах связи сетки не вступят в реакции обмена или не окажутся разорванными.

Выше температуры стеклования линейные полимеры с большой длиной цепи обладают вязко-эластическими свойствами, т. е. они одновременно вязкие жидкости и кожеподобные или каучукоподобные твердые тела (в зависимости от продолжительности механических экспериментов).

Поскольку температура стеклования является для полимеров столь существенным характеристическим параметром, важно выяснить, как она зависит от структурных и энергетических особенностей полимера.

А)  $T_g$  возрастает по мере увеличения длины цепи, однако для значений  $n > 500$   $T_g$  достигает ограниченной величины, которая зависит от природы полимера, но не зависит от длины цепи.

Б)  $T_g$  полимера тем больше, чем больше величина барьера, ограничивающего внутреннее вращение вокруг связей цепи.

В)  $T_g$  непосредственно связана с величиной  $\delta$ , т. е. чем больше прочность межмолекулярных сил, тем больше величина  $T_g$ .

Для сополимера величина  $T_g$  может быть получена по следующей приближенной формуле:

$$1/T_g = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2}, \quad (4)$$

где  $w_1$  и  $w_2$  — весовые доли компонентов 1 и 2 в сополимере, а  $T_{g,1}$  и  $T_{g,2}$  — значения  $T_g$  чистых гомополимеров. Формула предсказывает для  $T_g$  сополимера промежуточное значение, и это почти всегда справедливо.

В табл. 2 приведены значения  $T_g$  для некоторых полимеров.

Таблица 2

Температуры стеклования для некоторых полимеров

Полимер	$T_g$ , °C	Полимер	$T_g$ , °C
Силиконовый каучук	-123	Поливинилацетат	29
Полибутадиен (эмульсия, 50°)	-85	Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	35
Полиизобутилен	-70	Полихлортрифторэтилен	45
Натуральный каучук	-72	Полиэтилметакрилат	65
Полибутилакрилат	-56	Поливиниловый спирт	73
Поливинилиденфторид	-39	Поливинилхлорид	82
Полиэтилакрилат	-22	Полистирол	100
Полиметилакрилат	9	Полиметилметакрилат	105
Полиперфторпропилен	11	Полиакриловая кислота	106
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	22	Полиметакрилонитрил	120

### VIII. ВЯЗКО-ЭЛАСТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ (А)

Полимеры имеют свойства как твердых тел, так и жидкостей. Наиболее характерным свойством идеального твердого тела является его модуль упругости, определяемый законом Гука:

$$f = Es. \quad (5)$$

Рассмотрим уравнение (5) применительно к простому растяжению. В уравнении (5):  $f$  — сила (растягивающая сила на единицу площади),  $s$  — растяжение (изменение в длине, деленное на начальную длину) и  $E$  — модуль упругости, характерное свойство твердого тела, которое зависит от внешних условий, таких, как температура и давление.

Для простых жидкостей характерным свойством является вязкость, определяемая законом Ньютона:

$$f = \eta (ds/dt). \quad (6)$$

В уравнении (6):  $f$  — срезывающее усилие,  $ds/dt$  — скорость срезывающего растяжения и  $\eta$  — вязкость, характерное свойство рассматриваемой жидкости, заметно зависящее от температуры и давления. В менее обычной форме вязкость при растяжении может быть также определена как

$$f = \eta^{(t)} (ds/dt). \quad (7)$$



В уравнении (7):  $f$  — растягивающее усилие,  $ds/dt$  — скорость растяжения и  $\eta^{(t)}$  — вязкость при растяжении.

Полимеры не могут быть описаны ни законом Гука, ни законом Ньютона; они обладают комбинацией вязкого и эластического поведения. Очень простой экспериментальный подход к этому поведению заключается в рассмотрении экспериментов, в которых фиксированное растягивающее усилие прикладывается к веществу как можно более быстро, и сила, необходимая для поддержания этого фиксированного натяжения, измеряется затем как функция времени. Закон Гука может быть обобщен следующим образом:

$$f(t) = E_r(t) \cdot s_0. \quad (8)$$

В уравнении (8):  $s_0$  — фиксированное растягивающее натяжение,  $f(t)$  — измеренная сила, зависящая от времени, а  $E_r(t)$  — новое свойство — зависящий от времени модуль релаксации, определяемый согласно уравнению (8). Модуль релаксации очень удобен для характеристики вязко-эластических свойств материала.

Модуль релаксации является величиной, весьма чувствительной к температуре. Показано, что температурная зависимость  $E_r(t)$  может быть описана довольно просто:

$$E_r[t/K(T)] = \text{const}. \quad (9)$$

В уравнении (9):  $K(T)$  — характеристическое время релаксации материала — также является функцией температуры. Температурная зависимость  $K(T)$  в действительности может быть приближенно выражена следующим уравнением:

$$\lg \frac{K(T)}{K(T_g)} = -17,44 \frac{T - T_g}{51,6 + T - T_g}. \quad (10)$$

Для полимеров с поперечными связями модуль релаксации  $E_r(t)$  достигает равновесного значения, отличного от нуля, за время, стремящееся к бесконечности. Для линейных аморфных полимеров величина  $E_r(t)$  приближается к нулю за достаточно большое время.

Для линейных полимеров график зависимости  $\ln [E_r(t)]$  от  $t$  приближается к прямой линии по мере того, как  $t$  стремится к бесконечности:

$$\ln [E_r(t)]_{t \rightarrow \infty} = \ln E_m - t/\tau_m. \quad (11)$$

Величина  $\tau_m$ , определяемая уравнением (11), называется максимальным временем релаксации. Для линейных полимеров с длинной цепью величина  $\tau_m$  зависит от длины цепи  $n$  и температуры следующим образом:

$$\tau_m = A \cdot [K(T)/K(T_g)] \cdot n^{3,4}, \quad (12)$$

где  $A$  — постоянная для данного полимера.

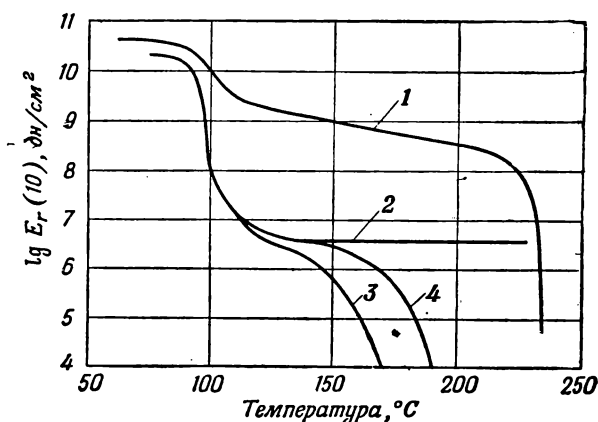
Уравнение (12) в сочетании с уравнением (10) может быть использовано для получения приближенных оценок длины цепи на основе измеренных значений  $\tau_m$ .

## IX. КРИВЫЕ МОДУЛЬ — ТЕМПЕРАТУРА

Чтобы упростить наше обсуждение, мы будем сейчас рассматривать модуль релаксации  $E_r(t)$  за какое-то фиксированное время и обсудим его изменение с температурой. Пусть фиксированное значение времени будет равно 10 сек; рассмотрим для типичных полимеров график зависимости  $E_r(10)$  от  $T$ .

На рис. 1 показан такой график для аморфного атактического полистирола (образцы с двумя различными молекулярными весами), для слабо сшитого аморфного полистирола и для кристаллического изотактического полистирола.

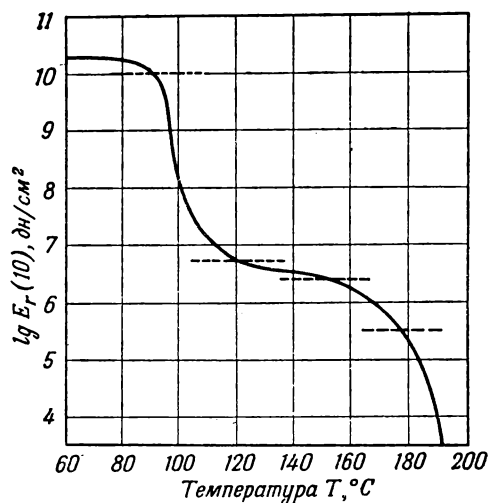
Одна из кривых для аморфного линейного полистирола воспроизведена еще раз на рис. 2, чтобы ясно показать существующие в действительности



Р и с. 1. Зависимость  $E_r(t)$  от температуры для двух образцов полистирола с различными молекулярными весами (А и В), для слабо сшитого полистирола и для кристаллического изотактического полистирола.

1 — кристаллический полистирол; 2 — слабо сшитый полистирол; 3 — образец А; 4 — образец В.

пять областей вязко-эластического поведения. В порядке уменьшения значений модуля эти области представляют собой: а) область стеклообразного состояния, б) переходную область, в) область с каучукоподобной площадкой, г) область течения каучука и д) область течения жидкости. Эти области и общая форма кривой модуль — температура являются характер-



Р и с. 2. Пять областей вязко-эластического поведения для полистирола (образец В).

ными для всех аморфных линейных полимеров. В первом приближении для любого из таких полимеров кривые имеют вид, изображенный на рис. 2, с тем лишь отличием, что они таким образом смещены вдоль оси температуры, что значение  $T_g$  полимера оказывается посередине переходной области.

Полезно определить несколько параметров, которые могут быть непосредственно получены из кривой модуль — температура для аморфных полимеров. Мы можем легко определить  $E_1$  — предельное значение модуля в стек-

лообразном состоянии и  $E_2$  — модуль для области с каучукоподобной площадью. Мы можем также определить температуру перегиба  $T_i$ , при которой значение  $\lg E_r(10) = \frac{1}{2}(\lg E_1 + \lg E_2)$ . Для полистирола значения  $E_1$ ,  $E_2$  и  $T_i$  соответственно равны  $10^{10,35}$ ,  $10^{6,65}$  дин/см<sup>2</sup> и  $102^\circ$ . В общем значение  $T_i$  находится в пределах нескольких градусов от температуры  $T_g$ , которая для полистирола равна  $100^\circ$ .

В области стеклообразного состояния сегменты полимерной цепи заморожены в фиксированных положениях в узлах неупорядоченной квазирешетки. Сегменты колеблются относительно этих фиксированных положений точно так же, как молекулы в молекулярном кристалле. Однако сегменты немного смещаются, если имеет место диффузионное движение от одного положения в решетке к другому. Этот тип диффузионного движения, характерный для жидкостей, устанавливается только при температурах выше  $T_g$ .

Модуль упругости для полимера в стеклообразном состоянии можно выразить следующей приближенной формулой:

$$E \approx 8,04\delta^2, \quad (13)$$

где  $\delta^2$  — квадрат параметра растворимости, т. е. плотность когезионной энергии, выраженная в дин/см<sup>2</sup>.

В переходной области сегменты полимерной цепи претерпевают небольшие диффузионные смещения. Время диффузии от одного «узла решетки» к другому имеет порядок величины 10 сек (наше эталонное время). В переходной области модуль изменяется очень быстро со временем, так же как и с температурой.

В квазистатической каучукоподобной области небольшие диффузионные движения полимерных сегментов происходят весьма быстро. Однако значительные смещения сегментов (особенно те, которые обусловлены движением молекулы как целого) замедлены, в особенности вследствие переплетения цепей между собой, что действует как временные поперечные связи. Квазистатический каучукоподобный модуль становится истинным каучукоподобным модулем, когда имеются химические поперечные связи.

В области течения каучука становится существенным движение молекул как целого. Основные изменения конфигурации всей молекулы происходят за время порядка 10 сек.

Наконец, в области течения жидкости значительные изменения в конфигурациях молекул происходят менее чем за 10 сек. В этой области эластичным восстановлением можно почти полностью пренебречь для сил и растяжений, продолжительность действия которых составляет более 10 сек.

Области течения каучука и течения жидкости могут быть полностью ликвидированы, если химические поперечные связи введены как постоянные сеточные швы.

## Х. ВЯЗКОСТЬ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Вязкость линейных полимеров с достаточно длинной цепью выражается следующей приближенной формулой:

$$\lg \eta = 3,4 \lg n - \frac{17,44(T - T_g)}{51,6 + T - T_g} + D. \quad (14)$$

В уравнении (14):  $n$  — длина цепи,  $T_g$  — температура стеклования и  $D$  — постоянная для каждого полимера.

Вязкость может быть записана в виде произведения двух членов, один из которых зависит от температуры, а другой — от длины цепи; это приводит к мысли, что течение полимерных молекул представляет собой активированный диффузионный скачок полимерных сегментов. Этот «скачок» сегментов свойствен всем членам гомологического ряда и объясняет общий

для цепей всех размеров фактор, зависящий от температуры. Фактор, зависящий от длины цепи, показывает, что для того, чтобы течение могло иметь место, должна быть координированная последовательность скачков сегментов. Эта координация становится все более затрудненной по мере роста длины цепи, особенно вследствие переплетений.

# XI. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛАСТИЧНОСТИ КАУЧУКА

Для поперечно-сшитых каучукоподобных сеток при температурах выше переходной области модуль упругости выражается формулой

$$E = 3\phi NRT = 3\phi dRT/M_{\text{ц}}. \quad (15)$$

В уравнении (15):  $N$  — число молей цепей сетки в  $1 \text{ см}^3$ ,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура и  $\phi$  — постоянная, порядок величины которой равен единице. С другой стороны, величина  $N$  может быть заменена на  $d/M_{\text{ц}}$ , где  $d$  — плотность и  $M_{\text{ц}}$  — средний молекулярный вес цепей между смежными швами сетки.

Эта формула получена теоретически и основана на представлении о том, что каучукоподобное вещество сопротивляется растяжению по той же самой причине, по которой газ противодействует сжатию: в обоих случаях деформированное состояние является состоянием с более низкой энтропией и в обоих случаях изменением внутренней энергии при деформации можно пренебречь. Пониженная энтропия растянутого каучука обусловлена меньшим числом конформаций цепи, соответствующих внешним ограничениям.

Если тетрафункциональный агент используется для сшивания цепей «бесконечной» длины, то величина  $N$  в уравнении (15) равна удвоенному числу молей поперечных связей в  $1 \text{ см}^3$ .

В зависимости от концентрации вещества, которое используется для образования поперечных связей, можно получить «каучуки», модули которых изменяются от  $10^6$  до  $10^{9,4} \text{ дин/см}^2$ . Сетки каучукоподобного вещества имеют значительную протяженность только при малых концентрациях поперечных связей. Однако даже очень сильно сшитые сетки все еще имеют модуль, определяемый уравнением (15).

При отсутствии поперечных связей модуль определяется концентрацией «переплетений»:

$$E_2 = 3\phi dRT/M_{\text{пер}}. \quad (16)$$

В уравнении (16):  $E_2$  — квазистатический каучукоподобный модуль и  $M_{\text{пер}}$  — молекулярный вес участка цепи между переплетениями.

Это имеет место только в тех случаях, когда длина полимерной цепи достаточно велика, чтобы переплетение могло происходить в такой степени, которая достаточна для получения квазистатического каучукоподобного модуля. У линейных полимеров с низким молекулярным весом вместо области квазикаучукового поведения обнаруживается переход от стеклообразного поведения к поведению жидкости в очень узком интервале температур.

Поскольку многие неорганические полимеры представляют собой сильно сшитые сетки, интересно рассмотреть здесь свойства таких сеток более тщательно. Кристалл алмаза или кубический нитрид бора можно рассматривать как предельно сшитые сетки. Силы, препятствующие растяжению кристалла алмаза, возникают в результате изменения внутренней энергии кристалла при деформации. Модуль алмаза исключительно велик (примерно  $5,5 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ ). Насколько сейчас известно, эластические свойства относительно мало меняются с температурой вплоть до разложения.

С другой стороны, такой относительно прочно сшитый полимер, как полимер из диметилакрилата тетраэтиленгликоля, обладает областью стеклообразного состояния, переходной областью и каучукоподобной обла-

стью при достаточно высоких температурах, хотя в «каучукоподобной» области модуль исключительно велик (около  $10^{8,4}$  дин/см<sup>2</sup>). По-видимому, даже очень небольшая линейная цепь между поперечными связями делает возможным хотя бы в малой степени каучукоподобное поведение.

## ХИ. ВЯЗКО-ЭЛАСТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ (Б)

Вязко-эластическое поведение полимерных молекул было идеализировано следующим образом. Рассмотрим линейное расположение  $n$  сферических шаров массы  $m$  и радиуса  $r_0$ , связанных пружинами с силовой константой  $k$  и длиной  $l_0$ . Вся эта модель считается погруженной в жидкость с вязкостью  $\eta_0$ . Вязко-эластическое поведение такого расположения шаров может быть вычислено точно с помощью уравнений движения классической физики. Эта теория и ее различные видоизменения обычно называют молекулярной теорией вязко-эластичности, потому что обсужденное выше линейное расположение, по-видимому, оказывается хорошей аналогией для реальной полимерной цепи как в разбавленном растворе, так и в «жидкости», состоящей из окружающих молекул неразбавленного полимера.

Молекулярная теория вязко-эластичности предсказывает для модуля релаксации следующие уравнения:

$$E_r(t) = 3NkT \sum_{p=1}^n \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\max}} p^2\right), \quad (17)$$

$$\tau_{\max} = r_0 \eta_0 l_0^2 n^2 / \pi kT. \quad (18)$$

Для неразбавленных полимеров молекулярная теория вязко-эластичности, по-видимому, согласуется с экспериментальными данными только на участке небольших модулей в переходной области. В ближайшей области стеклообразного состояния должно учитываться влияние внутренней энергии; в областях течения каучука и течения жидкости влияние переплетений цепей приводит к дополнительным трудностям. В то время как молекулярная теория вязко-эластичности предсказывает, что вязкость при течении пропорциональна  $n$ , действительная вязкость при течении оказывается пропорциональной  $n^{3,4}$ . Молекулярная теория предсказывает, что в нижней части переходной области график зависимости  $\lg E_r(t)$  от  $\lg t$  должен иметь наклон  $-1/2$ , и это действительно приближенно выполняется для большинства аморфных полимеров.

## ХИИ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕКУЧЕСТЬ И СИЛОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

При достаточно высоких температурах вязко-эластические свойства полимеров подвержены влиянию химических реакций. Эти реакции могут быть двух типов: а) обратимые обменные реакции, которые не изменяют общую структуру полимера, и б) необратимые реакции.

Теоретически сила в образце силиконового каучука, выдерживаемого при постоянной длине в растянутом состоянии, должна оставаться постоянной бесконечно долго. В действительности при достаточно повышенной температуре будет происходить уменьшение силы до нуля вследствие взаимодействия между связями Si — O. Эти взаимодействия чрезвычайно чувствительны к катализаторам. При достаточно сильных катализаторах (например, в случае серной кислоты) время релаксации силиконового каучука может упасть до нескольких секунд при комнатной температуре. Это значит, что вследствие химического взаимодействия каучук с поперечными связями будет вести себя, по существу, так же, как и жидкость.



Если полностью исключить воздействие катализаторов, то время релаксации силиконового каучука может быть увеличено до многих часов даже при 250°.

Если тонкие полоски натурального каучука с поперечными связями выдерживать в растянутом состоянии при повышенных температурах, то силы уменьшаются вследствие разрыва молекулярных цепей, вызываемого молекулярным кислородом. Это явление общее для всех полимеров углеводородного типа.

При достаточно высоких температурах механические свойства всех полимеров в действительности определяются химическими реакциями. Проблема нахождения полимеров, пригодных для использования при высоких температурах, становится проблемой химической устойчивости. Следует отметить, что термохимические энергии связей устанавливают только верхний предел устойчивости. Если полимер подвергается воздействию кислорода, воды или других реакционноспособных соединений, то пути для разложения полимера часто могут возникнуть при температурах гораздо более низких, чем те, которые требуются для непосредственного разрыва связи. Таким образом, большие энергии связей являются необходимым, но недостаточным условием для термической устойчивости полимеров.

#### ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

T o b o l s k y A. V., Properties and Structure of Polymers, Wiley, New York, 1960.  
F e r r y J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1960.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B r o w n J. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960).

# Макромолекулы на основе фосфора

*Джон Ван Везер и Клейтон Ф. Коллис*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В неорганической химии известно много макромолекул. Действительно, большинство неорганических молекулярных структур, вероятно, можно рассматривать как высокополимеры. Эти факты вообще не были известны химикам, пока большинство неорганических макромолекул было почти недоступно для исследования, так как они представляют собой либо сетчатые полимеры, либо другие подобные вещества, которые не могут быть растворены или перегнаны без разрушения молекулярной структуры, часто с образованием фрагментов с низким молекулярным весом. Ржавчина (главным образом аморфная, частично гидратированная окись железа) является хорошим примером сложной смеси, состоящей из высокополимеров, соединенных связями  $\text{Fe} - \text{O}$ . Проблема здесь состоит в том, что любой метод растворения ржавчины ведет к почти полной деполимеризации. Это означает, что стандартные методы физики полимеров, которые почти все применимы к растворам макромолекул, не могут быть использованы.

Как установлено, соединения фосфора составляют выдающиеся исключения из проблемы, которая заключается в невозможности доказать существование макромолекулярных структур в неорганической химии с помощью методики, разработанной для органических полимеров. В сравнении с большинством полностью неорганических полимеров ряд макромолекул фосфора проявляет хорошую устойчивость при наличии небольшого количества поперечных связей, так что они могут быть растворены и изучены в растворе без заметных химических превращений. Это объясняется тем, что фосфор ковалентно связан с соседними атомами во всех его соединениях [75].

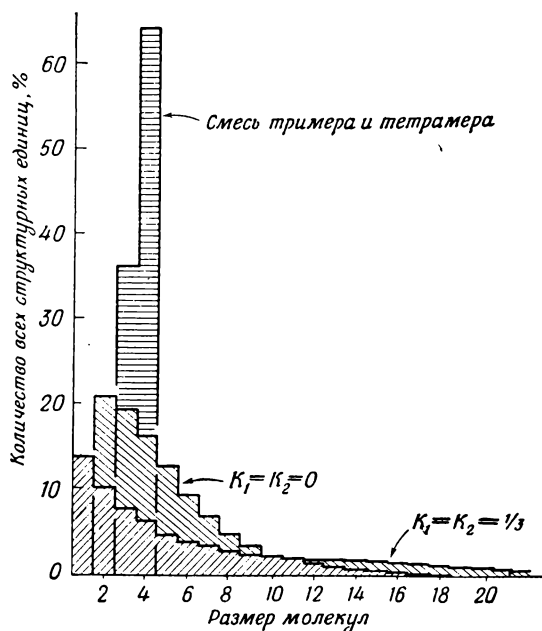
Поскольку данная книга посвящена неорганическим полимерам, здесь будут рассмотрены молекулы, содержащие достаточно большое число атомов фосфора в структуре — в большинстве случаев не меньше 100 атомов P в молекуле.

Для получения более подробных сведений о химии фосфора читатель отсылается к книге «Фосфор и его соединения» [75]. Ввиду того что в области органических полимеров доказано большое теоретическое и практическое значение цепных соединений, данные о цепных структурах на основе фосфора обсуждаются в разделе II этой главы с упором на структурные доказательства и свойства, непосредственно связанные с высоким молекулярным весом.

В разделе III рассматриваются некоторые примеры структур с большим числом поперечных связей, главным образом пластинчатые и трехмерные сетчатые полимеры. Аморфные сетчатые полимеры, которых очень много в неорганической химии, являются аналогами органических термоактивных смол.

### А. Структурная перестройка

Найдено, что некоторые органические макромолекулы частично обмениваются друг с другом при расплавлении. Это явление впервые было изучено для сложных полиэфиров и представлено Флори в довольно изящной математической формулировке под названием «беспорядочная перестройка» [29]. В указанном типе перестройки сделан упор на обмен частями между



Р и с. 3. Кривые распределения по размерам для смесей в системе  $\text{POX}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ , соответствующей молярному отношению  $\text{X/P} = 1,55$ .

а) Когда разрываются только связи  $\text{P}-\text{X}$ , образуется простая смесь тримера  $\begin{array}{c} \text{O} \text{ O} \text{ O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{X}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{X} \\ | \quad | \quad | \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \end{array}$  и тетрамера  $\begin{array}{c} \text{O} \text{ O} \text{ O} \text{ O} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{X}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{X} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \end{array}$ , которые удовлетворяют стехиометрии и остаются неизменными. б) Когда образуются и разрываются только связи  $\text{P}-\text{O}$  ( $K_1 = K_2 = 0$ ), неупорядоченное распределение происходит быстрее, чем в случае разрыва связей  $\text{P}-\text{O}$  и  $\text{P}-\text{X}$  в процессе неупорядоченной перестройки в (т. е.  $K_1 = K_2 = 1/3$ ).

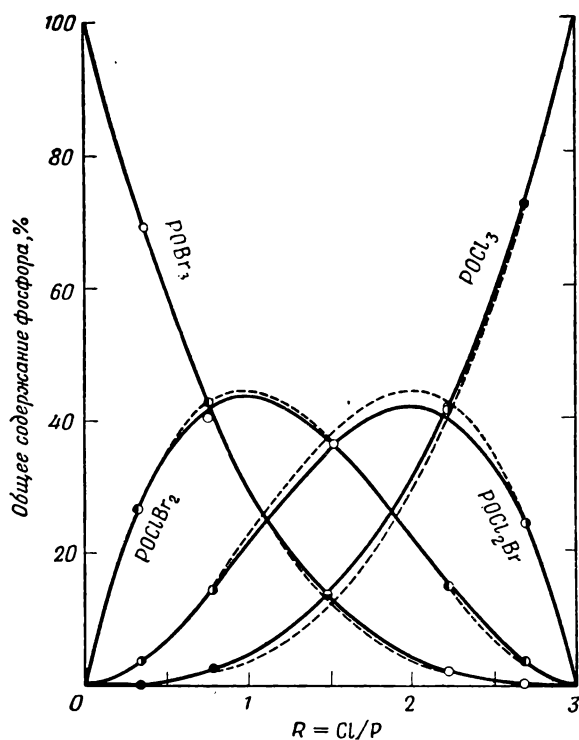
молекулами с длинными цепями, причем допускается, что концы цепей сохраняют монофункциональный, а их середины — бифункциональный характер на протяжении всего процесса перестройки.

Основываясь на наших исследованиях соединений фосфора, мы развили представления Флори о перестройке, включая изменение функциональности данной структурной единицы во время процесса перестройки [76, 117]. Таким образом, две бифункциональные срединные группы можно рассматривать как реагирующие вместе с образованием монофункциональной концевой группы и трифункциональной разветвленной группы [см. уравнение (1), стр. 34]. Такой обмен функциональностями через реакции внутреннего обмена лигандов может быть обработан статистически, и полученные комбинации структурных единиц можно затем подвергать дальнейшей статистической классификации в молекулы. Кривые распределения частиц по размерам для нескольких полностью неупорядоченных систем, включая перестройку молекул, образующих гомогенную жидкую фазу, показаны на рис. 3. Вычисления, приведенные на этом графике, выполнены с помощью электронной вычислительной машины IBM-704 [125], запрограммированной так, чтобы получить решение для случая соединения чисто полифосфорильного типа, пре-

терпевающего перестройку. Эта перестройка включает разрыв: а) только Р—Х-связи, б) только Р—О-связи или, наконец, в) Р—Х- и Р—О-связей. В этих вычислениях предполагается полностью беспорядочное поведение молекул и отсутствие образования колец. Для большинства макромолекул на основе фосфора, подвергающихся структурной перестройке, как описано ниже в этой главе, найдена полная перестройка, включающая изменение функциональности лигандов [т. е. случай в на рис. 3]. Тип перестройки, рассмотренный Флори для органических сложных полиэфиров, подобен случаю б. Случай а соответствует обмену атомов галогенов при комнатной температуре между полифосфорилгалогенидами и подобен хорошо известному случаю обмена атомов водорода в углеводородах.

### 1. Обмен между структурными единицами

Если два фосфорильных соединения,  $OPX_3$  и  $OPZ_3$ , смешать вместе и смесь выдержать достаточно продолжительное время, чтобы произошел внутренний обмен лигандов, то образуются четыре соединения:  $OPX_3$ ,

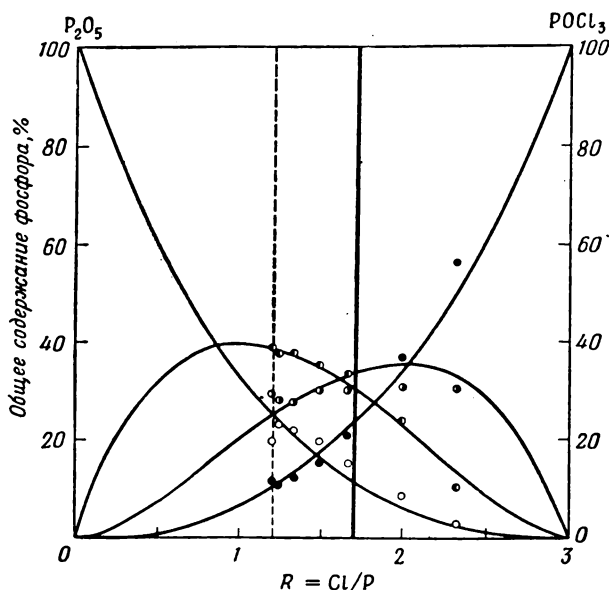


Р и с. 4. Равновесие неупорядоченно перестроенных смесей  $POCl_3$  —  $POBr_3$ .  
—  $K_{1,0} = 0,406$  и  $K_{2,0} = 0,341$ ; полностью неупорядоченный случай, когда  $K_1 = K_2 = 0,333$ .

$OPX_2Z$ ,  $OPXZ_2$  и  $OPZ_3$ . Если нет преимущества в образовании Х- и Z-содержащих соединений, то распределение будет неупорядоченным, как показано пунктирными линиями на рис. 4. Сплошные линии на этом графике соответствуют равновесному распределению, наблюдаемому при нагревании жидкой смеси оксихлорида и оксибромиды фосфора в течение нескольких часов при температуре выше  $200^\circ$  [37].

Тип показанной на рис. 4 реакции внутреннего обмена лигандов не всегда ограничивается простыми структурами, в основе которых находится один атом фосфора. Таким образом, если Х означает монофункцио-

нальный лиганд и Z — мостиковый атом кислорода, то достигается образование полной группы соединений со средним молекулярным весом, возрастающим при уменьшении параметра  $R = X/P$  от его максимального значения, равного 3. Здесь снова применено понятие полностью неупорядоченного поведения. Четыре соединения —  $OPX_3$ ,  $OPX_2Z$ ,  $OPXZ_2$  и  $OPZ_3$  теперь соответствуют следующим структурным единицам: первый член химической



Р и с. 5. Распределение структурных единиц как функция состава в беспорядочно перестроенной системе  $POCl_3 - P_2O_5$ .

Пунктирная перпендикулярная линия соответствует наблюдаемой точке гелеобразования, сплошная перпендикулярная линия — теоретической точке гелеобразования при условии отсутствия колец; ○ — разветвленные группы; ● — срединные группы; ● — концевые группы; ● — орто-единицы.

группы или «ортосоединение»  $OPX_3$ ; концевая группа (монофункциональная)  $OPX_2(O_{1/2}-)$ ; срединная группа (бифункциональная)  $OPX(O_{1/2}-)_2$  и точка разветвления (трифункциональная)  $OP(O_{1/2}-)_3$ . Если X — атом хлора, то мы имеем группу полифосфорилхлоридов, данные [39] для которых приведены на рис. 5. В этой системе одно концевое соединение,  $OPX_3$ , является ортофосфорилхлоридом  $OPCl_3$ , а другое концевое соединение,  $OPZ_3$ , — пятиокись фосфора  $P_2O_5 = OP(O_{1/2}-)_3$ . Данные, представленные на рис. 5, были получены путем растворения  $P_2O_5$  в  $POCl_3$  и выдерживания смеси в течение нескольких суток при  $230^\circ$  для установления равновесия. По существу одинаковые равновесные результаты получались после выдерживания таких смесей при комнатной температуре около года.

Равновесия между структурными единицами, показанные на рис. 5, почти точно соответствуют случаю неупорядоченной перестройки. Эти равновесия могут быть выражены с помощью уравнений (1) и (2), которые дают с соответствующими константами равновесия:

Две срединные группы = Концевая группа + Разветвленная группа

$$K_1 = \frac{[\text{Концевая группа}][\text{Разветвленная группа}]}{[\text{Срединная группа}]^2} = eb/m^2, \quad (1)$$

Две концевые группы = Ортомолекула + Срединная группа

$$K_2 = \frac{[\text{Ортомолекула}][\text{Срединная группа}]}{[\text{Концевая группа}]^2} = \frac{om}{e^2}. \quad (2)$$

Для полностью неупорядоченного случая  $K_1 = K_2 = 0,333$ . Кривые, показанные на рис. 5, представляют  $K_1 = 0,422$  и  $K_2 = 0,639$ . Средние отклонения от этих значений равны  $\pm 0,031$  и  $\pm 0,052$  соответственно.

Перпендикулярная сплошная линия на рис. 5 соответствует теоретической точке гелеобразования при условии отсутствия колец. Когда в разветвленных макромолекулах имеется незначительное количество колец, точка гелеобразования достигается при значении  $R$ , для которого число концов точно равно утроенному числу ветвей. Слева от пунктирной линии, в области, где отсутствуют кольца, имеется множество сильно разветвленных структур, тогда как справа от этой линии все молекулы имеют конечный размер. Когда имеется статистически недостаточное число концевых групп, чтобы покрыть третью часть лиганда на каждой ветви, образуется бесконечная структура, если некоторые из участков трети лиганда, приходящихся на ветвь, не перекрывают друг друга посредством образования колец. Другими словами, объединение колец в макромолекулы вызывает сдвиг точки гелеобразования к низким значениям  $R$  [38]; это показано перпендикулярной пунктирной линией на рис. 5.

Как будет показано ниже, в разделе II,А,1, где подробно рассматриваются макромолекулы полифосфорилхлорида, имеются значительные изменения в положении истинной точки гелеобразования, которое определяется числом колец, а также отношением числа концевых групп к разветвленным. Интересно отметить, что кривые распределения структурных единиц, например показанные на рис. 4 и 5, соответствуют равновесию, которое может быть достигнуто при нагревании любой смеси, имеющей начальный состав равновесной жидкости.

## 2. Классификация структурных единиц в молекулы

В разработанном в нашей лаборатории методе изучения структурной перестройки, при которой связи всех лигандов лабильны, процесс произвольно разделен на обмен функциональностями между структурными единицами, как показывают уравнения (1) и (2), и на классификацию полученных комбинаций структурных единиц в молекулы таким образом, чтобы получить окончательное распределение молекул или молекулярных ионов различных размеров и форм. Очевидно, эти два процесса являются просто частями одного процесса, причем один из них не всегда предшествует или следует за другим. Обмен функциональностями между структурными единицами обработан на основе химических констант равновесия, а распределение этих единиц в молекулы — на основе функций распределения. Однако для молекул с нормальными цепями процесс классификации структурных единиц может быть выражен для реакции повторного распределения уравнением

$$EM_{x-2}E + EM_{y-2}E = EM_{x+z-2}E + EM_{y-z-2}E, \quad (3)$$

где  $E$  — концевая группа и  $M$  — срединная группа. Здесь  $x$  — число структурных единиц в одной из реагирующих молекул;  $y$  — число структурных единиц в другой реагирующей молекуле;  $z$  — срединные группы, передаваемые от молекул, содержащих  $y$  единиц, молекулам, содержащим  $x$  единиц. Для больших молекул (в случаях, когда  $z < x$ ,  $y \gg 1$ ) неупорядоченная перестройка Флори для распределения по размерам соответствует константе равновесия, равной единице, для уравнения (3). По-видимому, могут быть получены более сложные уравнения, включающие разветвленные структурные единицы, и константы равновесия, определенные из соответствующих функций распределения по размерам [38]. Это означает, что полный процесс перестройки может быть выражен через константы равновесия.

В распределении по размерам для цепных молекул, предложенном Флори [29], не было сделано предположения о форме молекул, поэтому его анализ



относится к беспорядочно свернутым в клубки структурам. Для ионизированных частиц другая функция распределения может быть выведена из предположения, что каждый молекулярный ион представляет собой жесткий стержень и что стержни данного размера случайно ориентированы в пространстве [76]. Хотя благодаря Флори распределение гибких цепей выражено в относительно ясной математической форме, функцию распределения жестких стержней получить не удалось, и лучше всего ее находят с помощью вычислительной машины. Более сложные проблемы колец, сосуществующих с цепями, и запутанных структур, которые образуются при включении точек разветвления, также лучше всего решать с помощью вычислительной машины [125].

## II. ЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В значительной части литературы [1, 116] отмечается, что каучукоподобная эластичность (известная как высокоэластичность) является свойством главным образом аморфных веществ (эластомеров), состоящих из молекул с длинными цепями, которые связаны только случайными поперечными связями, а не вследствие взаимодействия зарядов или вторичными связями. Умеренно низкий модуль упругости и чрезвычайно высокая степень деформации без разрыва таких веществ обусловлены энтропийными эффектами, т. е. тепловым «скручиванием» относительно свободно перемещающихся цепей.

Определенное количество поперечных связей в эластомере нужно для того, чтобы уменьшить или предотвратить его пластическое течение. Однако с увеличением количества поперечных связей деформация при разрушении эластомера уменьшается, тогда как модуль сдвига соответственно увеличивается. Таким образом, найдено, что при образовании поперечных связей в натуральном каучуке в процессе вулканизации его серой небольшое количество поперечных связей устраняет текучесть на холоду и клейкость (вследствие запутывания цепей) латекса. Дальнейшая вулканизация ведет к образованию рассыпчатого каучука, такого, как в искусственных резинках, которые упруги, проявляют эластические свойства, но тем не менее не могут сильно растягиваться по сравнению со слабо вулканизованным каучуком. Наконец, непрерывное сшивание серой приводит к образованию эбонита, который обладает механическими свойствами, не слишком отличающимися от свойств стали и стекла. Модуль упругости каучука, имеющего только случайные поперечные связи, образованные серой (как в каучуковой ленте), равен примерно  $10^4$  *дин/см<sup>2</sup>*, тогда как для типичного эбонита он равен примерно  $10^9$  *дин/см<sup>2</sup>*.

Цепные полимеры могут кристаллизоваться; степень кристалличности эластомеров обычно повышается с увеличением деформации. Синтетические органические цепные полимеры, которые проявляют значительную кристалличность в нерастянутом состоянии, являются до некоторой степени хрупкими и не обладают высокой эластичностью [114]. Согласно теории, высокая эластичность не характерна для аморфных веществ, в которых молекулярные цепи сильно притягиваются друг к другу благодаря взаимодействию зарядов или влиянию вторичных химических связей. Эффект ионизации вдоль молекулярной цепи можно наблюдать в случае солей органических полиэлектролитов с ионами многозарядных металлов и цепных силикатов [71], которые тверды, жестки и не проявляют эластомерных свойств вследствие эффективного многократного образования поперечных связей между цепями благодаря силам кулоновского взаимодействия между анионами и катионами.

Ни один из цепных эластомеров на основе фосфора, рассмотренных ниже, не обладает хорошей гидrolитической и термической устойчивостью. Это

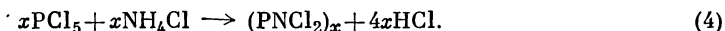
не означает, что не могут быть получены эластомеры на основе фосфора и неорганические пластики с такой устойчивостью. Трудность заключается в синтезе. Цепные полимеры, описанные ниже, являются веществами, которые можно легко синтезировать путем осуществления реакций внутреннего обмена лигандов. Это тот же самый тип реакций, который приводит к гидролитической и термической неустойчивости.

## А. Группа соединений с неионизированными цепями

### 1. Полимерные фосфонитрилхлориды [74а, 75]

Из всех неорганических полимеров, вероятно, больше всего рекламировались фосфонитрилхлориды высокого молекулярного веса, известные как «неорганический каучук». Эти материалы, полученные обычными способами, обладают высокой эластичностью и могут растягиваться в несколько раз, почти полностью восстанавливая первоначальную длину. Они не нашли промышленного применения из-за того, что в нормальных атмосферных условиях разрушаются быстрее, чем промышленные органические каучуки (как натуральный, так и синтетические), а при нагревании разрушаются так же легко, как и натуральный каучук.

Наиболее общие из различных препаративных методов получения фосфонитрилхлоридов [3] включают аммонолиз пятихлористого фосфора хлоридом аммония в соответствии с уравнением



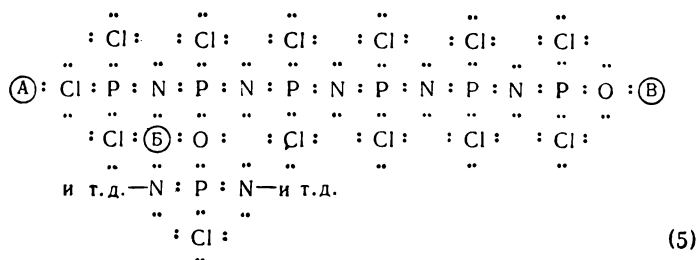
Эту реакцию проводят в колбе с обратным холодильником при кипячении в таком растворителе, как *симм*-тетрахлорэтан, или нагревают смесь твердых веществ в трубках с отводами. Получаемый продукт реакции, состав которого зависит от того, как проводится реакция, представляет собой смесь маслянистого вещества и кристаллов или маслянистую массу, содержащую некоторое количество кристаллического вещества. Фракции различного молекулярного веса получают вследствие различной растворимости продуктов реакции.

Все низшие фосфонитрилхлориды полимеризуются при нагревании до 250—350° [102]. Однако, когда исходные вещества тщательно очищены, реакция протекает медленно. Если эластичный высокополимер получен обычным способом, остаются небольшие количества низших циклических полимеров, которые могут быть удалены экстракцией бензолом [28]. Высокополимер набухает в бензоле и делается студенистым, но при испарении бензола восстанавливаются первоначальные каучукоподобные свойства полифосфонитрилхлорида.

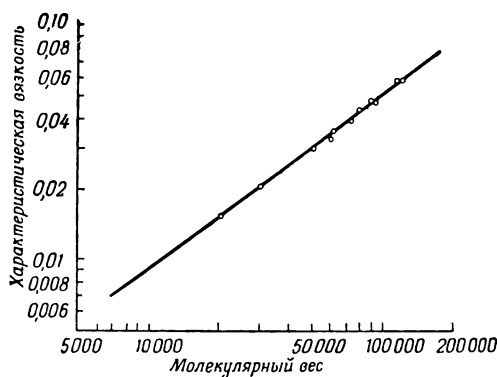
Полимеризация тримера и тетрамера изучалась как в блоке, так и в растворе [78, 79, 91]. При блок-полимеризации большая часть образующегося продукта реакции нерастворима, причем доля нерастворимых веществ увеличивается с повышением температуры (в интервале 250—350°) и увеличением продолжительности процесса. В этом случае растворимая часть содержит продукты с очень низкой степенью полимеризации — от 3 до 7. Полимеризацию в растворе нельзя проводить в растворителях, содержащих водород (например, в бензоле, ксилоле и гексане), так как происходит реакция с растворителем с образованием фосфорорганических соединений и хлористого водорода. Хлорированные углеводороды, особенно четыреххлористый углерод, являются подходящими растворителями. Полимеризация в растворе дает значительно меньше нерастворимых веществ, чем блок-полимеризация, причем степень полимеризации растворимых веществ достигает 300. Как при блок-полимеризации, так и при полимеризации в растворе получены одни и те же результаты при использовании в качестве исход-

ного вещества  $(\text{PNCI}_2)_3$  или  $(\text{PNCI}_2)_4$ . Полимеризация является цепной реакцией, в которой кислород играет важную роль. Действительно, когда кислород отсутствует, полимеризации не происходит. В присутствии кислорода скорость полимеризации возрастает с концентрацией кислорода до предельного значения, равного примерно 1%  $\text{O}_2$ , и затем слегка уменьшается. Кислород, по-видимому, инициирует полимеризацию, реагируя с кольцами тримера или тетрамера, которые при этом разрываются и образуются радикалы. Кислород, вероятно, также играет роль обрывателя цепи и агента, образующего поперечные связи. Равновесие полимеризация — деполимеризация с трудом достигается при температурах ниже  $250^\circ$ ; вычисленная длина кинетической цепи [79] в 1000 раз превышает длину, определенную из средней степени полимеризации, как и следовало ожидать в соответствии с механизмом, включающим перенос цепи. Изучение кинетики полимеризации Пататом и Коллинским показывает, что полимеризация фосфонитрилхлоридов представляет собой нормальный тип полимеризации, обычно наблюдаемой в химии органических полимеров.

Некоторые из путей, по которым кислород может действовать как обрыватель цепи и агент, образующий поперечные связи, показаны в электронной структуре:



В этом случае концевой атом хлора в положении А переходит из той части цепи, где кислород поперечной связи Б теперь делит электроны с фосфором. Концевой кислород В с другого конца цепи занимает место атома азота. В соответствии с ролью кислорода как обрывателя цепи можно ожидать,



Р и с. 6. Изменение характеристической вязкости (коэффициента собственной вязкости) в зависимости от молекулярного веса полимерных фосфонитрилхлоридов [75, стр. 247].

Молекулярный вес получен осмометрическим методом. Измерения вязкости и осмотического давления выполнены в одном растворителе.

что размыкание колец приведет к образованию очень длинных цепей, так что частично полимеризованная смесь будет состоять из колец и длинных цепей и не будет содержать коротких цепей, которые действительно имели бы химический состав, совершенно отличный от  $(\text{PNCI}_2)_x$ .

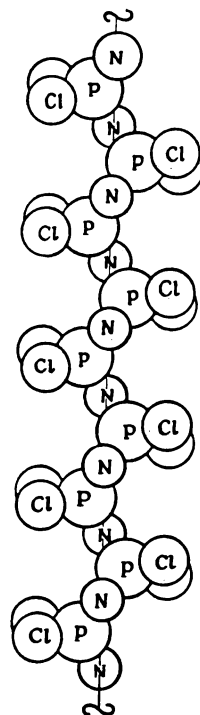
Заключение о том, что цепи должны быть длинными, будет сделано также, если предположить, что на концах цепей находятся отличные от кислорода группы (даже свободные радикалы). Было показано, что при взаимодействии с некоторыми низшими полимерами  $\text{PCl}_5$  может давать концевые группы полимерным цепям фосфонитрилхлоридов [74а, 75]. Действительно, имеется ряд соединений с формулой  $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$ , которые логически выводят как цепные структуры, имеющие формулу  $\text{Cl}_4\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$ . Считают также, что  $\text{HCl}$  может давать концевые группы  $\text{PNCl}_2$ -полимерам [6]. Возможной формулой для цепного полимера, включающего хлористый водород в концевые группы, является  $\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{NH}$ .

Молекулярный вес полимеризованных фосфонитрилхлоридов определяют непосредственно по результатам измерений осмотического давления и косвенно по характеристической вязкости. Экспериментально определенная зависимость между характеристической вязкостью и среднечисловым молекулярным весом [79], полученным осмометрическим методом, показана на рис. 6. Фракционирование полимеров по растворимости проводят из бензольного раствора путем ступенчатого добавления бензина.

Рентгеноструктурные исследования эластомерной формы фосфонитрилхлорида показывают, что нерастянутый материал аморфен, но при растяжении он кристаллизуется, давая рентгенограмму волокна [42, 70]. Это поведение подобно поведению каучука и других известных органических эластомеров. Теоретическая интерпретация рентгенограммы волокна показывает, что имеются длинные спиральные цепи с конфигурацией, представленной на рис. 7.

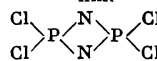
Степень ламинарности в надлежащем образом приготовленных волокнах эластомерных фосфонитрилхлоридов очень мала, даже когда волокно растягивается в два раза или более. Таким образом, было найдено, что растяжение полностью обратимо [99] в пределах небольшой экспериментальной ошибки, когда волокна растягивали на 199 % их первоначальной длины при нагрузке  $1 \text{ кг/см}^2$ , приложенной в течение 1 мин. Такое полностью эластичное поведение наблюдалось в широком интервале температур от 50 до  $160^\circ$ . Для периодов растяжения больше 75 сек при нагрузке  $1 \text{ кг/см}^2$  волокна не полностью сокращаются обратно до своей первоначальной длины, так что в них обнаруживается небольшая степень ламинарности. Однако при комнатной температуре деформация полностью обратима даже после нескольких часов умеренного растяжения.

Интересно отметить, что фосфонитрилхлорид удовлетворяет требованиям идеального эластомера, имеющего в основе стабильную молекулярную сетку, даже лучше, чем слабо вулканизированный высококачественный натуральный каучук. Согласно теории высокой эластичности [1, 116], модуль упругости пропорционален абсолютной температуре. Для одного образца эластомерного фосфонитрилхлорида модуль упругости найден равным  $2,5 \text{ кг/см}^2$  при  $313^\circ\text{K}$  и  $3,2 \text{ кг/см}^2$  при  $413^\circ\text{K}$ . В этом случае имеет место также обратимая кристаллизация внутри структуры. Таким образом, если полимер нагревать при постоянной деформации [42, 70], то нагрузка будет расти быстрее, чем в случае прямой пропорциональности от абсолютной температуры. При охлаждении растяжение остается вначале выше, чем образец имел при этой температуре, затем окончательно уменьшается до первоначаль-



Р и с. 7. Вытянутая цепь в эластомере  $\text{PNCl}_2$ , [75, стр. 248].

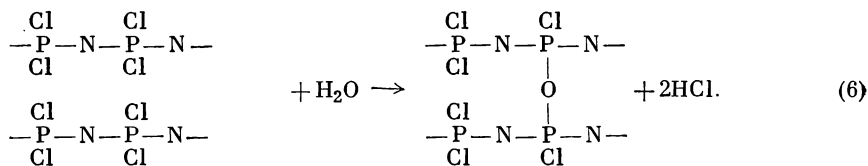
Если смотреть сверху, вдоль оси цепи виден прямоугольник



ного значения. Это объясняется: 1) «плавлением» кристаллических частей при повышении температуры, после чего расплавленная часть создает нагрузку, и 2) замедлением кристаллизации при охлаждении. Согласно теории высокой эластичности, склонность к сжатию обусловлена тепловым колебанием длинных сегментов подвижной цепи (так называемых «дуг решетки») в аморфных частях твердого тела. Термодинамически предпочтительным условием является релаксационное состояние, в котором цепи значительно дезориентированы, и твердое тело является, таким образом, аморфным, в противоположность напряженному состоянию, соответствующему части цепей, которые так ориентированы, что вещество является «кристаллическим».

На основании обычно наблюдаемого модуля упругости, равного  $2 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> при 25°, установлено, что среднее число атомов, лежащих между точками соединения в эластичных сетках, составляет приблизительно  $10^3$  [99]. Длина дуги решетки, вероятно, в очень много раз меньше степени полимеризации цепи  $\text{PNCI}_2$  в неорганическом каучуке.

При хранении в отсутствие воздуха высокоэластические свойства образцов неорганического каучука не изменяются. Однако хранение на воздухе приводит к значительному увеличению модуля упругости и к хрупкости образцов даже после нескольких месяцев. Это объясняется образованием кислородных мостиков между цепями при действии воды [уравнение (6)], так как при этом значительно уменьшается средняя длина дуги решетки с сопутствующим увеличением модуля упругости [99].



Значительно большее количество поперечных связей в полимере образуется при слабом нагревании его до красного каления при небольшом доступе воздуха. В этом случае продукт реакции представляет собой пористую, роговидную массу. По-видимому, нагревание ускоряет окисление (вместе с некоторым гидролизом), вызывая частичное разложение, которое также приводит к образованию поперечных связей. Если нагревание проводят надлежащим образом в инертной атмосфере или в вакууме при температуре выше 350°, то эластомерная форма  $\text{PNCI}_2$  довольно хорошо деполимеризуется, давая смесь низших полимеров с преобладанием в ней циклических тримера и тетрамера. С другой стороны, медленное нагревание полимера при повышенных температурах (около 500°) в инертной атмосфере ведет к образованию больших количеств черного, нерастворимого, неплавкого остатка. При нагревании эластомерных фосфонитрилхлоридов в инертной атмосфере или в вакууме их поведение совершенно подобно поведению натуральных каучуков.

Очевидно, равновесие может устанавливаться между различными полимерами  $\text{PNCI}_2$ . Это равновесие подтверждается образованием «той же самой» смеси полимеров, содержащей циклические тример и тетрамер и высшие кристаллические и жидкие полимеры при использовании в качестве исходных веществ чистого тримера, чистого тетрамера или эластомерной модификации [94]. Поскольку выход высокополимерной фракции падает с ростом температуры до 600°, по-видимому, процесс полимеризации экзотермичен. Дальнейшая работа с использованием таких современных методов, как метод ядерного магнитного резонанса, несомненно, необходима для решения проблемы равновесия между цепями и кольцами.

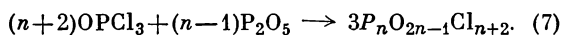
По фосфонитрилфторидам и смешанным хлоридофторидам имеется литература [74а, 75]. Хлоридофторидные высокополимеры стабильны при комнатной

температуре, но их термическая деполимеризация при атмосферном давлении происходит при более низких температурах, чем с хлоридами. Различные производные фосфонитрилхлоридов были недавно изучены [33а, 98а].

## 2. Полифосфорилхлориды [39]

Хотя имеется немногочисленная литература по химической группе полифосфорилхлоридов, их следует включить в эту главу, так как они представляют собой «короткие» (т. е. с поперечными связями) эластомерные полимеры на основе фосфора. Это соединения с высокой реакционной способностью, которые немедленно реагируют с атмосферной влагой. Однако они вызывают значительный теоретический интерес не только из-за своих физических свойств, но и потому, что наблюдаемые для них внутриобменные реакции лигандов между структурными единицами довольно близки к неупорядоченности, как описано в разделе I, А, 1.

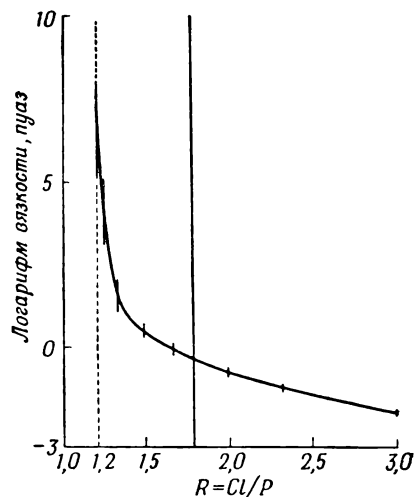
Простейший метод получения полифосфорилхлоридов заключается во взаимодействии соответствующих количеств ортофосфорилхлорида с пятиокисью фосфора, согласно реакции (7), в которой формула продукта реакции соответствует свободным от колец структурам:



Распределение концевых, срединных и разветвленных групп в равновесных препаратах показано на рис. 5. Углубленное изучение получаемых фракций с использованием термодиффузионной колонки и анализ тонкой структуры спектров ядерного магнитного резонанса  $\text{P}^{31}$  показывают, по крайней мере в первом приближении, что концевые, срединные и разветвленные группы неупорядочно распределяются между молекулярными структурами так, что все макромолекулы в основном являются сильно разветвленными.

Изменение вязкости в зависимости от состава равновесных полифосфорилхлоридов показано на рис. 8. При  $R = 1,1$ , когда вязкость приближается к бесконечной величине, вещество представляет собой чисто аморфную массу, физические свойства которой подобны свойствам 20 %-ного геля желатины при комнатной температуре. Этот состав фосфорилхлорида вполне эластичен и обладает значительной гибкостью без разрушения. Если образец очень сильно сжимать пальцами, он разламывается на мелкие кусочки, как и искусственная резинка. Модуль упругости массы находится в пределах  $10^4 - 10^6$  дин/см<sup>2</sup>.

Одним из лучших методов для определения точки гелеобразования является изучение текучести состава, так как структура, встречающаяся выше точки образования геля, не текуча, т. е. это соответствует бесконечной вязкости. Согласно этому методу, истинная точка застудневания равновесной системы полифосфорилхлоридов находится вблизи  $R = 1,1$ ; в этой точке имеется только 0,88 концевой группы на ветвь вместо значения 3,0, соответствующего неупорядоченному распределению в отсутствие колец.



Р и с. 8. Вязкость неупорядочно перестроенных составов полифосфорилхлоридов при 25°.

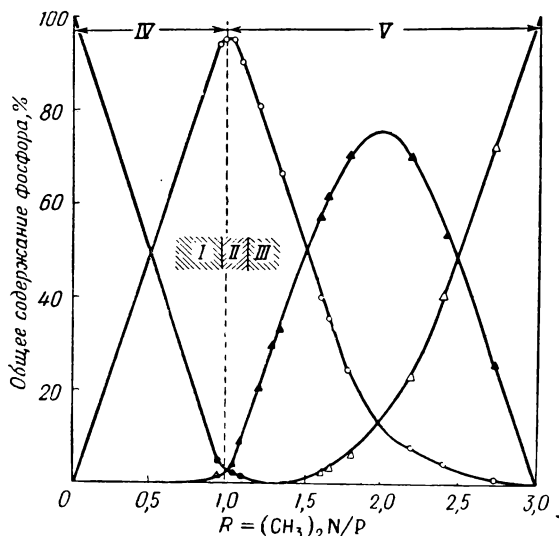
Пунктирная перпендикулярная линия соответствует наблюдаемой точке гелеобразования, сплошная перпендикулярная линия — теоретической точке гелеобразования при условии отсутствия колец.

Это означает, что имеется множество молекулярных структур, которые содержат кольца. Конечно, ожидаются кольцевые структуры и может быть заметное число сопряженных колец, так как относительная пропорция разветвленных групп значительно выше  $R = 2,5$ . В настоящее время математическое описание для точки гелеобразования в случае, когда есть сопряженные кольца, неясно; однако, очевидно, можно заключить, что сдвиг точки гелеобразования от вычисленного значения  $R = 1,7$  до истинного значения  $R = 1,1$  обусловлен в основном образованием колец, а не неупорядоченным распределением структурных единиц.

Полифосфорилхлориды являются сильноокислыми веществами, по свойствам весьма похожими на хлорангидриды органических кислот, например ацетилхлорид. На воздухе они выделяют пары соляной кислоты вследствие взаимодействия с влагой. Они являются хорошими хлорирующими агентами для органических реакций и могут найти промышленное применение в этой области. Вероятно, в этом случае  $\text{POCl}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соответствующих пропорциях реагируют с исходным веществом в хлораторе, так что полифосфорилхлориды не будут производиться для продажи.

### 3. Полифосфорилдиметиламиды [97]

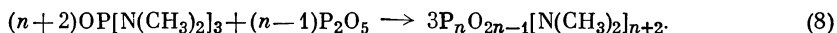
Хотя имеется только одна статья, посвященная химической группе полифосфорилдиметиламидов (включающей макромолекулярные структуры), эта группа соединений кратко рассмотрена здесь; она дает пример структурных преобразований полимеров, характеризующихся различными равновесиями между структурными единицами и большей стабильностью, чем полифосфорилхлориды. Получение полифосфорилдиметиламидов подобно получению полифосфорилхлоридов, поскольку монофосфорное соединение гексаметилфосфориламид  $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  соединяется в нужных пропорциях с пятиокисью фосфора. Равновесие достигается при нагревании смеси



Р и с. 9. Распределение структурных единиц в системе  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO} - \text{P}_2\text{O}_5$  при  $158^\circ$ .  $\Delta$  — ортосоединение (гексаметилфосфориламид);  $\blacktriangle$  — концевые группы;  $\circ$  — срединные группы;  $\bullet$  — разветвленные группы. В области, где  $R < 1,05$ , существуют бесконечные цепные полимеры; I — область стеклообразного состояния (до значения  $R = 0$ ); II — область каучукоподобной эластичности; III — область значений  $R$ , где система проявляет высокую вязкость при комнатной температуре; IV — область нерастворимости в четыреххлористом углероде; V — область составов, соответствующая растворимости в горячем четыреххлористом углероде; — — — смещение точки гелеобразования.



в течение нескольких минут при  $160-180^\circ$ . Не содержащие колец структуры в этой системе образуются в соответствии со следующим уравнением:

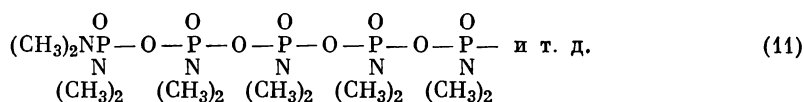


Равновесие между структурными единицами графически представлено на рис. 9, который показывает, что распределение совсем не беспорядочно и что срединные и концевые группы представлены здесь в очень больших количествах. Вычисленные константы равновесия для обмена функциональностями между структурными единицами имеют следующие значения:

$$K_1 = eb/m^2 = (6 \pm 2) \cdot 10^{-4}, \quad (9)$$

$$K_2 = om/e^2 = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}. \quad (10)$$

Так же как и на рис. 3, перпендикулярная линия соответствует точке гелеобразования. Благодаря упорядоченному распределению структурных единиц между  $R = (\text{CH}_3)_2\text{N/P} = 1,4$  и  $R = 1,2$  существует область, где из структурных единиц имеются в основном лишь концевые и срединные группы, так что по существу найдены только гомологи с нормальной цепью:



Наибольшее среднечисловое количество атомов фосфора для цепи в этой области составляет около 10. Для ббльших молекул имеют место разветвление цепи и образование поперечных связей благодаря присутствию увеличивающихся количеств разветвленных структурных единиц. Вычисление распределения по Флори для значения  $R = 1,2$  (средняя длина цепи 9,78) приводит к 0,4% общего фосфора в нормальных цепях, содержащих не меньше 50 атомов фосфора.

Физические свойства равновесно перестроенного материала представляют значительный интерес. Для значений  $R = (\text{CH}_3)_2\text{N/P}$ , лежащих между 3 и 1,5, все смеси относительно текучи. При  $R$  от 1,5 до 1,3 вязкость заметно повышается и затем быстро увеличивается, когда  $R$  падает от 1,3 до 1,1. При  $R = 1,1$  материал имеет каучукоподобный внешний вид; когда  $R$  уменьшается до 0,95, свойства изменяются так же, как и свойства каучука с увеличением степени вулканизации. При  $R$  от 0,95 до 0,70 и, вероятно, до 0 перестроенные смеси являются твердыми и стекловидными. Установлено, что переход от вязкого к каучукоподобному состоянию при комнатной температуре (в пределах экспериментальной ошибки) происходит при значении  $R$ , соответствующем точке гелеобразования в отсутствие колец. Это указывает на то, что в бесконечных макромолекулах в точке гелеобразования имеется небольшое количество колец.

В пределах  $0,97 < R < 3$  все перестроенные смеси растворяются в четыреххлористом углероде в течение нескольких минут при  $100^\circ$  без заметной перестройки между структурными единицами, что обнаружено методом ядерного магнитного резонанса. Ниже значения  $R = 0,97$  полное растворение не достигается. На основании этого предполагается, что истинная точка гелеобразования лежит при  $R = 0,98$ , а не  $R = 1,1$ , так что несколько колец будет именно в этой точке.

Используя ацетон как осадитель, фракционировали свежеприготовленный водный раствор перестроенной смеси, для которой  $R = 0,98$ . Средний молекулярный вес, определенный сразу же после растворения методом светорассеяния, соответствует 510 атомам фосфора в молекуле. После быстрого фракционирования молекулярные образцы распределены таким образом, что первая фракция, содержащая 22% всего фосфора, соответствует средней молекуле, состоящей из 800 атомов фосфора. Образцы второй фракции (36% общего фосфора) содержат 610 атомов фосфора в молекуле, третья фрак-

ция (16% общего фосфора) — 390 атомов фосфора в молекуле и остаток (26% общего фосфора) — 134 атома фосфора в молекуле. Поскольку 95% общего фосфора соответствует срединным группам, 3,5% — разветвленным группам и около 1,5% — концевым группам во фракционируемой смеси перед растворением, средний молекулярный вес при допущении отсутствия колец бесконечно велик. Наблюдаемое значение 510 показывает, что приблизительно половина точек разветвления гидролизуетсЯ при растворении, если отсутствуют кольца, или что недостаточно большое количество (несколько более 10%) всего фосфора включено в кольца.

Как указывалось в предыдущем параграфе, группы с разветвленной цепью в молекулах полифосфорилдиметиламинов очень чувствительны к гидролизу. Однако измерения электропроводности показывают, что составы, не содержащие точек разветвления, не реагируют быстро с водой при комнатной или более низкой температуре. Изучение гидролиза в кислых растворах показывает, что связи P — N гидролизуются несколько быстрее, чем звенья P — O — P. Интересно также отметить, что образование колец сопутствует разрыву связей в звеньях P — O — P при гидролизе длинноцепочечных полифосфорилдиметиламинов. Полагают, что образование колец не зависит от гидролитического расщепления связей, так как кольца образуются также в четыреххлористом углероде, в котором сольволиз не происходит.

Если концентрированные (примерно 30%-ные) растворы перестроенных равновесных смесей высокого молекулярного веса, приготовленные в четыреххлористом углероде при 100° в течение нескольких часов, имеют значение  $R$  около единицы, из них после стояния в течение суток при комнатной температуре начинают осаждаться кристаллы триметасоединения. Образование этих кристаллов продолжается в течение двух недель. С другой стороны, если растворение осуществляется нагреванием в течение 5 мин при 100°, то кристаллы не появляются при стоянии раствора в течение того же времени при комнатной температуре. Согласно измерениям светорассеяния, эти результаты следует интерпретировать в зависимости от перестройки в горячем четыреххлористом углероде длинных цепей (с небольшим количеством разветвлений или без них) в кольца и более короткие цепи. Эти кристаллы находятся в стадии образования, так как кольцо триметасоединения проявляет умеренно низкую растворимость в четыреххлористом углероде, которая может даже уменьшаться в присутствии ценных соединений. Эти результаты находятся в соответствии с известным предположением, что образование колец происходит более предпочтительно в разбавленном растворе. Вероятно, образование колец во время гидролиза тесно связано с образованием колец в четыреххлористом углероде.

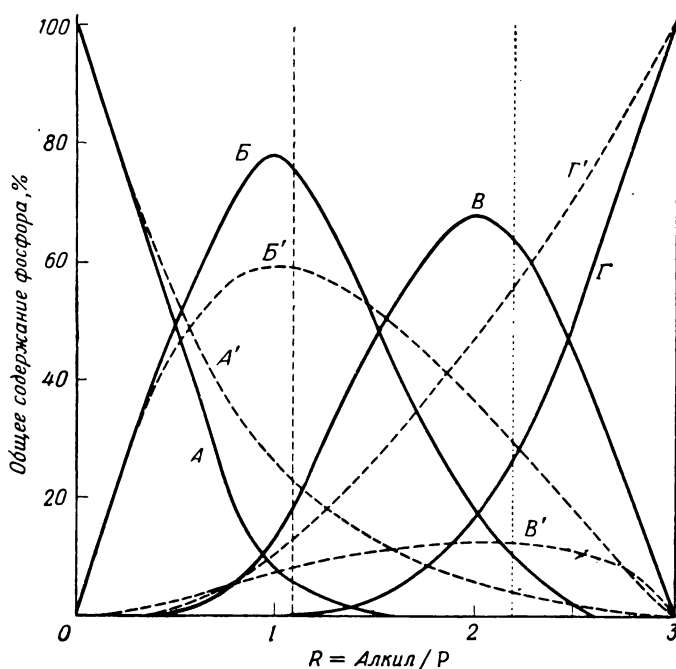
#### 4. Эфиры полифосфорных и тиополифосфорных кислот [98]

Эфиры полифосфорных кислот составляют другую группу неионизированных соединений фосфорила, родственных полифосфорилхлоридам и полифосфорилдиметиламидам. Эти соединения легко приготовить смешением в нужных пропорциях триалкилфосфата  $(RO)_3PO$  с пятиокисью фосфора. При 110° равновесие достигается, по-видимому, за несколько часов. В действительности оно наступает сразу же после растворения пятиокси фосфора в жидкой фазе. Кривая распределения структурных единиц показана на рис. 10.

При соединении триалкилтетратиоортофосфата с пентасульфидом фосфора в различных пропорциях получены полностью тиозамещенные аналоги полифосфорных эфиров. К тому же равновесие устанавливается, по-видимому, сразу же после образования гомогенной жидкой фазы (это время полного растворения  $P_2S_5$ .) Как показано на рис. 10, концевые группы присут-

ствуют при равновесии этой системы в гораздо меньших количествах, чем следовало бы ожидать для случая полностью неупорядоченного распределения.

Для этилфосфатных эфиров без серы  $K_1 = eb/m^2 = 0,02$  и  $K_2 = om/e^2 = 0,06$ , тогда как для бутилтиофосфатных эфиров, в которых все атомы кислорода замещены атомами серы,  $K_1 = 0,06$  и  $K_2 = 12$ . Различия в значениях  $K$  не обусловлены замещением этильных групп бутильными, так как



Р и с. 10. Распределение структурных единиц как функция состава для алкилполифосфатных эфиров и алкилтиополифосфатных эфиров, в которых все атомы кислорода замещены атомами серы.

При условии отсутствия колец точка гелеобразования для алкилполифосфатных эфиров находится при  $R = 1,1$ , для алкилтиополифосфатных эфиров — при  $R = 2,2$ ; — алкилполифосфатные эфиры; — алкилтиополифосфатные эфиры; A, A' — разветвленные группы; B, B' — срединные группы; Г, Г' — орто-единицы.

эксперименты показывают, что все короткоцепочечные алкильные радикалы дают приблизительно те же константы равновесия в кислородсодержащих эфирных системах.

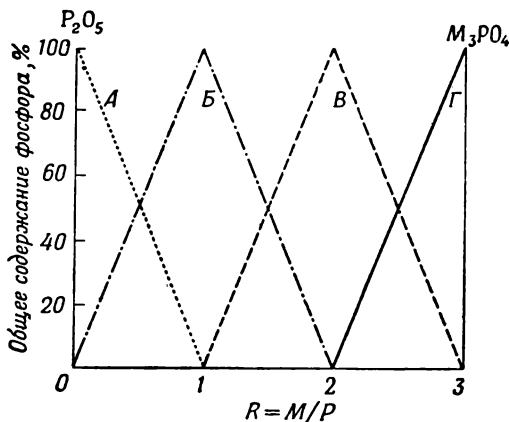
Следует отметить, что на рис. 10 точка гелеобразования, вычисленная для кислородсодержащих эфиров, не имеющих колец, находится при  $R = 1,1$ , в то время как для полностью тиозамещенных эфиров точка гелеобразования, если предположить отсутствие колец, находится при  $R = 2,2$ . Кроме того, полностью тиозамещенные эфиры, очевидно, представляют собой значительно более лабильную систему, в которой перестройка, включающая обмен функциональностями между структурными единицами, быстро прогрессирует при комнатной температуре.

## Б. Группа соединений, содержащих цепные полианионы

### 1. Стекловидные полифосфаты

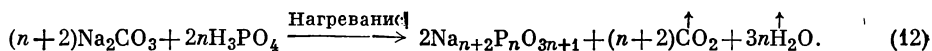
Группа полифосфатов натрия, вероятно, охарактеризована лучше всех других химических групп соединений фосфора. Эти материалы (особенно стекла фосфата натрия) явились предметом весьма интенсивных исследова-

ний с использованием для их характеристики различных методов физики полимеров [15, 127]. Действительно, молекулярное строение стекол фосфата натрия может быть охарактеризовано так же, как и строение любого гомологического ряда, встречающегося в органической химии. Полифосфатные анионы в этих стеклах могут быть ограничены только длинными нормальными цепями. Если катионом при длинноцепочечных полифосфатных анионах является натрий, стекло называется солью Грэхема.



Р и с. 11. Распределение структурных единиц как функция состава в стекле, полученном охлаждением плава фосфата щелочного металла, система  $Na_2O - P_2O_5$ . А — разветвленные группы; Б — срединные группы; В — концевые группы; Г — орто-единицы.

Стекловидные фосфаты натрия со значениями  $R < 1,7$  можно легко приготовить нагреванием пятиокиси фосфора с безводным пирофосфатом натрия  $Na_4P_2O_7$  или с ортофосфатом натрия  $Na_3PO_4$ , взятыми в определенных отношениях. Стекла, для которых  $1,7 > R > \sim 0,9$ , также могут быть приготовлены путем совместного нагревания соды и фосфорной кислоты. Для фосфатов натрия с нормальной цепью это показано уравнением

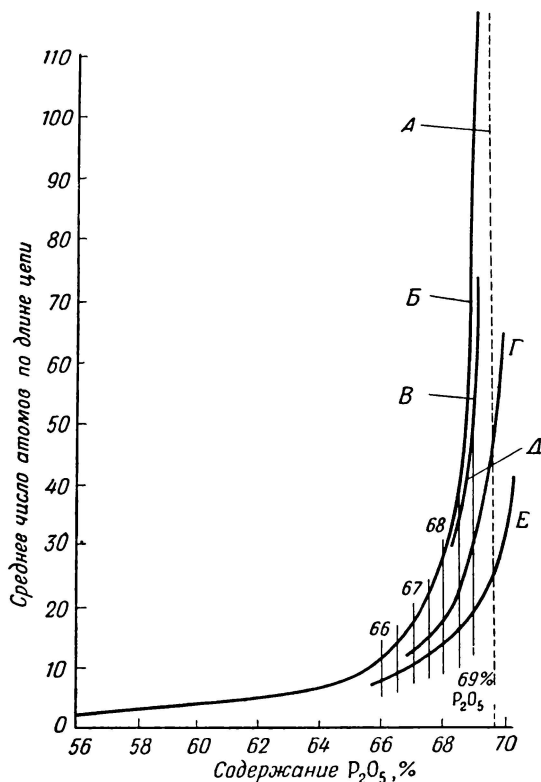


Кривая распределения структурных единиц для стекол фосфата натрия представлена на рис. 11. Следует отметить, что в этом случае  $K_1$  и  $K_2$  очень малы. Работа, выполненная для значений  $R$ , очень близких к единице, показывает, что  $K_1 \approx 10^{-5}$ . На основании данных, полученных при более высоких значениях  $R$ , установлено, что  $K_2 < 10^{-3}$ . Когда  $K_1$  и  $K_2$  очень малы, при значениях  $R > 1$  будут получены молекулы-ионы только с нормальными цепями. Самые длинные цепи должны быть получены для  $R$ , точно равного единице (соль Грэхема); но в этой области следы влаги действуют очень эффективно как обрыватели цепи. Это показано на рис. 12. Однако после многократного выдерживания плава метафосфата (метафосфаты имеют составы, для которых  $R = 1$ ) выше и ниже области ликвидуса в течение нескольких суток и, наконец, охлаждения плава от температуры около  $700^\circ$  путем выливания его на медные охлаждаемые плиты может быть получен стекловидный фосфат натрия, в котором имеется в среднем около 200 атомов фосфора в анионе. В нескольких случаях, когда все условия были точно выдержаны, среднее число атомов фосфора по длине цепи в анионе стекловидного фосфата натрия достигало 500.

Распределение по размерам анионных цепей в стеклах высокого среднего молекулярного веса может быть получено фракционированием по растворимости [118]. Типичный пример показан на рис. 13. Для более коротких цепей хроматография на бумаге дает количественное разделение, и с помо-

щью двумерной хроматограммы могут быть определены индивидуальные кольца, а также цепи. Некоторые хроматографические данные для фосфатов натрия даны на рис. 14.

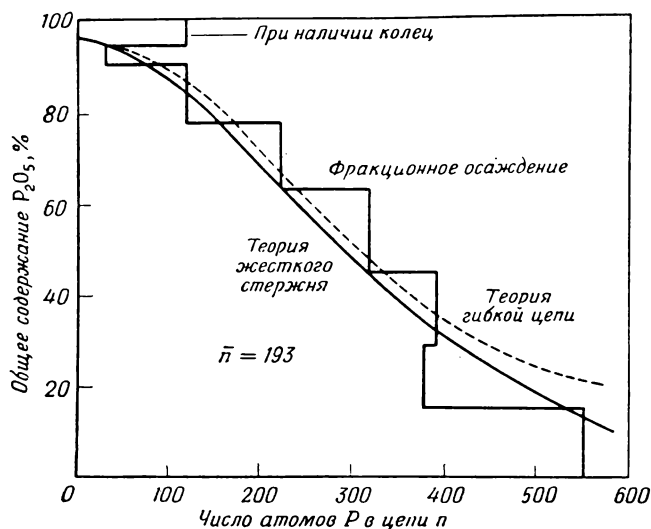
Помимо цепей, имеется небольшое количество простых кольцевых структур. Таким образом, в свежерастворенном стекловидном фосфате натрия



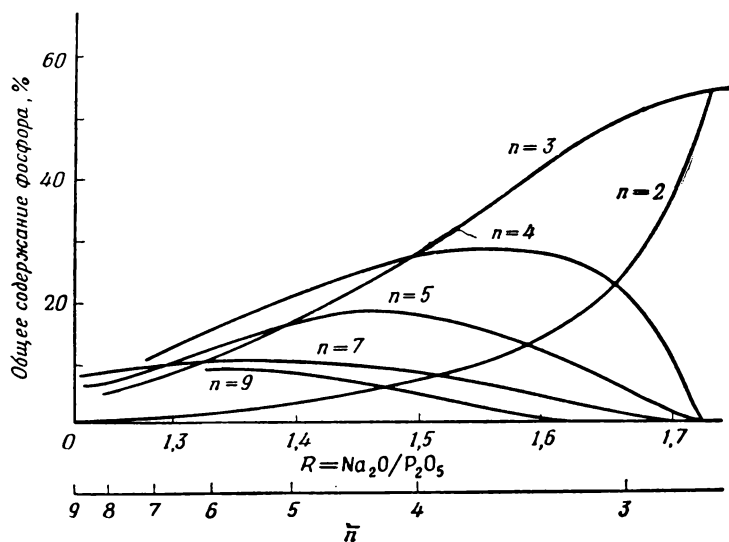
Р и с. 12. Средняя длина цепей в натриево-фосфатных стеклах как функция содержания  $P_2O_5$  и воды [75, стр. 594].

Предполагается, что в цепях не содержится колец, орто-единиц и точек разветвления. А — 69,6%  $P_2O_5$  соответствует  $Na_2O/P_2O_5 = 1$  без  $H_2O$ ; Б —  $\bar{n} = 69,7$  для 69,0%  $P_2O_5$  без  $H_2O$ ; В —  $\bar{n} = 54,3$  для 69,0%  $P_2O_5$  и 0,10%  $H_2O$ ; Г — 0,50%  $H_2O$ ; Д — 0,10%  $H_2O$ ; Е — 1,0%  $H_2O$ .

со средней длиной цепи 100—125 атомов фосфора около 4% общего количества фосфора находится в виде кольца, состоящего из трех срединных групп (всего шесть атомов — три атома фосфора, чередующиеся с тремя атомами кислорода), 2,5% фосфора — в виде кольца, состоящего из четырех срединных групп, 0,8% фосфора — в виде кольца, состоящего из пяти срединных групп, и еще меньшие количества — в виде колец больших размеров [121]. В очень тонком исследовании Страусс и др. [104, 105] показали, что для длинноцепочечных стекол, имеющих несколько сотен атомов фосфора в анионе, приблизительно один из тысячи атомов фосфора является точкой разветвления. Хотя это количество поперечных связей так мало, что не может быть определено обычными методами анализа, оно оказывает резко выраженное влияние на характеристическую вязкость [63], как показано на рис. 15. Найдено, что в фосфатах поперечные связи очень неустойчивы в нейтральном водном растворе и исчезают полностью примерно через 12 час после растворения образца. На основании этих данных установлено, что для этой системы  $K_1$  равно примерно  $10^{-6}$ . Следует отметить, что фосфаты с нор-

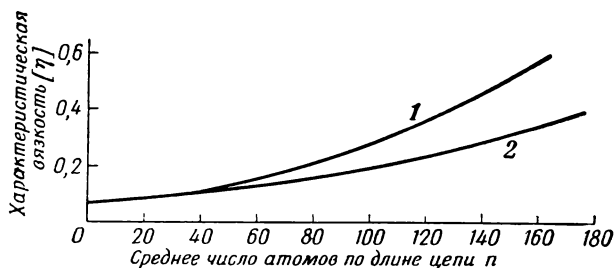


Р и с. 13. Кумулятивная кривая распределения фосфатных цепей по размерам в натриево-фосфатном стекле метафосфатного состава (соль Грэхема) [75, стр. 580].



Р и с. 14. Экспериментальные кривые распределения по размерам фосфатных анионов с нормальной цепью в стекловидных фосфатах натрия как функция молярного отношения  $\text{Na/P}$ .

$n$  — число атомов фосфора в каждой данной цепи.



Р и с. 15. Характеристическая вязкость как показатель гидролиза в точках разветвления [75, стр. 581].

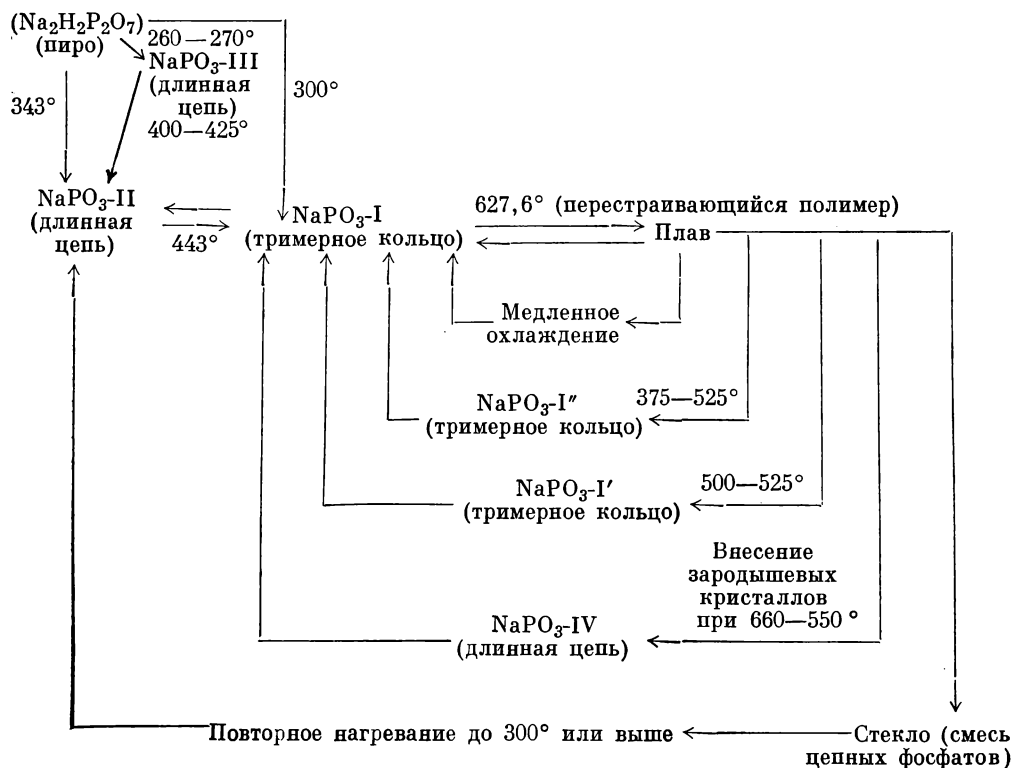
При  $\bar{n} \approx 50$  разветвленные единицы не обнаруживаются; при  $\bar{n} \approx 200$  около 0,1% всего фосфора входит в разветвленные единицы. Средняя длина цепи определена по данным титрования концевых групп: 1 — сразу же после растворения; 2 — после 12-часового стояния.

мальной цепью весьма устойчивы в воде при нейтральном или щелочном значении pH.

Методами, подобными используемым при получении натриевых стекол, приготовлены стекловидные фосфаты лития, калия и кальция. Измерения, произведенные с помощью хроматографии на бумаге для стекол с короткими цепями ( $1,7 > R > 1,2$ ) [127], показывают значительное различие между кривыми распределения для стекол с разными катионами и не дают хорошей сходимости с функциями распределения согласно теориям жесткого стержня и гибкой цепи [75, стр. 603].

## 2. Кристаллические метафосфаты

Нерастворимые кристаллические метафосфаты щелочных металлов известны свыше 100 лет. Как и следовало ожидать, из всех метафосфатов щелочных металлов хорошо охарактеризована только система метафосфатов натрия. Как показано на рис. 16,  $\text{NaPO}_3\text{-II}$ ,  $\text{NaPO}_3\text{-III}$  и  $\text{NaPO}_3\text{-IV}$



Р и с. 16. Переходы в метафосфатах натрия [75, стр. 466].

Все формы можно легко удерживать при комнатной температуре. Формы I, I' и I'' содержат три-метафосфатное кольцо и легко растворяются, давая, по-видимому, одинаковые растворы. Форма IV, известная как натриевая соль Курроля, быстро растворяется в холодных солевых растворах, содержащих другие катионы, кроме натрия, давая очень вязкий раствор. Форма III растворяется подобно форме IV в таких солевых растворах при нагревании, а форма II — при кипячении. Формы III и II также дают вязкие растворы.

являются длинноцепочечными структурами, тогда как другие кристаллические формы (разновидности  $\text{NaPO}_3\text{-I}$ ) представляют собой простые кольцевые структуры. Стекловидный плав, показанный на рис. 16, был рассмотрен предварительно в разделе II,Б,1.  $\text{NaPO}_3\text{-II}$  и  $\text{NaPO}_3\text{-III}$  известны как соли Мадрелла, и их рентгенограммы резко отличаются от рентгенограммы  $\text{NaPO}_3\text{-IV}$ , известного как соль Курроля. Поскольку большая часть



литературы, посвященной этим длинноцепочечным кристаллическим фосфатам, рассмотрена на примере солей Курроля и Мадрелла, эта номенклатура использовалась и здесь. Классификация труднорастворимых метафосфатов на эти две группы основана на том, что соли Мадрелла очень слабо растворимы в воде и солевых растворах при комнатной температуре, в то время как соли Курроля так же слабо растворимы в воде, но легко растворимы в растворах солей, содержащих катионы других щелочных металлов [77]. Более современная классификация таких нерастворимых метафосфатов, как соли Курроля, сделана с помощью рентгенограмм [16]. Найдено, что натриевая, калиевая, рубидиевая, цезиевая и кальциевая соли Курроля дают в основном одну и ту же рентгенограмму. Кроме того, по-видимому, имеются литиевая и аммонийная соли Курроля.

Из всех труднорастворимых метафосфатов щелочных металлов наиболее легко приготовить калиевую соль Курроля. Это осуществляется простой термической дегидратацией однозамещенного кислого ортофосфата ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) при температурах выше  $210^\circ$ . В отличие от натриевой системы, в которой кислый  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  может быть получен в довольно чистом виде термической дегидратацией ортофосфата (см. рис. 16), во время дегидратации калиевого ортофосфата до соли Курроля обычно образуется очень мало пирофосфата.

Хотя ряд различных авторов дает детальные методики получения натриевой соли Курроля, ее получение все еще остается капризным делом. Обычно необходимо использовать затравочные кристаллы и перемешивание, чтобы получить достаточный выход  $\text{NaPO}_3\text{-IV}$ , который обычно загрязнен  $\text{NaPO}_3\text{-III}$ .

Обе формы натриевой соли Мадрелла также довольно трудно получить достаточно чистыми.  $\text{NaPO}_3\text{-II}$  обычно готовят нагреванием моноортофосфата натрия при  $400^\circ$  в присутствии водяного пара. С другой стороны,  $\text{NaPO}_3\text{-III}$  лучше всего получать нагреванием мононатриевого ортофосфата в сухой атмосфере при  $260^\circ$ . При этом происходит лишь частичное превращение промежуточного пирофосфата  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в метафосфат; избыток  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  вымывается затем водой. Точное соблюдение условий нагревания очень важно при получении различных форм метафосфата натрия, особенно формы III. Вода катализирует превращения, вероятно, путем пластификации промежуточных аморфных фаз.

а. *Растворение и осаждение.* Две разновидности соли Мадрелла,  $\text{NaPO}_3\text{-II}$  и  $\text{NaPO}_3\text{-III}$ , практически не растворимы в воде, так как скорость их растворения крайне мала. Так, при  $25^\circ$  скорость растворения формы II в виде тонкого порошка составляет  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ \%}/\text{час}$ , тогда как форма III в тех же условиях растворяется быстрее —  $0,34 \text{ \%}/\text{час}$  [51]. Как  $\text{NaPO}_3\text{-II}$ , так и  $\text{NaPO}_3\text{-III}$  растворяются с гораздо большей скоростью в солевых растворах, содержащих ионы аммония, замещенного аммония или ионы щелочных металлов (за исключением натрия). И в этом случае форма III растворяется в тех же самых условиях быстрее, чем форма II [51, 115]. В растворе хлорида лития, который особенно эффективно способствует растворению, форма II растворяется со скоростью  $33 \text{ \%}/\text{час}$  ( $250^\circ$  и молярное отношение  $\text{Li/P} = 1,25$ ), а форма III полностью растворяется в течение нескольких минут. Поскольку скорость растворения солей Мадрелла в чистой воде имеет тот же порядок величины, что и скорость гидролиза цепных фосфатов, можно ожидать значительного гидролиза. Это подтверждено бумажными хроматограммами растворов, показывающими наличие коротких цепей и колец. Однако бумажные хроматограммы растворов в водном растворе хлорида лития показывают, что ряд фосфатов неподвижен (цепи или кольца, содержащие больше 10 атомов фосфора).

$\text{NaPO}_3\text{-IV}$ , по-видимому, до некоторой степени растворим в чистой воде, так как волокнистые кристаллы через несколько суток стояния в холод-

ной дистиллированной воде и после нескольких часов стояния в горячей воде набухают и становятся клейкими. В конце концов они растворяются полностью, образуя высоковязкий раствор. Как и в случае солей Мадрелла, растворение натриевой соли Курроля сильно ускоряется в присутствии солей с другими (кроме натрия) катионами (особенно  $\text{Li}^+$ ), которые препятствуют осаждению фосфатов. Калиевая соль Курроля подобна натриевой соли тем, что большинство ее препаратов растворяется в дистиллированной воде очень медленно. Однако отдельные препараты оказались более стабильными, так как некоторые тонкоизмельченные асбестоподобные волокна калиевой соли Курроля не становятся клейкими после стояния примерно в течение недели в дистиллированной воде при комнатной температуре. С другой стороны, калиевая соль Курроля растворяется очень быстро в разбавленных растворах солей однозарядных катионов (кроме калия).

Литературные данные, относящиеся к растворению труднорастворимых метафосфатов щелочных металлов, показывают, что растворение в растворах простых солей, содержащих катионы, отличные от имеющихся в метафосфате, представляет собой ионообменный процесс. По-видимому, растворение длинных цепей осуществляется при вхождении ионов различных размеров в кристаллическую решетку труднорастворимого метафосфата, так что длинноцепочечные анионы этих солей «выталкиваются» из решетки. Этот процесс растворения происходит очень быстро. Таким образом, когда тонкоизмельченный образец калиевой соли Курроля со средней длиной цепи, равной примерно 500 атомам фосфора, добавляется к 0,2 н. раствору хлорида натрия при энергичном перемешивании с помощью мешалки Уоринга, через несколько секунд после добавления фосфата можно получить 1—5%-ный вязкий раствор, в котором нет явных признаков плотных неомогенных или нерастворенных частиц. Интересный пример растворения ионообменного типа найден для смесей калиевой соли Курроля с любым из неочищенных нерастворимых метафосфатов натрия. Установлено, что эти смеси растворяются в дистиллированной воде с достаточной и непрерывно увеличивающейся скоростью в условиях, в которых каждое из нерастворимых веществ в отдельности не переходит в раствор. Вероятно, небольшие количества присутствующих растворимых фосфатов инициируют процесс, действуя на нерастворимый фосфат, имеющий другой катион.

Избыток однозарядных катионов, отличных от имеющихся в нерастворимом метафосфате, или четвертичные аммониевые ионы низкого молекулярного веса вызывают образование студенистой массы вместо вязкого раствора. Аналогично этому из вязких растворов, полученных растворением таких фосфатов в разбавленных растворах солей, может выпадать в осадок высоковязкая каучукоподобная масса при добавлении другой соли или растворимого в воде органического вещества, например спирта или ацетона. Как и следовало ожидать, это высаливание зависит от длины цепи растворенного фосфата, а также от природы высаливающего агента. При использовании относительно нерастворимых метафосфатов с анионами высокого молекулярного веса можно приготовить каучукоподобные массы, попеременно смешивая и затем промывая аморфный осадок концентрированным солевым раствором или таким органическим веществом, как спирт или ацетон. Хотя процесс высаливания изучен не полностью, Мальмгрен [65] показал, что для данного образца калиевой соли Курроля при 20° концентрации, при которых начинается осаждение, составляют 0,42 н. для  $\text{NaCNS}$ , 0,90 н. для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,72 н. для  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , тогда как насыщенный раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (0,82 н.) не высаливает метафосфат.

В ходе дискуссий по вопросам «образования двойных солей», появившихся в очень ранней литературе, посвященной конденсированным фосфатам, был выявлен приближенный состав этих аморфных осадков, установленный путем анализа. Оказалось, что различные количества разных катионов

могут быть найдены в осадках в зависимости от состава раствора, из которого выпадал осадок. Таким образом, при действии растворов хлорида аммония различных концентраций в течение различных промежуточных времени (при концентрации хлорида аммония, достаточной для того, чтобы вызвать осаждение фосфата) на калиевую соль Курроля может образоваться целая серия «смешанных солей» — от относительно чистого аморфного фосфата калия до относительно чистого аморфного фосфата аммония. Около ста лет назад полагали, что приближенный анализ этих аморфных соединений дает сведения о структуре аниона.

Катионы многозарядных и тяжелых металлов образуют хлопьевидные аморфные осадки, а не высоковязкие жидкости. В интересной работе Тило [112] показано, что количество различных нитратов, требуемое для получения лишь постоянного осадка с данным образцом соли Курроля, зависит от размера катиона (см. табл. 3). Несомненно, чем больше размер иона

Таблица 3

Действие различных катионов на осаждение из раствора соли Курроля

Катион <sup>a</sup>	Требуется для образования постоянных осадков			
	0,1 н. раствора нитрата на 20 мл раствора соли Курроля, мл	эквивалент катиона на 1 моль NaPO <sub>3</sub> e	радиус катиона σ, Å	σσ <sup>2</sup>
Ag <sup>+</sup>	20,5	0,896	1,12	1,12
Sr <sup>2+</sup>	16,4	0,701	1,27	1,13
Pb <sup>2+</sup>	13,6	0,585	1,35	1,07
Ba <sup>2+</sup>	12,6	0,540	1,45	1,10
Bi <sup>3+</sup>	9,4	0,407	?	—

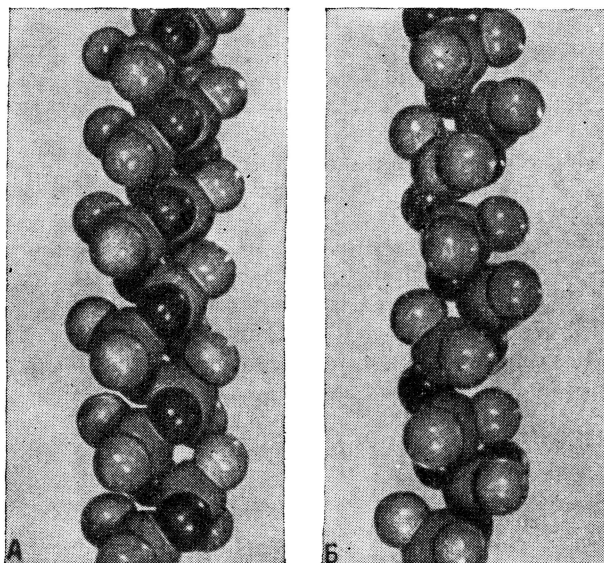
<sup>a</sup> Большие катионы (Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>), взятые в избытке, дают хлопьевидные твердые осадки, тогда как меньшие катионы, для которых  $\sigma < 1,1 \text{ Å}$  (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>), образуют клейкие или маслянистые осадки или помутнение [9, 16, 17, 87]. Ион тетраметиламмония даже при высоких концентрациях не дает осадка [51].

(и, вероятно, его заряд), тем меньшее количество ионов необходимо для образования осадка с фосфатом данного молекулярного веса. Наоборот, чем выше молекулярный вес фосфата, тем меньше требуется высаливающего агента для образования осадка.

**б. Молекулярная структура.** Наиболее полное рентгеноструктурное исследование труднорастворимого метафосфата щелочного металла проведено на рубидиевой соли Курроля (RbPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [9, 17, 87]. Эта структура состоит из непрерывных цепей — P — O — P —, идущих в направлении спайности волокна и состоящих из взаимосвязанных групп PO<sub>4</sub>. Каждая элементарная ячейка содержит часть двух различных цепей, которые скручены спирально в противоположных направлениях вокруг винтовых осей кристалла; это повторяется через каждые два атома фосфора в цепи, как показано на рис. 17. Таким образом, в элементарной ячейке находятся четыре группы RbPO<sub>3</sub>. Расстояния P — O в цепи равны  $1,62 \pm 0,03 \text{ Å}$ , а расстояние между атомом фосфора и любым из пары связанных с ним изолированных атомов кислорода равно  $1,46 \pm 0,05 \text{ Å}$ . Это соответствует 0,2 π-связи на σ-связь в цепи и 0,9 π-связи на σ-связь фосфора с атомами кислорода, находящимися вне

цепи, так что общее количество двух  $\pi$ -связей на атом фосфора распределено неравномерно с наименьшим количеством  $\pi$ -связей в связях, образующих цепь. Угол  $O - P - O$  между двумя изолированными атомами кислорода является большим ( $123^\circ$ ) по сравнению с углом между атомами кислорода в цепи ( $99,5^\circ$ ). Угол связи  $P - O - P$  в цепи равен  $129^\circ$ .

Интересно отметить, что все соли Курроля относятся к моноклинной системе, причем две натриевые, рубидиевая и цезиевая соли имеют пространственную группу  $P2_1/n$ , а калиевая и кальциевая соли —  $P2_1/a$ . Рубидиевая и цезиевая соли изоморфны. По-видимому, в цезиевой и, возможно,



Р и с. 17. Части цепей метафосфатов [75, стр. 512].

А — цепи кристаллической рубидиевой соли Курроля; Б — цепи высокотемпературной формы соли Мадрелла ( $NaPO_3-II$ ).

в известной калиевой соли Курроля цепи имеют ту же конфигурацию, что и конфигурация рубидиевой соли, описанная выше. На основании результатов предварительного изучения одной из форм натриевой соли Курроля считают, что цепи повторяются через каждые четыре атома фосфора, а не через два атома, как это было найдено для рубидиевой соли.

Проведено рентгеноструктурное исследование высокотемпературной формы соли Мадрелла,  $NaPO_3-II$  (нерастворимого метафосфата) [23, 109]. Согласно этой работе, соль Мадрелла ( $NaPO_3-II$ ) также состоит из длинных цепей —  $P - O - P$  —, построенных из взаимосвязанных групп  $PO_4$ . Однако структура цепи повторяется через каждые три единицы, как показано на рис. 17, и цепь не свернута в спираль. Структуру, которая очень близка к структуре  $\beta$ -волластонита ( $CaSiO_3$ ) [13], можно представить в виде повторяющихся единиц из двух тетраэдров  $PO_4$  на одной линии и третьего тетраэдра, находящегося не на линии. Сделано предположение об относительном расположении цепей в кристалле [23, 109].

Наиболее тщательные исследования молекулярного строения растворов труднорастворимых метафосфатов щелочных металлов проводились с калиевой солью Курроля, вероятно, из-за простоты получения и растворения этой соли. В ряде статей шведских авторов [58, 65—67] сообщается о различных физико-химических исследованиях растворов калиевых солей Курроля. Эти исследования включают: а) ультрацентрифугирование, б) диа-

лиз, в) электрофорез и г) измерение вязкости разбавленного раствора в присутствии вязких электролитов. На основании этой работы было найдено, что степень полимеризации соли Курроля зависит, как показано в табл. 4, от температуры приготовления и времени нагрева образца.

Таблица 4

**Физические свойства растворов соли Курроля, полученной нагреванием  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в течение различных периодов времени при различных температурах<sup>а</sup>**

Температура нагревания, °C	Продолжительность нагревания, час	Вязкость $\eta$ раствора соли, сантипуаз	Константа седиментации $\bar{s}_0$ , единицы Сведберга	Константа диффузии в $D$ , $10^5$ единиц CGS	Степень полимеризации $\bar{n}$ по уравнению $\Gamma$ (среднее по Z) [47]
260	215—280	1,53	10	1,7	2300
290	120—280	1,93	14	1,4	3900
305	140—190	3,47	26	1,5	6700
382	—	3,47	27	1,0	9300
445	0,5	2,51	—	—	—
445	2,0	3,09	—	—	—
445	4,0	3,36	—	—	—
445	20	4,36	—	—	—
445	115—240	4,60	25	0,6	11 700
495	—	2,60	34	1,2	11 000
665	30—200	4,22	30	0,6	19 500

<sup>а</sup> См. работы [58, 63, 65—67].

<sup>б</sup> Измерения проводились с растворами, полученными растворением 2,36 г калиевой соли Курроля в 1 л раствора, содержащего 10,2 г триметафосфата натрия.

<sup>в</sup> Седиментацию и диффузию изучали на 0,4 М растворе тиоцианата натрия.

<sup>г</sup>  $M = (s/D) [RT/(1 - V_p)]$ .

Как можно видеть из табл. 4, молекулярные веса этих образцов очень высоки — от 250 000 до нескольких миллионов. Молекулярные веса, определенные ультрацентрифугированием, отчасти зависят от типа и концентрации вязких электролитов. Однако отклонение относительно мало — результаты отличаются примерно в 2 раза. Хотя изменение вычисленной степени полимеризации можно объяснить изменением количества агрегатов, считают, что это является, вероятно, результатом игнорирования или недостаточного учета взаимодействия зарядов при математической интерпретации полученных данных. Подобные аномалии можно найти при современных исследованиях ионизированных органических макромолекул, которые определенно не меняют своей степени полимеризации и, как полагают, не образуют агрегатов.

Как показано выше, применение методов физики полимеров к растворам калиевой соли Курроля показывает, что эти вещества имеют очень высокие молекулярные веса. Возникает вопрос, имеют ли они длинные нормальные цепи, поскольку состав метафосфата является предельным случаем для полифосфатов, или они являются структурами, содержащими значительное количество точек разветвления, так как состав метафосфата является также предельным случаем для некоторых ультрафосфатов.

Исследование формы этих молекул-ионов на основании двойного лучепреломления в потоке [124], анизотропии электропроводности [92, 93]

и интерпретация данных по седиментации и диффузии с точки зрения фактора формы [65] показывают, что молекулы-ионы в водных растворах представляют собой вытянутые стержни, которые могут скручиваться и становиться менее асимметричными при добавлении вязких электролитов. Результаты расчета длины цепи [123] из вращательной константы диффузии, определенной методом двойного лучепреломления в потоке, хорошо согласуются с длиной цепи, полученной из измерений характеристической вязкости. Кроме того, длины цепей, полученные по данным титрования концевых групп в предположении, что длинные нормальные цепи имеют слабокислотные ионы водорода только на концах, достаточно хорошо согласуются со степенями полимеризации, полученными другими методами.

Все эти данные приводят к выводу, что обычная калиевая соль Курроля, полученная дегидратацией однозамещенного ортофосфата калия, представляет собой полифосфат с нормальной цепью и высокой степенью полимеризации. Как отмечалось раньше, изменяя термическую обработку однозамещенного ортофосфата калия, можно получить цепи, содержащие от нескольких сотен до нескольких миллионов атомов фосфора, причем более длинные цепи получаются при более высоких температурах и более продолжительном нагревании. Как и в случае многих кристаллических органических высокополимеров, очень большие изменения молекулярного веса не влияют на кристаллическую структуру. Это происходит потому, что отдельные цепи состоят из большого числа элементарных ячеек и, вероятно, заканчиваются на дефектах кристалла и у мест соединений между микрокристаллитами. Для калиевой соли Курроля с молекулярным весом  $2 \cdot 10^6$  (высший предел в наблюдаемом интервале) средняя цепь состоит из  $10^4$  элементарных ячеек в кристалле. Результаты ультрацентрифугирования показывают, что происходит распределение молекул по размерам и что оно необычно четкое по сравнению с аморфными перестраивающимися системами, включающими полимеры, например стекловидными полифосфатами.

При изменении молярного отношения  $K_2O/P_2O_5$  от величины значительно меньше единицы до величины значительно больше единицы можно получить ряд калиевых солей Курроля [24, 36, 86], свойства которых указывают на цепную структуру солей Курроля, полученных дегидратацией ортофосфата калия, для которого отношение  $K_2O/P_2O_5$  равно единице. При дегидратации смеси ортофосфатов калия, содержащей больше 1 моля  $K_2O$  на 1 моль  $P_2O_5$ , получается соль Курроля, очень похожая на соль Курроля, полученную из ортофосфата, для которого отношение  $K_2O/P_2O_5$  равно единице, так как избыток калия остается в жидкой фазе и затем кристаллизуется в виде  $K_5P_3O_{10}$ . Вязкость раствора, содержащего только неочищенную соль Курроля, образовавшуюся из богатого калием плава, уменьшается с увеличением содержания калия, но это обусловлено действием триполифосфата, который добавляется в качестве электролита с низким молекулярным весом, вызывающего свертывание цепей. Когда  $K_5P_3O_{10}$  вымывается из измельченного неочищенного препарата дистиллированной водой, вязкость калиевой соли Курроля (растворенной с использованием ионообменной смолы) становится относительно независимой от избытка  $K_2O$  по сравнению с отношением  $K_2O/P_2O_5$  в исходном плаве, равном единице. Однако в свежеприготовленных растворах солей Курроля, полученных из плавов с недостатком  $K_2O$ , происходит образование поперечных связей. Это подтверждено рядом различных экспериментов.

Изменение вязкости растворов, которые содержат только препараты неочищенной соли Курроля, растворенные при смешении с солью Грэхема (стекловидный  $NaPO_3$ ), в зависимости от молярного отношения  $K_2O/P_2O_5$  показано на рис. 18. Из графика видно, что вязкость, измеренная при 0,2%-ной концентрации неочищенной соли Курроля, проходит через мак-

симум при  $K_2O/P_2O_5 \approx 0,9$ . Это объясняется образованием поперечных связей в образцах калиевой соли Курроля, для которых отношение  $K_2O/P_2O_5$  меньше единицы. Понижение вязкости для отношений  $K_2O/P_2O_5$  меньше единицы обусловлено свертыванием цепей в присутствии  $K_5P_3O_{10}$ .

Дополнительным доказательством образования поперечных связей в образцах этих ультрафосфатов является изменение вязкости со временем. После выдерживания образца калиевой соли Курроля, для которой  $K_2O/P_2O_5 = 0,99$ , и другого образца с молярным отношением  $K_2O/P_2O_5 = 1,01$  в течение 1 суток или более длительного времени при pH 8 и  $25^\circ$  величины вязкости приблизительно одинаковы. Однако вязкость свежеприготовленного раствора соли Курроля, для которой  $K_2O/P_2O_5 = 0,99$ , более чем в 10 раз превышает (при концентрации 1%) вязкость свежеприготовленного раствора

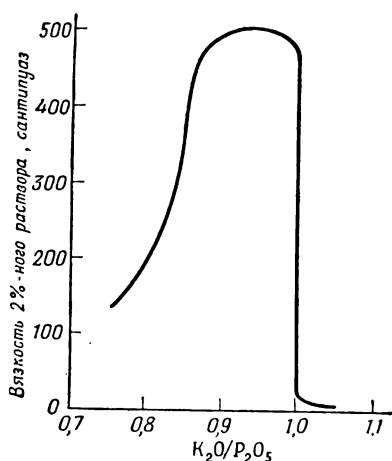


Рис. 18. Вязкость свежеприготовленных растворов калиевой соли Курроля, не содержащих других солей, с различными молярными отношениями  $K_2O/P_2O_5$  [75, стр. 515].

образца с отношением  $K_2O/P_2O_5 = 1,01$ . Этот необычно быстрый гидролиз указывает на присутствие точек разветвления в калиевой соли Курроля с недостатком  $K_2O$ .

Предварительные данные, полученные при рентгеноструктурном анализе [23, 109], и немногочисленные работы по двойному лучепреломлению в потоке [110, 111] и гидролизу [23, 109] показывают, что натриевая соль Курроля, так же как и калиевая соль Курроля, содержит молекулярные ионы с длинными нормальными цепями.

Высокая вязкость раствора высокотемпературной формы соли Мадрелла ( $NaPO_3-II$ ) свидетельствует о высокомолекулярной структуре молекулярных ионов фосфата, что находится в соответствии с рентгеноструктурными данными. Хотя различные физические методы решения вопросов химии полимеров и не использовались для определения структуры соли Мадрелла, Тило [110, 111] интерпретировал некоторые чисто химические данные как доказательство структуры этого вещества. В этих работах Тило

получил ряд смешанных метаарсенатофосфатов, в которых концевым членом на стороне фосфата была высокотемпературная соль Мадрелла ( $NaPO_3-II$ ). Как показано рентгенограммами порошка, кристаллическая структура арсенатофосфатов, по-видимому, подобна структуре соли Мадрелла. Изменение плотности и молекулярного объема мономера в зависимости от содержания  $P_2O_5$  свидетельствуют о том, что для молярного отношения  $As_2O_5/P_2O_5$  меньше 4 наблюдается линейное уменьшение этих величин в зависимости от содержания  $P_2O_5$  и что эти прямые экстраполируются в обоих случаях к измеренной плотности или объему  $NaPO_3-II$ . Как известно, связи  $As-O-As$  и  $As-O-P$  гидролизуются сразу же после растворения вещества в воде, тогда как связи  $P-O-P$  (не в точках разветвления) весьма устойчивы. Установлено, что при растворении различных метаарсенатофосфатов весь мышьяк находится в виде ортоарсената, а фосфат — в виде коротких цепей различной длины. На основании этого сделан вывод, что твердая структура арсенатофосфатов, так же как и структура чистого фосфата — соли Мадрелла, имеет длинные цепи.

Единственной структурой в ряду метафосфатов, известных как соли Мадрелла и Курроля, которая, согласно тем же более или менее признанным доказательствам, оказалась не длинноцепочечной, является низкотемпературная форма соли Мадрелла ( $NaPO_3-III$ ). Однако растворы этого веще-

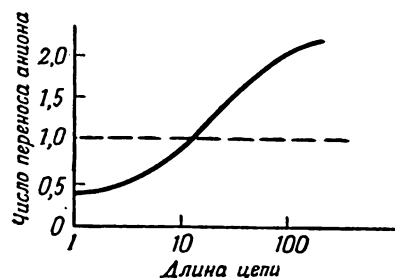
ства имеют сравнительно высокую вязкость, что указывает на присутствие цепей довольно высокого молекулярного веса. Из-за трудности растворения обеих форм соли Мадрелла нельзя еще полностью не учитывать того, что эти соединения могут представлять собой кольца, связанные длинными звеньями с нормальными цепями.

### 3. Электрические, механические и оптические свойства растворов фосфатных солей с длинными цепями

Фосфаты низкого молекулярного веса имеют свойства, которые естественно можно ожидать для высокозаряженных ионов. Однако фосфаты с длинными цепями обладают также свойствами, зависящими от их волокнистой структуры. Например, цепные фосфаты проявляют оптическое двойное лучепреломление [123] и анизотропную электропроводность [92] в потоке. И оптическая и электрическая анизотропия увеличиваются с длиной цепи и уменьшаются при добавлении солей низкого молекулярного веса, которые вызывают свертывание цепей. Оптические и электрические измерения показывают, что цепи простираются в направлении потока. Подобное выпрямление может быть достигнуто при пропускании переменного тока через раствор длинноцепочечных фосфатов [25]. В этом случае цепи также стремятся выпрямиться в направлении прохождения тока. Измерения электропроводности, выполненные в этом направлении и под прямым углом к нему, показывают, что электропроводность в направлении прохождения переменного тока больше нормальной, а под прямым углом — меньше нормальной. Константы диффузии для вращения цепей можно вычислить по результатам этих трех видов измерений; полученные таким образом значения совпадают [123] с изученной моделью фосфатов с нормальной цепью.

Вследствие связывания ионов натрия с увеличением длины цепи числа переноса цепных фосфатов, измеренные стандартным методом Гитторфа [92], возрастают с увеличением длины цепи и, наконец, приближаются к предельному значению, равному примерно 2,1 для очень длинных цепей. По этим числам переноса нельзя установить распределение всего тока между катионом и анионом, но они показывают, что в результате ассоциации в длинноцепочечных фосфатах при данной силе тока к аноду переносится относительно большее количество фосфора, чем это было бы возможно для полностью диссоциированного электролита. Если измеренное число переноса фосфата больше единицы, то число переноса противоиона должно быть отрицательным, т. е. катионы также должны направляться к аноду. Числа переноса цепных фосфатов, показанные на рис. 19, до некоторой степени подобны числам переноса кадмия в иодиде кадмия, который при высоких концентрациях также проявляет необычно большие числа переноса вследствие образования комплексного иона  $\text{CdI}_4^{2-}$ .

Считают, что электропроводность растворов полиэлектролитов изменяется с концентрацией приблизительно по логарифмическому закону. Такой логарифмический график представлен на рис. 20 для ряда фосфатных



Р и с. 19. Зависимость чисел переноса, установленных методом Гитторфа, для фосфат-аниона от длины цепи фосфатов натрия [75, стр. 367]. Для величин, превышающих единицу (— — —), на аноде при электролизе выделяется натрий. Концентрация во всех случаях 0,01 экв натрия на 1 л.

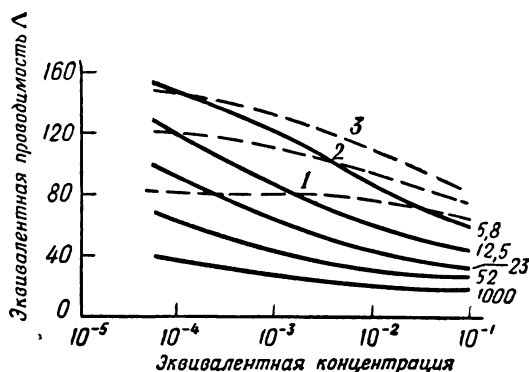


стекло с длиной цепи от 5,8 до 52 атомов фосфора и для образца соли Курроля со средней длиной цепи 1000 [92, 93, 126].

Измерение коэффициента вязкости ( $\eta_{\text{раствор}} - \eta_{\text{растворитель}} / C \eta_{\text{растворитель}}$ ) при низких концентрациях является хорошим методом для выяснения структуры цепных фосфатов [30, 31, 63, 65, 103, 105, 108, 119]. Как и в общем случае гибких полиэлектролитов, коэффициент вязкости фосфатов точно выражается уравнением Фуосса [30, 31, 108]:

$$\frac{\eta_{\text{раствор}} - \eta_{\text{растворитель}}}{C \eta_{\text{растворитель}}} = \frac{A}{1 + B \sqrt{C}} + D. \quad (13)$$

Параметры этого уравнения увеличиваются приблизительно линейно с ростом длины цепи для изученного интервала молекулярных весов [92, 93]. Так,



Р и с. 20. Эквивалентная проводимость цепных фосфатов как функция логарифма концентрации ионов натрия, выраженной в атомных весах на 1 л [75, стр. 368].

Числа справа от каждой кривой показывают среднее число атомов фосфора в фосфатной цепи. Пунктирные линии: 1 — ортофосфат; 2 — пирофосфат; 3 — триполифосфат.

для средневесовой длины цепи, равной 50 (метод светорассеяния), величина  $A$  очень мала,  $B \simeq 18$  и  $D \simeq 0,05$ , тогда как для средневесовой длины цепи, равной 200,  $A \simeq 22$ ,  $B \simeq 40$  и  $D \simeq 0,12$ , когда концентрация  $C$  выражена в граммах фосфата на 100 мл раствора. В присутствии большого количества добавленной простой соли цепные фосфаты свертываются и начинают подчиняться обычной зависимости для предельного коэффициента вязкости незаряженных высокополимеров. График зависимости этого типа для полифосфатов с нормальной цепью приведен на рис. 15 [103, 119]. Этот график можно использовать для определения молекулярных весов фосфатов с длинными цепями.

Вязкость цепных фосфатов в концентрированных растворах соответствует ньютоновской вязкости вплоть до длин цепей около 500. Однако более длинные цепи, в которых имеется несколько тысяч атомов фосфора, начинают проявлять псевдопластические свойства в потоке. Это справедливо также для пространственно затрудненных фосфатов с поперечными связями. Но свойства в потоке для всех цепных фосфатов, полученных до сих пор, могут быть тесно связаны с простым коэффициентом вязкости для любой температуры или концентрации, т. е. по существу они являются ньютоновскими. В растворах длинноцепочечных фосфатов высокой концентрации заметны эластические свойства. Найдено, что пластики из цепных фосфатов лучше всего пластифицируются небольшим количеством воды.

Значительное число измерений молекулярного веса растворов цепных фосфатов проведено с помощью ультрацентрифуги [56, 57, 65]. Найденные

в этих работах методами седиментации и равновесия молекулярные веса совпадают со значениями, полученными другими методами. Однако для различных добавленных электролитов, используемых для устранения трудностей интерпретации результатов, возникающих при изучении полиэлектролитов в чистых растворителях, вычисление дает различные молекулярные веса. Молекулярные веса, определенные для двух образцов в присутствии нескольких различных электролитов, даны в табл. 5. Вероятно,

Таблица 5

Зависимость длин цепей и других величин от добавок солей при измерениях с помощью ультрацентрифуги <sup>a</sup>

Препарат соли Журроля б	Среда	Константа седиментации при бесконечном разбавлении $s_0$	Константа диффузии при бесконечном разбавлении $D_0$	Вычисленная длина цепи $\bar{n}$ (зета-среднее)	Коэффициент дисимметрии $f/f_0$
A	1,1 н. NaCl	12	0,87	5 400	—
	0,4 н. NaCl	34	1,20	11 000	—
	0,2 н. Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12	0,86	5 500	—
	0,8 н. Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	17	0,98	6 800	—
B	0,1 н. NaCl	14	1,05	4 100	5,2
	0,4 н. NaCl	32	1,08	9 300	3,8
	0,1 н. NaCl				
	в 5%-ном спирте	20	1,25	4 800	4,1
	0,1 н. NaCl				
	в 8%-ном спирте	25	1,36	5 500	3,6

<sup>a</sup> См. работы [56, 65].

<sup>б</sup> Эти препараты получены нагреванием KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> в течение нескольких часов при 500°.

различия в наблюдаемых длинах цепей объясняются несовершенной математической обработкой данных. Современные исследования раскрыли много подобных аномалий для ионизированных органических макромолекул, которые определенно не меняют степени полимеризации и, как полагают, не образуют агрегатов. В настоящее время достоверно известны только относительные размеры полиэлектролитов; большинство измерений дают лишь приблизительные сведения об абсолютных размерах молекулярных ионов больших полиэлектролитов.

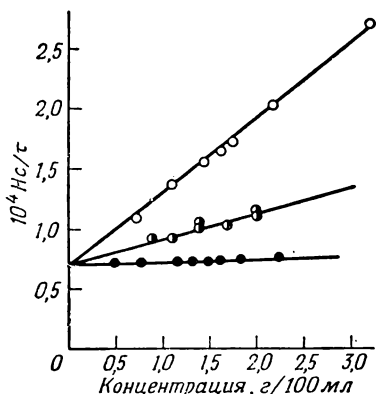
Метод светорассеяния также использовался для характеристики цепных фосфатов как линейных, гибких, полидисперсных полиэлектролитов. Найдено [85, 105], что светорассеяние цепных фосфатов очень хорошо соответствует теоретическому уравнению [19, 24]:

$$HC/\tau = 1/M + 2Bc. \quad (14)$$

Это уравнение для неионных полимеров, молекулы которых изотропны и малы по сравнению с длиной волны света, применимо к растворам полифосфата натрия в бромиде натрия, даже если оно не применимо к полиэлектролитам при всех условиях. В уравнении (14)  $\tau$  — избыток мутности раствора по сравнению с растворителем,  $c$  — концентрация полимера (в г/мл раствора) и

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2}{3N_0 \lambda^4} \left( \frac{n - n_0}{c} \right)^2, \quad (15)$$

где  $N_0$  — число Авогадро;  $\lambda$  — длина волны света;  $n_0$  и  $n$  — показатели преломления растворителя и раствора соответственно;  $M$  — молекулярный вес;  $B$  — константа, зависящая от взаимодействия молекул полимера. Результаты, которые Страусс и сотр. [105] получили для одного образца соли Грэхема, представлены на рис. 21.



Р и с. 21. Данные по светорассеянию образца соли Грэхема [75, стр. 370].

Пересечение на оси ординат при  $c = 0$  дает обратное значение средневесового молекулярного веса, равного 14 000;  $\circ$  — 0,10 M раствор NaBr;  $\bullet$  — 0,20 M раствор NaBr;  $\bullet$  — 0,35 M раствор NaBr.

Все прямые пересекаются в одной точке на оси ординат, которая соответствует молекулярному весу образца.

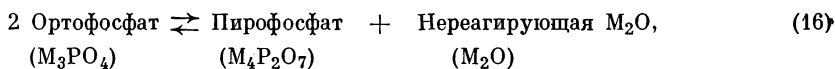
В настоящее время методы светорассеяния и потенциометрического титрования концевых групп [90] считаются наиболее подходящими для определения средних молекулярных весов фосфатов с длинными цепями. При сравнении молекулярных весов, полученных различными методами [29a], следует помнить, что титрование концевых групп и коллигативные измерения дают среднечисловые результаты, вискозиметрический метод — так называемые средневязкостные значения (между среднечисловыми и средневесовыми), метод светорассеяния — средневесовые значения, а ультрацентрифугированием обычно получают зета-сред-

ние, хотя среднечисловые и средневесовые величины также можно вычислить по результатам ультрацентрифугирования. Применению физических методов для изучения полимеров посвящен обзор [15].

#### 4. Полифосфорные кислоты

При добавлении к ортофосфорной кислоте пятиокси фосфора или при ее упаривании получают так называемые конденсированные фосфорные кислоты. Эти кислоты тщательно изучались методом хроматографии на бумаге [43, 49, 74, 127]. Распределение структурных единиц, показанное на рис. 22, взято из этих работ.

Помимо равновесия между орто-, концевыми, срединными и разветвленными группами, имеет место также равновесие с нереагирующей водой, как показывают уравнения (16) и (17):



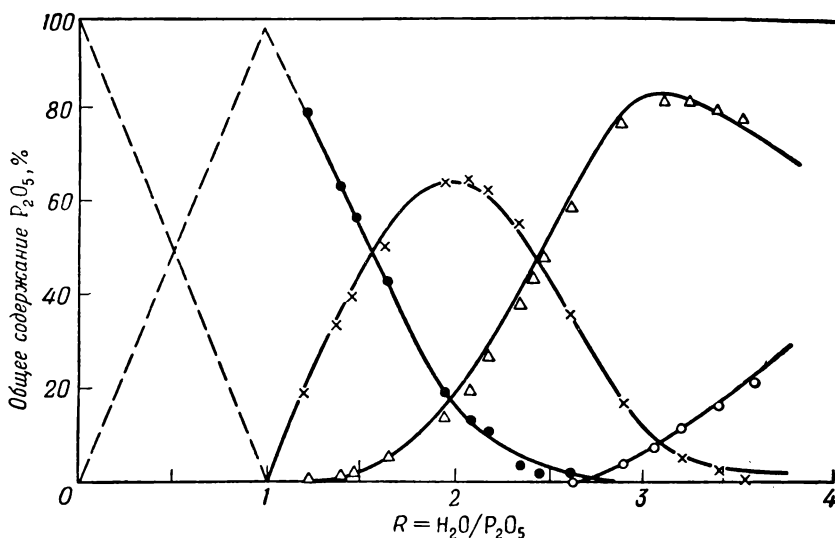
(2 концевые группы)

$$K'_3 = \frac{[\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7] [\text{M}_2\text{O}]}{[\text{M}_3\text{PO}_4]^2} = \frac{[2 \text{ концевые группы}] [\text{M}_2\text{O}]}{[\text{Орто-группа}]^2}. \quad (17)$$

Для конденсированных фосфорных кислот  $K_1 = 10^{-3}$ ,  $K_2 = 0,08$  и  $K'_3 = 0,02$ . При значениях  $R$  лишь немного больше единицы конденсированные фосфорные кислоты состоят из длинных нормальных цепей  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ . Функция распределения по размерам по Флори для гибких цепей очень хорошо соответствует фосфорным кислотам. Это показывает рис. 23, на котором результаты, полученные методом хроматографии на бумаге, сравниваются с данными, полученными из вычисленного распределения по размерам.

Очень интересны физические свойства конденсированных фосфорных кислот. Аморфная кислота с молярным отношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$  (здесь  $\text{H}_2\text{O}$  входит в состав кислоты) имеет до некоторой степени гибкую цепь, которая в то же время разрушается при ударе молотком. При хранении в плот-

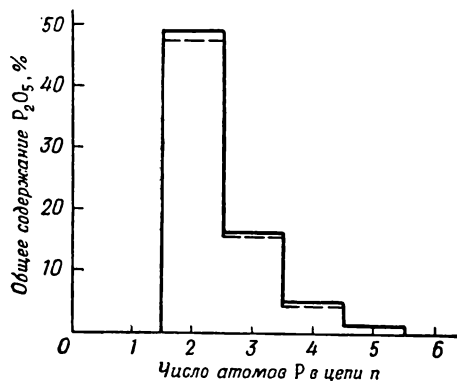
но закрытом стеклянном сосуде куски вещества медленно деформируются и при стоянии в течение нескольких недель при комнатной температуре принимают форму сосуда. Можно ожидать, что конденсированные фосфорные кислоты сильно гигроскопичны. При попадании куска конденсированных



Р и с. 22. Распределение структурных единиц и свободной воды как функция молярного отношения  $H_2O/P_2O_5$  [75, стр. 573].

Кривые вычислены в предположении, что  $K_1 = 10^{-3}$ ,  $K_2 = 0,08$  и  $K'_3 = 0,02$ ; — — — разветвленные единицы; ● — срединные единицы; × — концевые единицы; △ — орто-единицы; ○ — непрореагировавшая вода.

фосфорных кислот с молярным отношением  $H_2O/P_2O_5$  от 0,8 до 0,7 в воду слышны потрескивание и хлопки. Очевидно, это происходит в результате очень быстрого гидролиза в точках разветвления, что приводит к деформации массы. При соприкосновении такой аморфной полифосфорной кислоты



Р и с. 23. Распределение фосфатных цепей по размерам в конденсированной фосфорной кислоте с  $R = 2,192$ , что соответствует 78,3%  $P_2O_5$  [75, стр. 574].

— — — экспериментальные данные (хроматография на бумаге); — — — вычислено на основании теории гибкой цепи.

с водой с ее поверхности отлетают мельчайшие кусочки; поэтому, если кусок вещества намочит, удары мелких выбрасываемых частиц вызовут сильное ощущение ожога руки, находящейся в нескольких сантиметрах от вещества. Механические свойства фосфорных кислот находятся в соответствии с хими-

ческими данными, показывающими, что имеет место значительная ассоциация атомов водорода. Аморфные полифосфорные кислоты с длинной цепью являются гибкими вследствие малой ионизации, но все-таки не каучукоподобными, так как в них есть водородные связи. Исследованы смешанные фосфатные стекла, содержащие натрия и водород [127]. Из этой работы следует, что изменение распределения сильной кислоты (см. рис. 22) для натриевой соли (см. рис. 11) постепенно и непрерывно. Присутствие ионов натрия значительно увеличивает модуль сдвига полифосфорных кислот. Таким образом, кислота, в которой нейтрализовано около 20% водорода, является твердой и не принимает форму сосуда, в котором она хранится, даже за несколько лет.

### 5. Пластифицированные и гибкие фосфаты

Вследствие взаимодействия зарядов длинноцепочечные полифосфаты чистых металлов в аморфном состоянии представляют собой жесткие стекла. Длинноцепочечные фосфорные кислоты также обладают нежелательными свойствами. Однако растворимые полифосфаты можно легко пластифицировать водой. Таким образом, при добавлении спирта к раствору калиевой соли Курроля в растворе хлорида натрия легко осаждается клейкая масса. При промывке этой массы водно-спиртовой смесью, содержащей больше спирта, чем воды, получено каучукоподобное твердое вещество. В этом случае вода действует как пластификатор. Аналогичные результаты могут быть также получены с более короткими фосфатными цепями. Полученный шарик материала при падении на тяжелую поверхность легко отскакивает от нее. Однако, если этот материал оставить на поверхности длительное время, он будет растекаться по поверхности и прилипать к ней.

Вода является очень плохим пластификатором, так как она легко удаляется при выдерживании на воздухе. Таким образом, когда пленка нанесена, скажем, из раствора соли Курроля, она будет очень гибкой во влажной атмосфере, но после высыхания она становится твердой и хрупкой. В этом отношении фосфаты по внешнему виду напоминают желатину. Делались попытки пластифицировать фосфаты с помощью полярных веществ, например глицерина, имеющего низкое давление пара. Однако единственным хорошим растворителем для полифосфатных солей, не являющихся четвертичными аммониевыми соединениями, оказалась вода. Некоторое улучшение может быть достигнуто при использовании смесей глицерина с водой.

В различных лабораториях выполнена значительная экспериментальная работа по получению полифосфатов с необычными катионами для придания им гибкости. Хотя большинство этих работ не опубликовано, по этому вопросу все же имеется некоторая литература [34, 46]. Четвертичные аммониевые ионы ведут себя как по крайней мере один объемистый органический радикал, способный к разделению заряда, так что образующийся фосфат уже не будет жестким. Определенное количество эффективных поперечных связей может возникать в таких структурах при использовании многозарядных ионов металлов. Так, сообщалось [46], что цетилтриметиламмониевые полифосфаты, которые осаждаются из раствора калиевой соли Курроля, после уплотнения представляют собой скользкую массу. Однако при замене четвертичного аммониевого иона 8—25 ионами магния на 100 атомов фосфора получается твердое вещество, напоминающее кожу. С другой стороны, при выборе надлежащего органического катиона и без применения ионов металла будет получаться вещество, напоминающее кожу. Так, приготовленный из соли Курроля лаурилпиридиниевый полифосфат по свойствам напоминает кожу; его молекулы могут быть ориентированы путем многократного вытягивания ленты полифосфата. Интересный гибкий полифосфат получен при

взаимодействии 74 экв бензилтриметиламмония и 26 экв магния на 100 атомов фосфора с анионом полифосфата из калиевой соли Курроля. Это неклеякий, мягкий, эластичный твердый материал, растворимый в воде. В некоторых работах использовались хелаты многозарядных катионов металлов с длинно-цепочечными полифосфатами. В этом случае могут быть получены более или менее эластичные, гибкие материалы.

Хотя этот вопрос достаточно подробно изучался в нескольких крупных промышленных лабораториях, промышленные продукты для применения в большом масштабе не были получены. Это объясняется гидролитической неустойчивостью полифосфатов. Выдерживание гибкой, пластичной массы в атмосфере с нормальной влажностью обычно приводит к образованию порошкообразной корки или другим нежелательным изменениям. Этот тип деградации может не проявляться в течение многих месяцев, но это делает подобные пластики пригодными только в некоторых случаях. Такие гибкие полифосфаты не дают определенного преимущества и при высоких температурах. Углеводородная часть органических катионов обугливается и имеет место структурная перестройка, когда температура поднимается до точки размягчения. При нагревании гибких полифосфатов примерно до 300° в течение довольно длительного времени обычно получается продукт, который после охлаждения до комнатной температуры уже не будет гибким.

### III. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

#### А. Окислы и их производные

Как отмечалось в этой главе, о многих неорганических полимерах не упоминалось ранее вследствие трудности их идентификации в форме промежуточных продуктов реакции. Однако более важной причиной следует считать то, что огромное число неорганических полимеров представляют собой аморфные трехмерные сетки, для которых еще не разработаны соответствующие методы изучения даже в том случае, когда хорошо известны промышленные органические полимеры этого типа. Так или иначе, имеется все же значительная литература по сетчатым полимерам на основе фосфора, несколько разнообразных примеров которых приводится ниже.

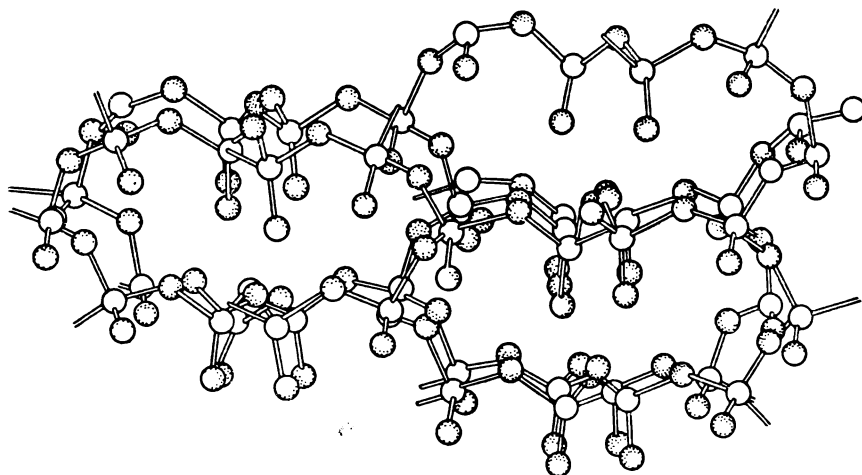
#### 1. Пятиокись фосфора и другие его окислы

Пятиокись фосфора  $P_2O_5$  известна в виде ряда модификаций в твердом и жидком состоянии. Из трех кристаллических модификаций две являются ленточными полимерами, сетчатые структуры которых показаны на рис. 24. В О-форме имеются большие кольца, содержащие 10 атомов фосфора и 10 атомов кислорода [20, 41], тогда как в О'-форме сцепленные кольца состоят из 6 атомов фосфора, чередующихся с 6 атомами кислорода [64]. Во всех разновидностях пятиокиси фосфора данный атом фосфора тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, три из которых он делит с соседним тетраэдром  $PO_4$ , причем каждый кислород со своим тетраэдром. Интересно отметить, что тщательное рентгеноструктурное исследование О-формы показывает, что атомы фосфора и кислорода имеют общие электроны и не ионизированы [20].

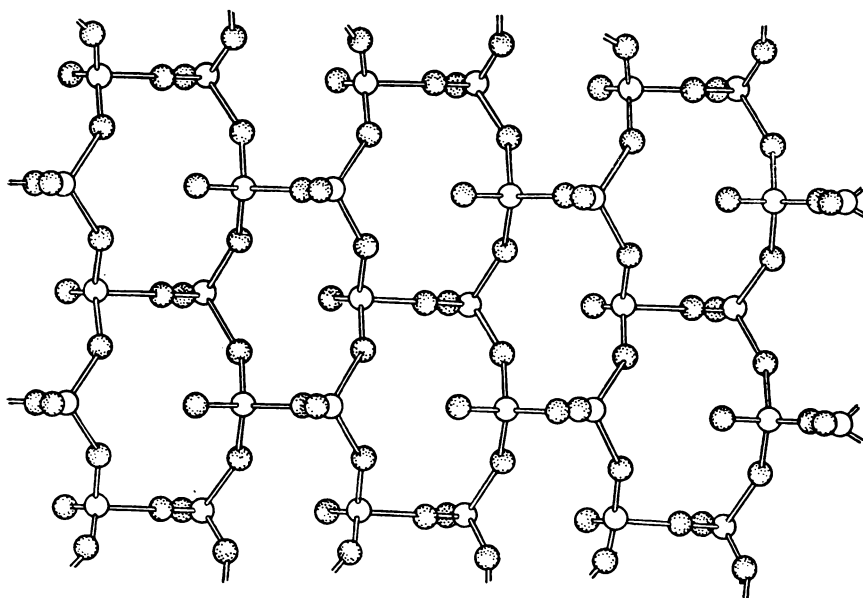
Обычная стабильная жидкая форма пятиокиси фосфора, по-видимому, является высокополимерной модификацией, как показано на рис. 25 [27]. Из этого графика можно видеть, что гексагональная кристаллическая модификация, имеющая формулу  $P_4O_{10}$ , плавится, образуя прозрачную жидкость с высоким давлением пара, которая быстро превращается в стабильную жидкость с гораздо большей вязкостью. Эта стабильная жидкость, вероятно, состоит из больших молекул. Другая высокополимерная форма пятиокиси

представляет собой стекловидное вещество и, как считают, имеет трехмерную сетчатую структуру.

Обычная гексагональная модификация пятиокси фосфора  $P_4O_{10}$  при тщательном растворении в ледяной воде дает преимущественно цикличе-



*O-Форма*



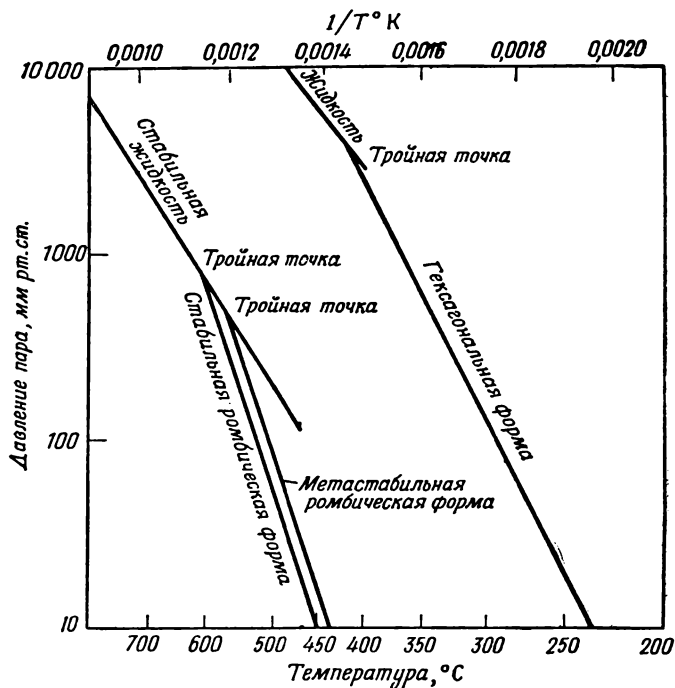
*O'-Форма*

Р и с. 24. Структуры двух ромбических форм пятиокси фосфора [75, стр. 218].

Белые шары — атомы фосфора, затемненные шары — атомы кислорода.

ский триметафосфат [116]. С другой стороны, в тех же самых условиях высокополимерные разновидности приводят к почти неподвижным фосфатам на бумажной хроматограмме (т. е. к структурам, имеющим больше десяти атомов фосфора в молекуле).

Имеется также высокополимерная форма трехокси фосфора  $P_2O_3$  желтого цвета и по рентгеноструктурным данным аморфная [8, 122]. Четырехокись фосфора с эмпирической формулой  $PO_2$  также может быть высокополимерной модификацией. Кроме того, существует ряд аморфных веществ



Р и с. 25. Давления пара трех кристаллических и двух жидких форм пятиокиси фосфора [75, стр. 219].

неопределенного состава, содержащих значительные количества фосфора и кислорода. Они, несомненно, являются сетчатыми полимерами, на которые обращалось мало внимания, так как никто не знал, что с ними делать и как их изучать. Эти «низшие окислы» обычно имеют красный или желтый цвет и нерастворимы во всех известных растворителях. Они могут гореть на воздухе при повышенных температурах.

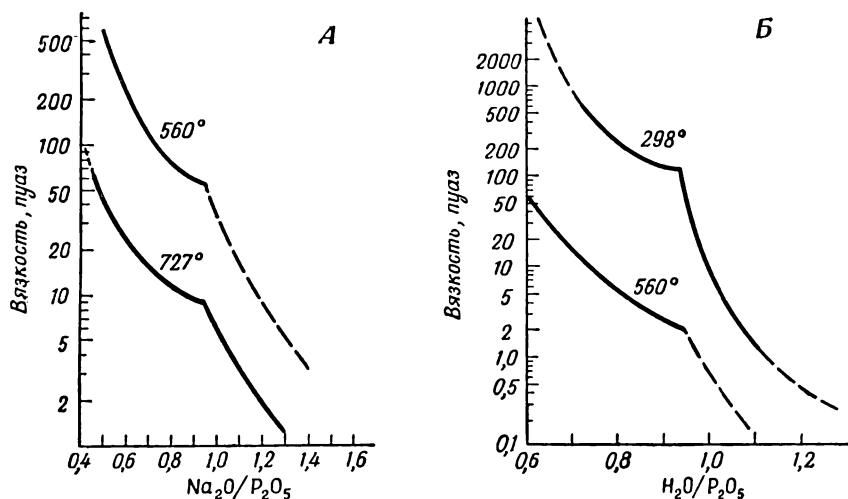
## 2. Соединения фосфорилла вдали от точки гелеобразования

Как показано на рис. 5, 9, 10, 11 и 22, существует широкая область сетчатых полимеров на основе различных групп фосфорильных соединений. Предельным случаем всех этих аморфных систем является стекловидная пятиокись фосфора. Как отмечалось раньше в этой главе, когда структурная перестройка включает изменение функциональности структурных единиц, каждая группа соединений имеет область состава, в которой найдены сетчатые полимеры. Исследование распределения структурных единиц как функция состава дает важные сведения, относящиеся к сетчатым полимерам, что иллюстрировано данными раздела II.

Переходы в точке гелеобразования происходят в жидкости, даже когда скорость перестройки в жидкости высока. Это иллюстрируется рис. 26, который показывает явно выраженное изменение вязкости в точке гелеобразования как для расплавленных фосфатов натрия, так и для фосфорных



кислот. Из этого графика следует, что точка гелеобразования для полифосфорных кислот находится при  $R \approx 0,94$ , а для полифосфатов натрия —  $R \approx 0,95$ . Эти значения соответствуют нескольким сопряженным кольцам бесконечных сетчатых полимеров в точке гелеобразования.



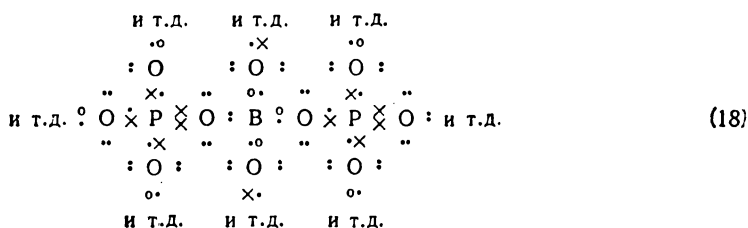
Р и с. 26. Изменение вязкости полифосфатов натрия и полифосфорных кислот в зависимости от параметра состава  $R$  для двух температур.

А — полифосфаты натрия; Б — полифосфорные кислоты; — — — экстраполировано.

### 3. Сетчатые ортофосфаты

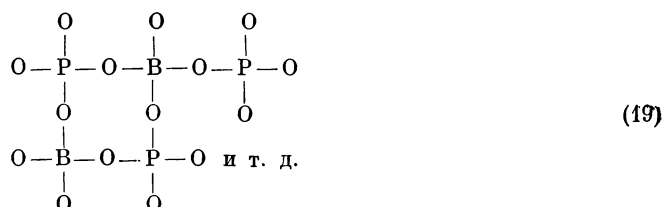
Согласно определению, ортофосфат представляет собой соль, имеющую по Берцелиусу формулу  $3M_2O \cdot P_2O_5$ , где  $M$  — одновалентный металл. Во многих ортофосфатах имеются простые анионы  $PO_4^{3-}$  и металлы, являющиеся катионами, обычно с относительно большими координационными числами (например, 8). Однако некоторые ортофосфаты являются смешанными окислами. Это в особенности верно для ортофосфатов III группы периодической системы, например для фосфата бора  $BPO_4$  [96] и фосфата алюминия  $AlPO_4$  [107]. Подобное положение найдено и для фосфата железа  $FePO_4$  [14].

Найдено, что в кристалле  $BPO_4$  расстояния  $P—O$  и  $B—O$  равны 1,55 и 1,44 Å соответственно [96]. В  $BAsO_4$ , который изоструктурен фосфату бора, расстояние  $B—O$  немного больше и равно 1,49 Å. Схематически структуру можно представить следующим образом:



где  $\times$  — электрон, отданный атомом  $P$ ,  $o$  — электрон, отданный атомом  $B$ , и  $\cdot$  — электрон, отданный атомом  $O$ , причем все электроны точно эквивалентны. Посредством общего использования электронов можно, таким образом, представить, что атомы бора и фосфора (каждый в  $sp^3$ -гибридизации) связаны  $\sigma$ -связями (ординарными связями) с четырьмя атомами кислорода,

тетраэдрически окружающими каждый из них. Часть такого кристалла показана на схеме в виде двухмерной проекции при обычном обозначении ординарной связи:



Однако расстояние  $\text{P}-\text{O}$ , равное  $1,55 \text{ \AA}$ , соответствует примерно  $1/3$   $\pi$ -связи на одну  $\sigma$ -связь. Это можно объяснить посредством механизма, показанного ниже, где атом бора приобретает положительный заряд, а группа  $\text{PO}_4$  — отрицательный заряд, который, несомненно, располагается на атомах кислорода:

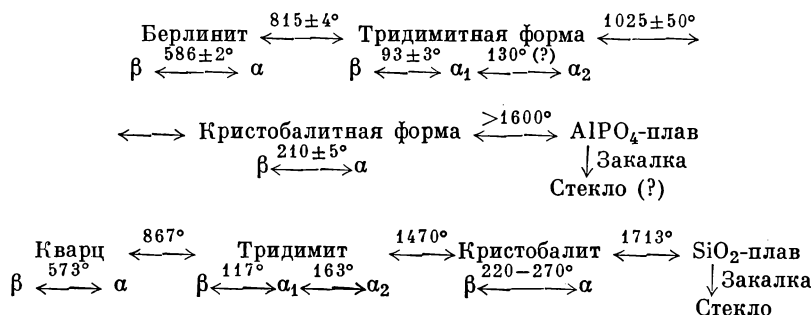


Такой механизм допускает наличие  $\pi$ -связи в группе  $\text{PO}_4$ . Хотя влияние  $\sigma$ -связи бора на длину связи не так хорошо известно, как влияние фосфора, оказалось, что измеренная длина связи  $\text{B}-\text{O}$ , равная  $1,44 \text{ \AA}$ , немного меньше ожидаемой для  $\sigma$ -связи бор — кислород. Можно представить себе подобное, но значительно меньшее укорочение  $\pi$ -связью межатомного расстояния  $\text{B}-\text{O}$ , как это описано для связи  $\text{P}-\text{O}$ , но это кажется не вполне вероятным из-за большой затраты энергии при использовании  $d$ -орбит элементов второго периода, например бора. Поэтому возможное укорочение межатомного расстояния  $\text{B}-\text{O}$  по сравнению с суммарной  $\sigma$ -связью  $\text{B}-\text{O}$  должно быть обусловлено главным образом комбинацией ковалентных связей и сил кулоновского взаимодействия между положительно заряженным атомом бора и окружающими атомами кислорода, которые несут часть отрицательного заряда. Следует отметить, что образование  $\pi$ -связи  $\text{P}-\text{O}$  и сопутствующее приобретение положительных зарядов атомами бора с распределением отрицательных зарядов на атомах кислорода накладываются на основную структуру  $\sigma$ -связей, как показано на схеме (19).

Как можно было ожидать, фосфат бора — необычайно стабильное вещество. Таким образом, хотя ни  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ни  $\text{P}_2\text{O}_5$  не очень тугоплавки даже в их полимерных формах, фосфат бора не испаряется с заметной скоростью, пока температура не достигнет примерно  $1450^\circ$  [45]. Кроме того, фосфат бора должен иметь относительно низкую свободную энергию, так как он является стабильной формой в пределах очень большой области тройной системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  [26] и может также осаждаться из водного раствора [62]. В отношении взаимодействия между боратами и фосфатами интересно отметить, что имеются некоторые доказательства существования борофосфатных ионов в концентрированном водном растворе [60, 61]. Такие ионы, вероятно, структурно родственны сетке  $\text{B}-\text{O}-\text{P}$ , найденной в ортофосфате бора.

Как отмечалось ранее, кристаллическая структура  $\text{BPO}_4$  подобна структуре  $\text{SiO}_2$ , в которой кристаллы искажены, как в высокотемпературной форме кристобалита. Однако изоструктурная связь между  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  значительно больше, причем имеется непосредственная аналогия между всеми семью кристаллическими модификациями  $\text{SiO}_2$  и подобными модификациями  $\text{AlPO}_4$  [5, 44, 52, 129]. Как показано на рис. 27, температуры перехода для  $\text{AlPO}_4$  несколько ниже, чем для  $\text{SiO}_2$ . Подобны не только эквивалентные

формы, но и превращение одной формы в другую также показывает отчетливое сходство. Таким образом, превращения кварца в тридимит, тридимита в кристобалит и обратно происходят медленно и проявляют гистерезис, тогда как переход высокотемпературной формы в низкотемпературную, который не включает главных структурных перестроек, происходит легко. Аналогичные результаты найдены для превращений между эквивалентными формами  $\text{AlPO}_4$ . Однако сходство между  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  не распространяется на расплавы. Плав в системе  $\text{Na}_2\text{O} - (\text{AlPO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  значительно менее вязки, чем эквивалентные плав в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  при той же температуре [22].



Р и с. 27. Переходы форм кристаллического ортофосфата алюминия в сравнении с переходами форм изоструктурной двуокиси кремния [75, стр. 424].

В исследованиях, касающихся подобия между  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ , часто указывалось, что требования к радиусам и электронам при замещении атомов кремния атомами алюминия и фосфора прекрасно совпадают.

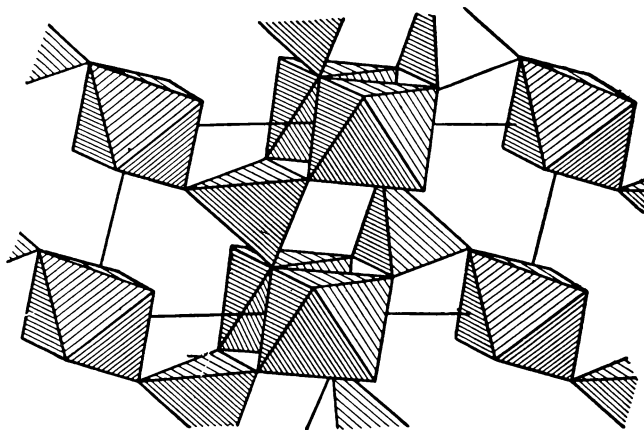
Поскольку сходство между  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  изучалось главным образом в лабораториях кристаллографии и минералогии, в большинстве случаев в литературе встречается соответствующая терминология, например при обсуждении используются гипотетические ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ .

Таким образом, алюминий имеет на один электрон меньше, а фосфор — больше, чем кремний. Кроме того, радиус алюминия больше, чем у кремния, почти на ту же величину, на какую атом кремния больше атома фосфора. В исследовании частичной структуры [11, 12] было показано, что интенсивность отражения рентгеновских лучей от основной плоскости (0003)  $\text{AlPO}_4$  почти полностью вызвана кислородными атомами, причем вклады атомов Al и P практически взаимно компенсируются. Такого поведения следовало ожидать, исходя из общего типа электронной структуры, описанной выше для ортофосфата бора. Кроме того, в случае ортофосфата алюминия имеется дополнительная возможность образования  $\pi$ -связи между атомами алюминия и кислорода, так как  $d$ -орбиты алюминия как элемента третьего периода достаточно подходят для образования связей. Однако в фосфатах алюминия не должно быть так много  $\pi$ -связей с алюминием, как с фосфором, так как электроотрицательность алюминия значительно меньше, чем у фосфора.

Ортофосфат серебра [40]  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  похож на фосфаты бора, алюминия и железа. Каждый атом серебра в нем имеет только четыре атома кислорода в качестве ближайших соседей ( $\text{Ag} - \text{O} = 2,34 \text{ \AA}$ ), но помимо этого два атома серебра очень тесно связаны друг с другом ( $\text{Ag} - \text{Ag} = 3,00 \text{ \AA}$  по сравнению с  $2,88 \text{ \AA}$  в металлическом серебре). Расстояние  $\text{P} - \text{O}$  также необычно велико —  $1,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Это расстояние соответствует примерно 0,2  $\pi$ -связи на одну  $\sigma$ -связь, тогда как среднее значение составляет 0,4  $\pi$ -связи на одну  $\sigma$ -связь для связи  $\text{P} - \text{O}$  в других фосфатах.

Необычность структуры ортофосфата серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  подтверждается многими доказательствами. Во-первых, это соединение желтого цвета, хотя большинство солей серебра и фосфатов бесцветны. Кроме того, ортофосфат серебра дает очень широкий абсорбционный пик [89а, 101] при  $970\text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и не обнаруживает обычной тонкой структуры, свойственной большинству фосфатов. Это указывает на большое количество мест механического соединения между атомами, входящими в состав молекулы.

Вивианит  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — другой ортофосфат, имеющий необычно большие расстояния  $\text{P} - \text{O}$  [72]. Как ожидалось, атомы фосфора окружены тетраэдрами, а атомы железа — октаэдрами из атомов кислорода групп  $\text{PO}_4$



Р и с. 28. Связь между тетраэдрами  $\text{PO}_4$  и октаэдрами  $\text{FeO}_6$  в вивианите [75, стр. 425].

и молекул воды. Существуют распространенные по всему кристаллу сложные связи между тетраэдрами фосфора и октаэдрами железа, причем отдельные связи, вероятно, находятся вместе только за счет водородных связей между группами воды. Рис. 28 дает представление о такой связи. Следует отметить, что неподеленные углы октаэдров  $\text{FeO}_6$  соответствуют атомам кислорода групп воды, причем атомы водорода не показаны. Имеются два типа октаэдров — одиночная группа  $\text{FeO}_6$  или  $\text{O}_2\text{Fe}(\text{OH})_4$ , и двойная группа  $\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  или  $\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_4$ . Расстояния  $\text{P} - \text{O}$  до атома кислорода группы  $\text{PO}_4$ , поделенного с одиночной группой  $\text{O}_2\text{Fe}(\text{OH})_4$ , равно  $1,57\text{ \AA}$ , что является нормальным расстоянием, соответствующим  $0,3\pi$ -связи на одну  $\sigma$ -связь, тогда как расстояние  $\text{P} - \text{O}$  до атома кислорода, поделенного между атомом фосфора и двумя атомами железа двойной группы  $\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_4$ , равно  $1,62\text{ \AA}$ . Расстояния  $\text{P} - \text{O}$  между данным атомом фосфора и двумя отдельными углами двойной группы  $\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_4$  равны по  $1,68\text{ \AA}$ , т. е. расстоянию по существу в отсутствие  $\pi$ -связей. Из этих данных следует, что вивианит представляет собой переходную форму от трехмерного смешанного полимера к простому ортофосфату, основанному на изолированных группах  $\text{PO}_4$ . Хотя в основе вивианита находится железо с координационным числом шесть, относительно небольшое количество  $\pi$ -связей на группу  $\text{PO}_4$  и их неравномерное распределение указывают на то, что железо должно иметь несколько ковалентных связей (как  $d^2sp^3$ -гибрид), вероятно имеющих заметный ионный характер.

Предварительное исследование [7] синтетических кристаллов аурунита  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и родственных минералов (метааурунита, бариевого производного и т. д.) показало, что каждый атом урана окружен шестью атомами кислорода и что кристаллы состоят из слоев, образованных тетра-

эдрами  $\text{PO}_4$  и октаэдрами  $\text{UO}_6$ , связанными вместе одним атомом кислорода. Между слоями существуют большие пустоты, заполненные гидратированными ионами кальция, которые свободно перемещаются между слоями фосфата урана. В этой структуре ионы урана и кальция имеют большое координационное число катиона, хотя можно было бы доказать, что это соединение является уранофосфатом кальция, в котором уран как  $d^2sp^3$ -гибрид связан в комплексный анион. Во всех упомянутых выше структурах фосфор имеет координационное число четыре и, следовательно, должен иметь  $sp^3$ -гибридизацию. Во всех случаях расстояние  $\text{P} - \text{O}$  близко к  $1,55 \text{ \AA}$ .

## Б. Другие сетчатые полимеры

В этом разделе будет представлено несколько разнообразных примеров. Имеется ряд других веществ, которые могли бы быть рассмотрены здесь, но считается, что выбранные вещества показывают общее положение в этой области.

### 1. Элементарный фосфор

Из трех аллотропических модификаций элементарного фосфора — белого, красного и черного фосфора — две (красная и черная) представляют собой высокополимеры. Различные аллотропические модификации элементарного фосфора указаны в табл. 6. Как видно из этой таблицы, все три модификации — белый, красный и черный фосфор — имеют субмодификации. Обычный тип красного фосфора указан в этой таблице как красный I.

Красный фосфор обычно получают из белого фосфора нагреванием в особых условиях. Промышленный красный фосфор почти полностью аморфен, как и препараты, полученные в лаборатории при превращении жидкого белого фосфора ниже  $350^\circ$ . Как и в случае многих сетчатых полимеров, для которых возможны различные атомные структуры, красный фосфор, полученный различными методами, имеет неодинаковые свойства. Найдено, что плотность колеблется между  $2,0$  и  $2,4 \text{ г/см}^3$  и наблюдаемые температуры плавления изменяются в пределах  $585\text{—}600^\circ$ . При возгонке или плавлении структура красного фосфора разрушается. При конденсации паров, полученных из любой формы элементарного фосфора (красный, белый, черный), всегда образуется белый фосфор, так как жидкость и пар в нормальных условиях состоят из тех же самых тетраэдрических молекул  $\text{P}_4$ , которые найдены для белого фосфора.

Вследствие того что катализаторы для превращения белого фосфора в красный поглощаются аморфным красным фосфором по мере его образования, логично предположить, что атомы катализатора действуют как концевые группы молекул красного фосфора, которые можно представить в виде больших, довольно беспорядочно ориентированных групп атомов фосфора, причем каждый из них связан с тремя соседними [53, 54]. Варианты этого предположения время от времени появлялись в литературе о красном фосфоре, но особое внимание было обращено на него в сравнительно недавней работе Крафта и Парини [53]. Эти авторы объясняют наблюдаемое разнообразие форм и свойств красного фосфора различными степенями полимеризации и концевыми группами, что всегда обусловлено наличием примесей. Крафт и Парини указывают, что аморфный красный фосфор, образовавшийся при облучении белого фосфора в различных растворителях, включает в свою структуру небольшие количества примесей, содержащихся в растворителе. В случае применения в качестве растворителей органических галогенидов органический радикал, по-видимому, прочно связывается с фосфором, так как его нельзя удалить кипячением с водой, а при окислении фосфора

Таблица 6

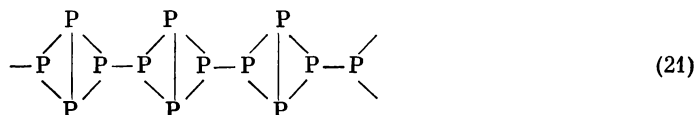
## Аллотропические модификации фосфора

Модификация	Кристаллическая структура	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Теплота возгонки, ккал/моль	Примечания
α-Белый	Кубическая ( $a = 18,5 \text{ \AA}$ )	1,828	44,1	13,4	Расположение атомов известно: структура Р <sub>4</sub>
β-Белый	Ромбическая или моноклинная ?? Двойное лучепреломление	1,88	—	—	Переходит в α-белый при нагревании до $-76,9^\circ$
Красный I	Аморфные частицы	$2,16 \pm$	—	19,7	Переходит в II при $460^\circ$
Красный II (?)	Гексагональная? Плохо кристаллизованная	2,31	—	24,0	Переходит в III при $520^\circ$
Красный III (?)	Гексагональная? Плохо кристаллизованная	2,31	—	—	Переходит в IV при $540^\circ$
Красный IV	Тетрагональная (или, что менее вероятно, гексагональная)	2,31	—	28	Четкая дебаеграмма. Больше линий, чем у II и III, которые могут быть плохо кристаллизованной формой IV
Красный V	Триклинная	2,31	590	28,8	Много линий на дебаеграмме. Отличается от формы IV
Красный VI	? (Темно-красного цвета)	?	—	—	Получен при $300^\circ$ и 8000 ат. Рентгенограмма отличается от рентгенограмм других форм красного фосфора
Коричневый	?	?	—	Разлагается	Получен из горячих паров фосфора конденсацией на поверхности, охлаждаемой жидким азотом. Превращается на 20% в красный и на 80% в белый фосфор при температурах выше примерно $-150^\circ$
Аморфный черный	Аморфная	2,25	—	—	Переходная форма, образующаяся при получении кристаллического черного фосфора под давлением
Черный	Ромбическая ( $a = 3,31 \text{ \AA}$ , $b = 4,38 \text{ \AA}$ , $c = 10,50 \text{ \AA}$ )	2,69	—	30,5	Получен сжатием до 12 000 кг/см <sup>2</sup> при $200^\circ$ . Расположение атомов известно: бесконечная слоистая структура

азотной кислотой образуются соответствующие алкил- или арилфосфиновые кислоты.

Существование форм II и III красного фосфора сомнительно. С другой стороны, форма IV обычно хорошо кристаллизуется и может быть получена в виде хорошо сформированных кристаллов при медленной конденсации паров фосфора при  $425^\circ$  и давлении около 1 ат. Кристаллическая модификация красного фосфора, которая лучше всего изучена, относится к триклинной системе, приведенной в табл. 6 как форма V. Вероятно, она представляет собой фиолетовый фосфор, «металлический» фосфор или, как указывалось в ранней литературе, фосфор Гитторфа. По-видимому, это разновидность фосфора, который кристаллизуется из расплавленных металлов, например свинца или висмута.

Хотя полный структурный анализ кристаллических разновидностей красного фосфора не проводился, получены и интерпретированы рентгенограммы порошка для аморфного красного фосфора. Кривая радиального распределения плотности [113] показывает два главных пика. Первый из них (при 2,29 Å) соответствует трем ближайшим соседним атомам фосфора вокруг данного атома фосфора. Второй пик (при 3,5 Å) объясняется наличием следующих ближайших соседних атомов, из которых в среднем приходится 6,7 атома на один атом фосфора. Из этих двух расстояний видно, что угол связи  $P - P - P$  в аморфном красном фосфоре равен примерно  $99^\circ$ . Полинг и Симонетта [81] предположили, что красный фосфор является трехмерной сеткой, основанной главным образом на следующих цепях:



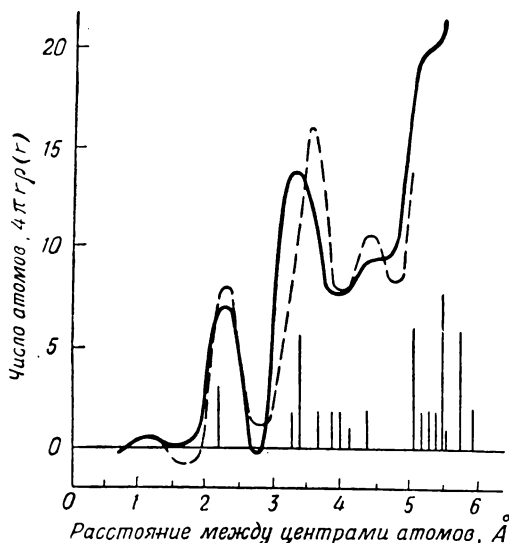
Неупорядоченное скопление таких цепей с поперечными связями с другими атомами, но не атомами фосфора, в концевых положениях согласуется с представлением Крафта и Парини [53].

Черный фосфор первоначально получали сжатием белого фосфора при высоком давлении и повышенной температуре ( $210-220^\circ$ ). При этом для получения кристаллической разновидности необходимо давление 15 000 ат, тогда как аморфная разновидность может быть получена при давлении около 10 000 ат [48]. Однако сообщалось о получении черного фосфора и без давления [55].

Рентгеноструктурные данные [43а, 113] для двух форм черного фосфора представлены на рис. 29 посредством кривых радиального распределения плотности. Первые пики для кристаллической и аморфной разновидностей очень сходны. Для аморфной разновидности первый пик соответствует трем соседним атомам на расстоянии 2,27 Å. Поскольку кривая спускается к оси с каждой из двух сторон пика, соседние атомы постоянно присоединены к рассматриваемому атому фосфора. Второй пик (при 3,34 Å) соответствует следующим ближайшим соседним атомам. Из этих двух расстояний между центрами атомов для аморфного черного фосфора вычислен средний угол  $P - P - P$ , равный  $95,6^\circ$ .

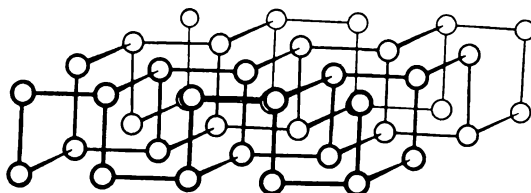
Кристаллическая черная разновидность является единственной формой твердого элементарного фосфора, для которой атомные параметры определены точно. Кристаллы этой разновидности являются ромбическими и содержат восемь атомов в элементарной ячейке. Кристалл состоит из волнистых слоев атомов фосфора, каждый из которых связан с тремя соседними атомами фосфора. Другими словами, можно считать, что атомы фосфора располагаются в слое, состоящем из двух половин, находящихся на расстоянии 2,28 Å друг от друга. Эта волнистая структура изображена на рис. 30. Каждый атом фосфора имеет две связи под углом  $99^\circ$  и одну связь под углом  $103^\circ 30'$ . Две

связи под углом  $99^\circ$  находятся в плоскости слоя, в то время как связь под углом  $103^\circ 30'$  соединяет половины слоя. Таким образом, каждый волнистый



Р и с. 29. Кривые радиального распределения плотности для черного фосфора [68, 113]. — аморфная форма; — — — кристаллическая форма; вертикальные линии — число атомов в различных плоскостях кристаллического черного фосфора [75, стр. 97].

слой состоит из гигантской молекулы с соседними слоями, связанными вместе слабее, чем соседние ряды атомов в том же слое. Как и следовало ожидать,



Р и с. 30. Расположение атомов в волнистых слоях кристаллического черного фосфора [75, стр. 98].

кристаллический черный фосфор имеет чешуйчатое строение, отчасти напоминающее строение слюды и графита.

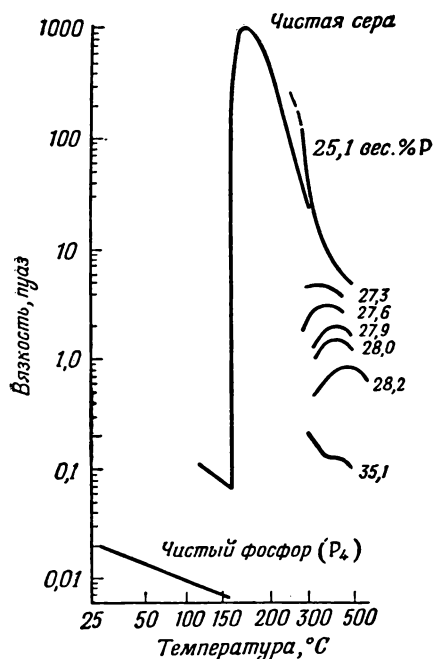
## 2. Полимерные сульфиды фосфора

Как известно, имеется пластично-эластичная форма серы, но возможность включения в такую серу значительных количеств фосфора обсуждалась очень мало. В этом разделе будет показано, что полимерные структуры присутствуют в расплавах (и в аморфных твердых веществах, полученных при охлаждении этих расплавов) с молярным отношением составов в пределах  $0 < P/S < \sim 0,4$ . Однако перед обсуждением системы фосфор — сера необходимо кратко рассмотреть имеющиеся данные о полимерной природе жидкой серы и серы, получаемой при охлаждении жидкости.

Как показано на рис. 31, вязкость [4, 88] расплавленной серы проходит через явно выраженный максимум при  $170^\circ$ . При быстром охлаждении жидкости от температуры в пределах  $160\text{—}250^\circ$  получается высокопластичная эласто-



мерная форма аморфной серы (называемой  $S_{\mu}$ ). Эту пластичную серу можно вытягивать в волокна, обладающие значительной прочностью при растяжении. В результате рентгеноструктурного исследования [69] этих растянутых волокон обнаружена волокнистая структура, соответствующая элементарной ячейке, состоящей приблизительно из 112 атомов с повторяющимся расстоянием 9,26 Å вдоль оси волокна. В соответствии с данными для других растянутых волокон волокнистая природа пластичной серы должна быть определенно



Р и с. 31. Изменение вязкости чистой серы, чистого фосфора и различных их смесей в зависимости от температуры [75, стр. 238].

Следует отметить, что для таких смесей значения атомных процентов лишь немного больше значений весовых процентов. Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) нанесена на шкалу обратных величин абсолютной температуры.

объяснена характерным присутствием длинных цепей из атомов серы. Полинг предположил, что повторяющаяся ячейка в цепях из атомов серы, найденная в пластичной сере, представляет собой двухвитковую спираль из семи атомов [80].

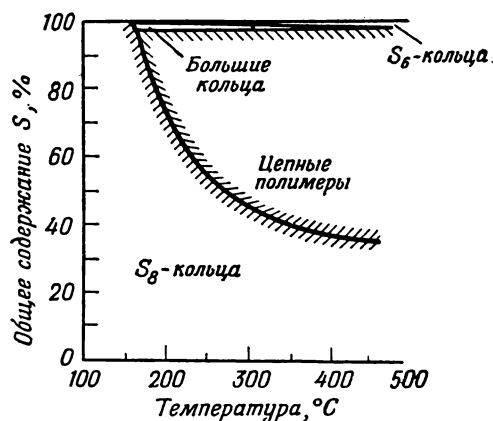
Состав расплавленной серы был вычислен как функция температуры с учетом многочисленных экспериментальных данных. Последние из полученных результатов [80] представлены на рис. 32. График показывает, что образование серы с длинными цепями начинается при критической температуре  $159^{\circ}$  и увеличивается с повышением температуры; при  $350\text{--}400^{\circ}$  длинные цепи образуются приблизительно у 60% всей серы. Было проведено также несколько определений средней длины цепи полимера серы. Поскольку 0,02% иода уменьшают максимальную длину цепи при максимальной вязкости приблизительно в 16 раз, первоначальную длину цепи серы можно вычислить на основании того, что иод разрушает цепь; механизм этого процесса заключается в присоединении одного атома иода к каждому концу разрушенной цепи серы. Из этого следует, что среднечисловая длина цепи полимера серы проходит через максимум (примерно  $10^6$  атомов в цепи) при температуре около  $170^{\circ}$  [33].

Хотя точность была недостаточно высока для прецизионных определений,

измерения парамагнитного резонанса жидкой серы показали, что число свободных радикалов приблизительно равно  $10^{-5}$  моль/л при  $200^{\circ}$  и увеличивается в 100—200 раз в интервале температур  $200\text{--}375^{\circ}$  [32]. В предположении, сделанном теоретически [33], что цепи полимера серы оканчиваются свободными радикалами, из данных парамагнитного резонанса следует, что среднечисловая степень полимеризации приблизительно равна  $10^5$ .

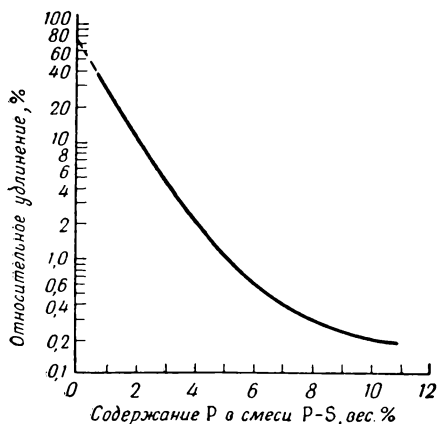
Из данных по вязкости [64, 88] найдено, что длина сегмента в расплавах серы равна примерно 20 атомам, а общая средневесовая длина цепи состоит приблизительно из  $1,2 \cdot 10^4$  атомов серы. Интересно отметить, что длина сегмента, полученная при применении уравнения Этвеша к данным по поверхностному натяжению расплавов серы, равна 18 атомам. Обработка [89, 99, 100] экстраполированных данных по эластичности охлажденной серы на основе теории [1] высокой эластичности приводит к значению примерно  $10^3\text{--}10^4$  атомов серы в среднем «свободном» сегменте цепи между двумя фиксированными точками эластичной сетки (так называемая «дуга решетки»). Поскольку охлажденная сера, не содержащая добавок, течет очень легко, экстраполиаци-

ей до нулевого содержания фосфора получены данные по эластичности серы, содержащей различные количества фосфора. Эти результаты, взятые вместе, показывают, что цепи серы прочно связаны вместе приблизительно в 100 точках по длине средней цепи, состоящей приблизительно из  $10^6$  атомов серы.

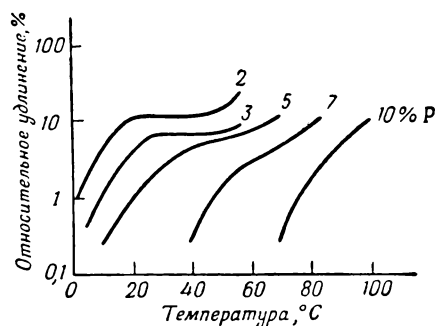


Р и с. 32. Изменение состава жидкой серы в зависимости от температуры [75, стр. 239].

Как показано на рис. 31, кривые зависимости вязкость — температура расплавов фосфор — сера [2], по-видимому, проходят через максимум в области составов от 0 примерно до 30% Р, соответствующей молярному отношению Р/С 0—0,44. До молярного отношения Р/С около 0,35 наблюдается очень незначительное уменьшение вязкости расплава фосфор — сера. В области,



Р и с. 33. Упругая деформация волокон пластичной серы, содержащей фосфор, при нагрузке  $1 \text{ кг/см}^2$  [75, стр. 240]. Модуль упругости ( $\text{кг/см}^2$ ) приблизительно равен  $100/\text{степень деформации, \%}$ .



Р и с. 34. Деформация волокон серы, содержащей различные количества фосфора, при нагрузке  $1 \text{ кг/см}^2$  в зависимости от температуры [75, стр. 240].

где молярное отношение Р/С увеличивается от 0,35 до 0,55, максимум вязкости исчезает, так что можно заключить, что длинноцепочечные полимеры (с поперечными связями и без них) практически исчезают и что жидкость состоит в основном из небольших молекул, вероятно клеткоподобной структуры, наблюдаемой для кристаллических сульфидов фосфора.

Как указывалось выше, эластичные свойства затвердевшей  $S_\mu$  можно стабилизировать добавлением небольшого количества фосфора. На рис. 33

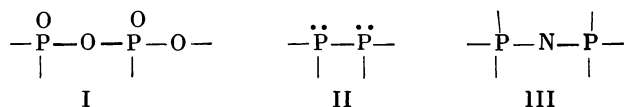
представлены модули упругости волокон, полученных из охлажденных смесей серы — фосфор в зависимости от содержания фосфора [84]. Следует отметить, что модули упругости уменьшаются очень быстро с увеличением содержания фосфора. В то же время вещество становится более хрупким и пластичность сильно уменьшается, так что, очевидно, фосфор «вулканизует» эластичную серу почти таким же образом, как сера вулканизует каучук, т. е. посредством поперечного связывания длинных цепей. Вулканизирующее действие фосфора легче всего проявляется при уменьшении пластичности. В то время как сера, охлажденная из расплава, имевшего температуры выше  $160^\circ$ , настолько пластична, что фактически невозможно приложить и удалить деформирующее усилие без получения постоянной деформации, добавление небольшого количества фосфора уменьшает текучесть на холоду до незначительных величин при тех же температурах, так что в обычном эксперименте при снятии деформирующего усилия деформация полностью исчезает.

На рис. 34 показана упругая (обратимая) деформация при нагрузке  $1 \text{ кг/см}^2$  для ряда смесей серы с фосфором. Кривые, соответствующие 2 и 3 вес. % фосфора в смеси, имеют плато, в области которых модуль упругости приблизительно пропорционален абсолютной температуре, как это требует теория высокой упругости. Кривая, соответствующая 10% фосфора в смеси, фактически представляет конец перехода от эластомерной системы к стекловидной.

### 3. Различные сетчатые полимеры

С точки зрения представлений о структурной перестройке, принятых в этой главе (например, см. рис. 5), конечными членами гомологических рядов углеводородов являются метан (ортосоединение) и элементарный углерод (полностью считая структура). При нагревании органических соединений происходит структурная перестройка, включающая полное внутреннее превращение лигандов, низкомолекулярные соединения испаряются и остаются высокомолекулярные угли. В предельных условиях может образоваться смесь метана и углерода. Поскольку связь  $\text{C} - \text{C}$  является основной углеводородов, большинство органических соединений так же склонны к обугливанию, как и углеводороды. Очевидно, частичное обугливание органического соединения представляет собой метод полимеризации, так как угли являются высокомолекулярными, сильно сшитыми макромолекулами.

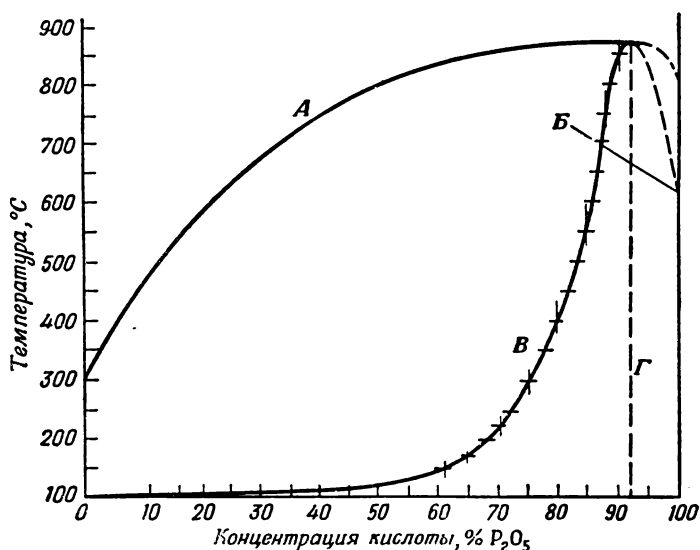
В отличие от органической химии, в которой рассматриваются главным образом различные заместители в основной молекулярной структуре углеводородов, химия фосфора развивалась при наличии нескольких основных структур. Например, имеется ряд групп соединений фосфорилла, основанных на молекулярных сегментах (I). Конечной сетчатой структурой этой группы



соединений является пятиокись фосфора. С другой стороны, значительное, но гораздо меньшее количество исследований посвящено группам соединений на основе сегментов II. В этом случае конечной трехмерной сетчатой структурой является элементарный фосфор. Фосфонитрилхлориды (ФНХ) и значительное количество их производных (обычно полученных непосредственно из ФНХ) имеют сегменты III, и нитрид фосфора  $\text{P}_3\text{N}_5$  — их конечная сетчатая структура.

Для любой системы при таких высоких температурах, когда происходит полное внутреннее превращение лигандов, образование газообразного или нерастворимого перестроенного продукта в основной перестроенной массе

приводит к сдвигу равновесия перестройки в направлении образования газа или осаждающегося продукта. В случае углеводородов метан является газом и угли нерастворимы в жидких углеводородах при температурах перестройки, равных нескольким сотням градусов. С другой стороны, ортоформа группы фосфатных солей имеет высокую термостойкость, будучи стабильной при нескольких тысячах градусов. Кроме того, давление паров  $P_2O_5$  над фосфатными солями, например, при  $1000^\circ$  для значений  $R = Na_2O/P_2O_5 \geq 1$  очень мало.



Р и с. 35. Диаграмма температура — состав системы  $H_2O - P_2O_5$  [75, стр. 590]. А — примерный состав при 760 мм рт. ст.; Б — жидкая  $P_2O_5$  с низким давлением паров; В — температуры кипения при 760 мм рт. ст.; Г — азеотропная смесь.

Структуры фосфора на основе связей  $P - P$ , где конечной сетчатой макромолекулой является элементарный фосфор, подобны углеводородам и их производным в том отношении, что при нагревании образуют совершенно нерастворимый «уголь» (аморфный красный фосфор, см. раздел III, Б, 1). Группа конденсированных фосфорных кислот представляет интересный случай азеотропной смеси (рис. 35). Вероятно, подобное поведение будет найдено для групп соединений, имеющих в своей основе другие элементы (не фосфор).

Группа полифосфинов, в которой ортосоединением является  $PH_3$ , а сетчатой структурой — красный фосфор, интересна по своему поведению. В этой системе перестройка, охватывающая связи  $P - P$  и  $P - H$ , легко происходит при температуре не выше комнатной. Таким образом, если бесцветный бифосфин  $H_2PPH_2$  оставить стоять, скажем, при  $0^\circ$ , то очень быстро происходит разложение, согласно следующему уравнению:

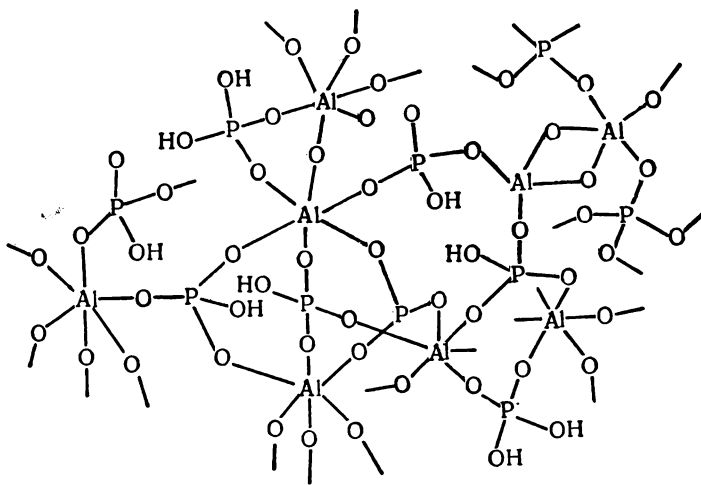


Когда фосфин  $PH_3$  выделяется при этой реакции, жидкий бифосфин заметно желтеет и впоследствии в нем образуется осадок. В конце концов осадок полностью затвердевает и при температуре не выше комнатной стремится приблизиться к конечному составу, в котором содержание водорода может еще быть уменьшено путем непрерывного откачивания фосфина или нагревания. При удалении фосфина в течение достаточно длительного времени при комнатной температуре образуется аморфное желтое вещество с составом, соответствующим одному атому водорода на два атома фосфора. При сильном

нагревании образуется «красный» фосфор. Как и следовало ожидать, все твердые вещества с различными отношениями водорода к фосфору аморфны. При молярном отношении  $H/P$  около  $1/2$  вещество имеет желтый цвет. При значениях  $H/P$   $1/4$  и ниже вещество приближается по цвету к «красному» фосфору. Все эти вещества представляют собой сетчатые полимеры.

#### IV. АГРЕГАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Катионы и анионы достаточно высокого молекулярного веса и (или) заряда стремятся агломерироваться в растворе, и такая агломерация может привести к очень большим скоплениям. Длинноцепочечные полифосфаты



Р и с. 36. Схематическое изображение агрегационного полимера ортофосфата алюминия [75, стр. 426].

образуют осадки с белками в кислых средах [10, 50, 82, 83, 95], с катионными красителями [18, 128] и с достаточно большими четвертичными аммониевыми ионами [73]. Все они являются примерами агломерационных полимеров. Поскольку белки функционируют преимущественно как катионы ниже своей изоэлектрической точки, взаимодействие между ними и фосфатными анионами лучше всего происходит ниже изоэлектрической точки. Однако, если раствор не слишком щелочной, но все же выше изоэлектрической точки, на белке может быть достаточно катионных участков, приводящих к взаимодействию с полифосфатными анионами. Эксперименты показали [59], что даже до образования осадка взаимодействие фосфатов и белков может привести к значительному увеличению вязкости. Как и следовало ожидать, чем выше молекулярный вес белка и молекулярный вес фосфата при данной величине pH (ниже изоэлектрической точки), тем меньше требуется каждого из компонентов, чтобы образовался осадок. Аналогично этому фосфат относительно низкого молекулярного веса будет взаимодействовать с белком высокого молекулярного веса, и наоборот.

Даже простой ортофосфатный ион может реагировать с соответствующими катионами, образуя агрегационный полимер. В результате растворения приблизительно 1,0—1,5 моля  $Al_2O_3$  на 1 моль  $P_2O_5$  ортофосфорная кислота образует высоковязкую жидкость, которая при высушивании превращается в аморфное твердое вещество [35]. Полагают, что взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфатными ионами приводит к образованию трехмерной структуры, показанной на рис. 36. Устойчивость и степень полимериза-

ции этих агрегационных полимеров фосфата алюминия в значительной мере зависит от рН среды, вероятно, во многом таким же образом, как это найдено для изополи- и гетерополикислот хроматов, вольфраматов и ванадатов. Это поведение связано с тем фактом, что диффузионный ток, измеренный при полярографическом исследовании [120] полифосфатов бария, указывает, что молекулярный вес мигрирующих образцов колеблется от  $10^3$  до  $10^5$  для полифосфатных анионов низкого молекулярного веса. С другой стороны, найденные константы диффузии полифосфато-натриевых комплексов лишь немного меньше констант для простого иона натрия. Эти результаты, вероятно, свидетельствуют о том, что дважды заряженные ионы бария связывают различные фосфатные цепи в агрегаты, тогда как ионы натрия к этому неспособны.

## У. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ И ВЫВОДЫ

### А. Устойчивость макромолекул

Как и ожидалось, обсуждение в разделе III, Б,3 внесло ясность в общую картину термической деградации полимеров. Из изложенного в этом разделе следует, что некоторые соединения фосфора «обугливаются», образуя при этом красный фосфор, нитриды фосфора, гидриды фосфора, оксинитриды, фосфам  $(\text{PN}_2\text{H})_\infty$  или любое из других веществ, имеющих, как полагают, сетчатые структуры и не растворимых в низших гомологах отдельной группы или групп соединений, из которых они получены. Аналогично этому, соединения, входящие в группы, для которых ортоструктура довольно летуча, склонны выделять газы при нагревании их при атмосферном давлении. Другие группы соединений, сетчатая структура которых полностью растворима, ортоформа имеет низкую летучесть и которые не вступают в побочные реакции, дающие летучие продукты, характеризуются хорошей устойчивостью при очень высоких температурах.

Взаимодействие с кислородом или влагой обычной атмосферы при обсуждении устойчивости не рассматривается. Такой тип взаимодействия для макромолекул иногда может оцениваться из свойств гомологов низкого молекулярного веса. При изучении неорганических полимеров часто уделяют основное внимание таким «вспомогательным» или «испытуемым» структурам. Однако некоторые сложности заключаются, например, в том, что точка разветвления имеет устойчивость, отличающуюся от устойчивости, скажем, срединной группы, концевой группы или ортосоединения. Это справедливо в случае фосфатов (см. раздел II, Б,1), для которых скорость гидролитического расщепления связей  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ , соединяющих точки разветвления с остальной структурой, в  $10^3$ — $10^4$  раз больше, чем гидролиз (в тех же условиях) групп  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ , соединяющих концевые и срединные группы. Такое поведение не было предсказано при изучении вспомогательного соединения. С другой стороны, вследствие пространственных затруднений иногда макромолекулы становятся значительно менее реакционноспособными. Такой пример приводится в разделе II, А,3 при обсуждении гидролиза полифосфорилдиметиламидов.

### Б. Некоторые общие выводы

Данные, приведенные в этой главе, и более подробные данные, опубликованные в книге «Фосфор и его соединения» [75], свидетельствуют не только о получении скало- и углеподобных неорганических сетчатых полимеров на основе фосфора, но и о том, что растворимые макромолекулы, как ионизированные, так и не ионизированные, также получены и изучены стандартными методами физики полимеров. В настоящее время число и разновидности макромолекул на основе фосфора, которые действительно хорошо изучены,

превосходит только число изученных макромолекул на основе углерода (органические полимеры). Однако ни один из эластомеров на основе фосфора не является достаточно устойчивым в обычных условиях применения, чтобы его можно было применять как структурный материал. Однако в этом отношении имеются возможности, которые заслуживают дальнейшего изучения. Действительно, соединений фосфора, более подходящих для изучения, чем другие неорганические макромолекулы, гораздо больше, и этот факт показывает, что они, вероятно, имеют большие потенциальные возможности для опытных работ в получении подходящих материалов, чем в случае неорганических полимеров на основе других элементов. Термин «подходящие материалы» относится к веществам, которые либо имеют эластичные свойства при комнатной температуре, либо достаточно эластичны или гибки при желаемых условиях применения. Получение синтетических «горных пород» или регулярных неорганических стекол не совсем обычного состава не решает проблемы неорганических полимеров, на которую в США, СССР и других странах в настоящее время расходуются большие средства.

С точки зрения химика, работающего в области химии полимеров, химия фосфора особенно ценна тем, что она вносит новый вклад в изучение макромолекул. Из работ по соединениям фосфора видно, что тип структурной перестройки, наблюдаемой для органических полиэфиров, является лишь частным случаем общего типа перестройки, в которой все лиганды лабильны. Изучение такой перестройки в соединениях фосфора приводит к все более усложненной реализации факторов, влияющих на термическую и гидролитическую устойчивость полимеров.

Это также указывает на то, что многие из известных в неорганической химии реакций заключаются в интенсивном обмене лигандами. В отличие от органической химии, в которой управление кинетикой реакции часто приводит к преобладанию данного продукта реакции, неорганическая химия обычно включает целый ряд продуктов, находящихся в равновесии друг с другом. Получение единственного продукта реакции происходит только в случае разделения фаз (принцип Ле-Шателье). Причина этого состоит в том, что методы получения высокоустойчивых неорганических соединений все еще не разработаны.

Из различных групп соединений фосфора также лучше всего поддаются изучению те, которые перестраиваются действительно быстро при температуре в несколько сотен градусов или ниже. Синтез необычно устойчивых неорганических эластомеров или гибких полимеров, вероятно, связан с развитием методов создания высокоустойчивых связей, отличных от связей C—C. Эти методы могут оказаться эффективными в химии соединений фосфора.

## В. Промышленное применение

С точки зрения объема производства почти все соединения фосфора, которые нашли промышленное применение, являются фосфатами. Однако фосфаты высокого молекулярного веса имеют только относительно незначительное применение. Калиевая соль Курроля используется в небольшом количестве в производстве колбас. Она реагирует с белками, предотвращая потерю воды, и в то же время улучшает клейкость рубленого мяса, так что оно может быть надлежащим образом запрессовано в колбасную оболочку. В этом процессе применяют обе соли Курроля — с нормальной цепью и с поперечными связями.

Из натриевых фосфатов высокого молекулярного веса наибольший объем в торговле занимает соль Мадрелла,  $\text{NaPO}_3\text{-II}$ . Это вещество, известное также как нерастворимый метафосфат (НМФ), применяется в качестве порошка для полировки. В этой области применения именно  $\text{NaPO}_3\text{-II}$  проявляет мягкое абразивное действие и конкурирует с другими порошками для

полировки, из которых достаточно назвать орто- и пирофосфаты кальция. Стекловидные фосфаты натрия с умеренно длинной цепью (среднее число атомов фосфора в цепи около 60) используются в некоторых второстепенных областях пищевой промышленности, и их применение основано на взаимодействии фосфатов с белками.

Стекловидные фосфаты с короткими цепями имеются в продаже для различных целей, главным образом для удаления и дефлокуляции коллоидов. Таким образом, ежегодно в продажу поступают большие количества стекол из фосфата натрия с молярным отношением  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ , равным примерно 1,2. Однако анион, имеющий среднечисловую длину цепи около 15 атомов фосфора, не может быть надлежащим образом классифицирован как макромолекула. Помимо фосфатов, ряд макромолекул на основе фосфора постоянно производится в количестве нескольких килограммов, но не предвидится, что эти материалы потребуются когда-либо в большом масштабе. Исключение составляет красный фосфор, несколько тысяч тонн которого ежегодно выпускается для применения в спичечном производстве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Alfrey T., Mechanical Behavior of High Polymers, Interscience, New York, 1948, p. 234—237.
2. Atteberry R. W., Salutsky M. L., Lefforge J. W., Lottes H. C., Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, неопубликованные данные.
3. Audrieth L. F., Steinman R., Toy A. D. F., Chem. Revs., **32**, 109 (1943).
4. Bacon R. F., Fanelli R., J. Am. Chem. Soc., **65**, 639 (1943).
5. Beck W. R., J. Am. Ceram. Soc., **32**, 157 (1949).
6. Becke-Goehring M., частное сообщение.
7. Beintema J., Rec. trav. chim., **57**, 155 (1938).
8. Blaser B., Ber. deut. chem. Ges., **64B**, 614 (1931).
9. Born-Dornberger K., Angew. Chem., **67**, 408 (1955).
10. Briggs D. R., J. Biol. Chem., **134**, 261 (1940).
11. Brill R., De Bretteville A. P., Am. Mineralogist, **33**, 750 (1948).
12. Brill R., De Bretteville A. P., Acta Cryst., **8**, 567 (1955).
13. Buerger M. J., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **42**, 113 (1956).
14. Caglioti V., Atti accad. nazl. Lincei, **22**, 146 (1935).
15. Callis C. F., Van Wazer J. R., Arvan P. G., Chem. Revs., **54**, 777 (1954).
16. Corbridge D. E. C., Acta Cryst., **8**, 520 (1955).
17. Corbridge D. E. C., Acta Cryst., **9**, 308 (1956).
18. Damle S. P., Krishnan P. S., Arch. Biochem. Biophys., **49**, 58 (1954).
19. Debye P., J. Appl. Phys., **15**, 338 (1944).
20. de Decker H. C. J., Rec. trav. chim., **60**, 413 (1941).
21. Dewald W., Schmidt H., J. prakt. Chem., **44**, 196 (1955).
22. Dietzel A., Poegel H. J., Naturwiss., **40**, 604 (1953).
23. Dornberger-Schiff K., Liebau F., Thilo E., Acta Cryst., **8**, 752 (1955).
24. Doty P. M., Zimm B. H., Mark H. F., J. Chem. Phys., **12**, 144 (1944); **13**, 159 (1945).
25. Eigen M., Schwarz G., Z. physik. Chem. (Frankfurt), **4**, 380 (1955).
26. Englert W. J., Hummel F. A., J. Soc. Glass. Technol., **39**, 121 (1955); см. также **39**, 113 (1955).
27. Farr T. D., Phosphorus, Properties of the Element and Some of Its Compounds, Tenn. Valley Author., Wilson Dam, Alabama, 1950, Chem. Eng. Rept. No 8.
28. Ficquelmont A. M., C. R., **204**, 689 (1937).
29. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., **64**, 2205 (1942); Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953, p. 12—25, 87—91, 320—321, 339, 347.
- 29a. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry; Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953, Chap. 8, p. 317—398.
30. Fuoss R. M., J. Polymer Sci., **3**, 603 (1948); **4**, 96 (1949).
31. Fuoss R. M., Strauss U. P., Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 836 (1949).
32. Gardner D. M., Fraenkel G. K., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5891 (1954).
33. Gee G., Sci. Progr., **170**, 193 (1955).
- 33a. Gee G., Nature, **191**, 1046 (1961).
34. Goebel M. T., Iler R. K., пат. США 2592273, 1948.



35. Greger H. H., пат. США 2460344, 1949; англ. пат. 597169, 1948; Brick & Clay Record, **117** (2), 63, 68 (1950).
36. Griffith E. J., Spring meeting of the American Chemical Society in Cincinnati, Ohio, April 7, 1955, before the Division of Physical and Inorganic Chemistry, частное сообщение.
37. Groenweghe L. C. D., Payne J. H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6357 (1959).
38. Groenweghe L. C. D., Van Wazer J. R., будет опубликовано.
39. Groenweghe L. C. D., Payne J. H., Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5305 (1960).
40. Helmholtz L., J. Chem. Phys., **4**, 316 (1936).
41. Hill W. L., Faust G. T., Hendricks S. B., J. Am. Chem. Soc., **65**, 794 (1943).
42. Huggins M. L., J. Chem. Phys., **13**, 37 (1945).
43. Huhti A. L., Gartaganis P. A., Can. J. Chem., **34**, 785 (1956).
- 43a. Hultgren R., Gingrich N. S., Warren B. E., J. Chem. Phys., **3**, 351 (1935).
44. Hummel F. A., J. Am. Ceram. Soc., **32**, 320 (1949).
45. Hummel F. A., Kupinski T. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5318 (1950).
46. Iler R. K., J. Phys. Chem., **56**, 1086 (1952).
47. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Macromolecules, Subcommittee on Nomenclature, J. Polymer Sci., **8**, 257 (1952).
48. Jacobs R. B., J. Chem. Phys., **5**, 945 (1937).
49. Jameson R. F., J. Chem. Soc., **1959**, 752.
50. Katchman B., Van Wazer J. R., Biochim. et Biophys. Acta, **14**, 445, 1954, а также неопубликованные данные.
51. Kichline T. P., Watson L. R., Stahlheber N. E., Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, частное сообщение.
52. Kleber W., Winkhaus B., Fortschr. Mineral., **28**, 175 (1949).
53. Крафт М. Я., Парини В. П., ДАН СССР, **77**, 57 (1951).
54. Krebs H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **266**, 175 (1951).
55. Krebs H., Weitz H., Worms K. H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **280**, 119 (1955).
56. Lamm O., Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., **17A** (25) (1944); **18A** (8) (1944).
57. Lamm O., Malmgren H., Z. anorg. Chem., **242**, 103 (1940); **252**, 256 (1944).
58. Lamm O., Malmgren H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **245**, 103 (1940).
59. Langguth R. P., Lyons J. W., Siebenthal C. D., неопубликованные данные.
60. Levi G. R., Curti R., Gazz. chim. ital., **68**, 376 (1938).
61. Levi G. R., Agussi A., Sanniccolo R., Gazz. chim. ital., **68**, 179 (1938).
62. Levi M., Gilbert L. F., J. Chem. Soc., **1927**, 2117.
63. McCullough J. F., Van Wazer J. R., Griffith E. J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4528 (1956).
64. MacGillavry C. H., de Decker H. C. J., Nijland L. M., Nature, **164**, 448 (1949).
65. Malmgren H., Acta Chem. Scand., **2**, 147 (1948); **6**, 1 (1952).
66. Malmgren H., Acta Chem. Scand., **3**, 1331 (1949).
67. Malmgren H., Lamm O., Z. anorg. u. allgem. Chem., **252**, 256 (1944).
68. Melville H. W., Gray S. C., Trans. Faraday Soc., **32**, 271, 1026 (1935).
69. Meyer K., Go Y., Helv. Chim. Acta, **17**, 1081 (1934).
70. Meyer K. H., Lotman W., Pankow G. W., Helv. Chim. Acta, **19**, 930 (1936).
71. Morey G. W., в книге Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk R. E., Othmer D. F., Eds.), Vol. 12, Interscience, New York, 1954, p. 285—303.
72. Mori H., Ito T., Acta Cryst., **3**, 1 (1950).
73. Neu R., Z. anal. Chem., **131**, 102 (1950); Fette u. Seifen, **53**, 148 (1951); **54**, 682 (1952); **55**, 17 (1953); **56**, 298 (1954).
74. Ohashi S., Kanazawa University, Japan, частное сообщение.
- 74a. Паддок Н. Л., Сирл Г. Т., в сборнике «Неорганические полимеры», Издательство, Москва, 1961, стр. 180.
75. Ван Везер Дж., Фосфор и его соединения, т. I, Издательство, Москва, 1962.
76. Parks J. R., Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4890 (1957).
77. Pascal P., Bull. soc. chim. France, **35**, 1119 (1924).
78. Patat F., Frömling K., Monatsh. Chem., **86**, 718 (1955).
79. Patat F., Kollinsky F., Makromol. Chem., **6**, 292 (1951).
80. Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **35**, 495 (1949).
81. Pauling L., Simonetta M., J. Chem. Phys., **20**, 29 (1952).
82. Perlmann G., J. Biol. Chem., **137**, 707 (1941).
83. Perlmann G., Hermann H., Biochem. J., **32**, 926 (1938).
84. Pernert J. C., пат. США 2577207, 1951; Oldbury Electrochemical Co., англ. пат. 667893, 1952.
85. Pfanstiel R., Iler R. K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6062 (1952).
86. Pfanstiel R., Iler R. K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6059 (1952).
87. Pleith K., Wurstner C., Z. anorg. u. allgem. Chem., **267**, 49 (1951).

88. Powell R. E., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., **65**, 648 (1943).  
89. Prins J. A., Schenk J., Plastica, **6**, 216 (1953).  
89a. Pustinger J. V., Cave W. T., Nielsen M. L., Spectrochim. Acta, **1959**, 909.  
90. Samuelson O., Svensk. Kem. Tidskr., **56**, 343 (1944); **61**, 76 (1949).  
91. Schenck R., Römer G., Ber. deut. chem. Ges., **57B**, 1343 (1924).  
92. Schindewolf U., Z. physik. Chem. (Frankfurt) [N. F.] **1**, 9 (1954).  
93. Schindewolf U., Naturwiss., **16**, 435 (1953).  
94. Schmitz-Dumont O., Z. Elektrochem., **45**, 651 (1939).  
95. Schofield R. K., Trans. Faraday Soc., **31**, 390 (1955).  
96. Schulze G. E. R., Z. physik. Chem., **B24**, 215 (1934).  
97. Schwarzm ann E., Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6009 (1960).  
98. Schwarzm ann E., Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 365 (1961).  
98a. Shaw R. A., Ind. Chemist, **37**, 529 (1961).  
99. Specker H., Angew. Chem., **65**, 299 (1953).  
100. Specker H., Koll.-Z., **125**, 106 (1953); Z. anorg. Chem., **261**, 116 (1950).  
101. Stock M. A., Van Wazer J. R., Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, неопубликованные данные.  
102. Stokes H. N., Am. Chem. J., **19**, 782 (1897).  
103. Strauss U. P., Smith E. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6186 (1953).  
104. Strauss U. P., Treitler T. R., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1473 (1955).  
105. Strauss U. P., Smith E. H., Wineman P. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3935 (1953).  
106. Strauss U. P., Woodside D., Wineman P., J. Phys. Chem., **61**, 1353 (1957).  
107. Strunz H., Z. Krist., **103**, 228 (1941).  
108. Therayama H., Wall F. T., J. Polymer Sci., **16**, 357 (1955).  
109. Thilo E., Chem. Tech. (Berlin), **4**, 343 (1952).  
110. Thilo E., Kolditz L., Z. anorg. u. allgem. Chem., **278**, 122 (1955).  
111. Thilo E., Plaetschke I., Z. anorg. Chem., **260**, 297 (1949).  
112. Thilo E., Schulz G., Wichmann E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **272**, 182 (1953).  
113. Thomas C. D., Gingrich N. S., J. Chem. Phys., **6**, 659 (1938).  
114. Тобольский А., Свойства и структура полимеров, Изд-во «Химия», Москва, 1964.  
115. Topley B., Quart. Revs. (London), **3**, 345 (1949).  
116. Treloar L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity, Oxford Univ. Press, London and New York, 1949.  
117. Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **72**, 644 (1950).  
118. Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **72**, 647 (1950).  
119. Van Wazer J. R., J. Am. Chem. Soc., **72**, 906 (1950).  
120. Van Wazer J. R., Campanella D., J. Am. Chem. Soc., **72**, 655 (1950).  
121. Van Wazer J. R., Karl-Kroupa E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1772 (1956).  
122. Van Wazer J. R., Schwarzm ann E., неопубликованные данные.  
123. Van Wazer J. R., Goldstein M., Farber E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4977 (1952).  
124. Van Wazer J. R., Goldstein M., Farber E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1563 (1953).  
125. Van Wazer J. R., Groenweghe L. C. D., Matula D., J. Am. Chem. Soc. (в печати).  
126. Wall F. T., Doremus R. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 868 (1954).  
127. Westmann A. E. R., Modern Aspects of the Vitreous State (Mackenzie J. D., Ed.), Butterworths, London, 1960, p. 63—91.  
128. Wiame J. M., J. Am. Chem. Soc., **69**, 3146 (1947).  
129. Winkhaus B., Die kristallchemischen Beziehungen zwischen Aluminumorthophosphat  $\text{AlPO}_4$  und Silicumdioxyd  $\text{SiO}_2$ , диссертация, Bonn, 1951.

# Полимеры серы

*М. Ш м и т*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Явно выраженная тенденция серы к образованию S — S-одинарных связей ведет к целому ряду различных цепных соединений. По своим свойствам и строению они довольно тесно связаны с самой элементарной серой — простейшим веществом со связями сера — сера.

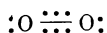
Несмотря на то что некоторые из этих соединений известны уже давно, их строение было предметом значительного спора, причем одни исследователи предпочитали неразветвленную цепную структуру, другие — разветвленную структуру, а некоторые авторы приписывали им даже циклическое строение. В настоящее время экспериментально и теоретически доказано, что подобные разветвленные структуры не могут существовать, и, следовательно, все полимеры, содержащие связи S — S, следует рассматривать как производные цепных сульфанов (полисульфидов водорода).

В настоящем обзоре рассматриваются следующие вопросы: 1. Основные современные проблемы синтеза, строения и реакций полимерных соединений со связями сера — сера. 2. Обобщение и примеры наиболее важных классов этих соединений. 3. Рассмотрение всего фактического материала с точки зрения механизмов реакций серусодержащих цепей.

Обзор ограничен теми классами серусодержащих соединений, в которых по крайней мере один из атомов серы является двухвалентным. Сюда относятся элементарная сера, сульфаны, алкилсульфаны, галогенсульфаны, моно- и дисульфоновые кислоты, соединения типа тиокола и некоторые новые полимеры на основе тиокислот.

## II. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ СЕРА

Кислород при нормальных условиях образует только двухатомную молекулу O<sub>2</sub> с двумя трехэлектронными связями:



В отличие от него его гомолог сера представляет собой классический пример элемента, существующего в виде широкого разнообразия полимерных модификаций. Большая часть этих аллотропических форм имеет ограниченную термодинамическую стабильность и может быть получена лишь методами, требующими тщательного внимания к деталям. Именно этим обстоятельством объясняется отсутствие исчерпывающих сведений по их структуре и свойствам, что и явилось главной причиной появления противоречивых сообщений в литературе.

Другой причиной некоторого различия в результатах исследования главным образом физических свойств расплавленной серы, например вязкости, является, видимо, чрезвычайно большая трудность получения элемента в очень чистом состоянии. Обычно сера содержит различные количества при-

месей [76], оказывающих значительное влияние на ее свойства. Большинство последних исследований физических свойств проведено с серой, очищенной по методу Бэкона и Фанелли [4], сущность которого заключается в следующем. Расплавленная сера в течение 120 час нагревается с окисью магния. Образующаяся черная грязь периодически отфильтровывается. Оставшаяся сера дегазируется в вакууме. В более совершенном методе Вартенберга [165] сера нагревается до 400°. В этих условиях кварцевый палец, нагретый до красного каления, разрушает в течение одного-двух дней органические соединения (выделяется  $\text{CS}_2$ ), причем содержание углерода уменьшается от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-6}$  % и меньше. Мейер и Шумахер [103] рекомендуют очищенную серу кипятить с обратным холодильником в атмосфере азота в течение длительного времени с последующей повторной высоковакуумной перегонкой. Последний и, очевидно, наиболее эффективный метод очистки серы предложен Мэрфи и сотрудниками [105]. Продажную катаную серу, содержащую нелетучее вещество 76, Fe 11, C 140, Te < 1, Se < 1 и As < 0,5 (частей на миллион), очищают до продукта чистотой 99,999 мол. % с примесями (частей на миллион): нелетучие вещества 3, Fe 1, C 2 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2. Большинство примесей удаляется окислением смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  —  $\text{HNO}_3$  при 150°. Нелетучие примеси удаляются перегонкой, а остатки серной кислоты — специальной экстракцией водой. На этих наиболее очищенных образцах серы определены лишь теплоемкость в интервале температур 25–450°, теплота и температура перехода ромбической формы в моноклинную, теплота и температура плавления [170]. Точка плавления составляет 115,2°, что на 0,7° выше обычно принимаемого значения 114,5°. Это соответствует 0,1% мольных долей примесей в ранее исследованных образцах [170].

## А. Кристаллические формы серы

### 1. Хорошо известные модификации

а. *Ромбическая сера  $S_\alpha$* . Наиболее важной разновидностью серы является ромбическая форма  $S_\alpha$ . Она состоит из молекул  $\text{S}_8$  в виде колеблющихся восьмичленных колец. Средняя длина связи S — S равна 2,037 Å, среднее значение угла S — S — S составляет 107°48' и средняя величина двугранного угла — 99°16' [1, 164]. Кольца стягиваются одно с другим силами Лондона [109]. Размеры элементарной ячейки:  $a = 10,44$ ,  $b = 12,85$  и  $c = 24,37$  Å, причем каждая элементарная ячейка содержит 16  $\text{S}_8$ -молекул, или 128 атомов.

Ромбическая сера  $S_\alpha$  является единственной устойчивой формой при комнатной температуре, поэтому она всегда образуется из всех других форм при их стоянии. Продажная катаная сера и серный цвет дают одинаковые эффекты Холла, что подтверждает идентичность их кристаллических структур  $S_\alpha$  [21].

Осажденная сера описывается в литературе как аморфная модификация. Однако порошковые рентгенограммы свежесозданной серы указывают на наличие структуры  $S_\alpha$ . Хорошие порошковые диаграммы, полученные без распыления дифракционных образцов, указывают, что размеры кристаллитов в осажденной сере лежат в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  см в случае идеальных порошковых образцов [21].

б. *Моноклинная сера  $S_\beta$* .  $S_\beta$  образует моноклинные призматические кристаллы. Ее кристаллическая форма может быть различной и зависит, кроме всего прочего, от скорости охлаждения расплава и вида растворителя. Как и  $S_\alpha$ , моноклинная сера состоит из молекул  $\text{S}_8$  в виде колеблющихся восьмичленных колец, связанных одно с другим силами Лондона. Она образуется при превращении более неустойчивых модификаций расплавленной

серы, растворов серы в  $S_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , диэтиловом эфире, этиловом спирте, бензоле, сероуглероде и т. д., а также конденсацией парообразной серы. Медленное охлаждение горячего раствора серы в органическом растворителе дает длинные иглы  $S_\beta$  [174].

Данные по рентгеновским исследованиям этой модификации серы отсутствуют. Грот [78] сообщил характеристики ее симметрии. Все попытки получить рентгенограммы порошка  $S_\beta$  окончились безрезультатно. Даже при очень быстрой замене образцов получающиеся картины ясно указывали на тип  $S_\alpha$ . Вероятно, иглообразные кристаллы  $S_\beta$ , образованные при охлаждении расплавленной серы и содержащие кристаллический тип  $S_\beta$ , переходят в тип  $S_\alpha$  в процессе распыления порошка в пределах короткого интервала времени.

Имеется ряд исследований энантиотропного перехода  $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$  между требуемой точкой перехода  $96,5^\circ$  и точкой плавления [22, 23, 26]. Наиболее важным экспериментом является изучение серосодержащих целлулоидных пленок, которые получают из быстро высыхающей пасты на основе тонкоизмельченного серного порошка и целлулоида в ацетоне. Внедренные в целлулоид частицы серы дают ясную порошкообразную структуру  $S_\alpha$  во всем интервале температур от  $80$  до  $114^\circ$ . Это доказывает, что  $S_\alpha$  не переходит в  $S_\beta$  в твердом состоянии даже при выдерживании в течение нескольких часов при температуре немного ниже точки плавления [21].

в. *Перламутроподобная сера  $S_\gamma$* . Моноклинные призматические кристаллы  $S_\gamma$  образуются при медленном охлаждении расплавленной серы, нагретой выше  $150^\circ$ , или охлаждении горячих растворов серы в спиртах, углеводородах, нафталине, бензоле, сероуглероде, толуоле и т. д. В качестве нового метода получения  $S_\gamma$  Иосида [174] предложил синтез  $S_\gamma$  путем прибавления ацетона, спирта, эфира, петролейного эфира, четыреххлористого углерода, хлороформа и т. д. к раствору серы в сероуглероде.

Аналогично  $S_\alpha$  и  $S_\beta$ ,  $S_\gamma$  состоит из  $S_8$ -колец. Переход  $S_\gamma$  в  $S_\beta$  ускоряется при нагревании до  $75^\circ$ . Выше  $95^\circ$  этот переход настолько быстро протекает, что невозможно определить точку плавления  $S_\gamma$ . Переход в  $S_\alpha$  катализируется непосредственным контактом с кристаллами  $S_\alpha$ . Интересно, что  $S_\gamma$  иногда сохраняет свою внешнюю форму после перехода в  $S_\beta$  или  $S_\alpha$ .

Интересные исследования по переходам  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций серы выполнили Хартшорн и сотрудники [82].

## 2. Другие твердые модификации серы

Кроме  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$  и  $S_\gamma$ , в литературе описан целый ряд других твердых форм серы. Вообще они термодинамически неустойчивы, что, вероятно, является главной причиной отсутствия их характеристик. Наиболее важными из этих форм являются [35]:  $S_\rho$  ромбоэдрическая [31],  $S_\omega$  гексагональная [22],  $S_\theta$  тетрагональная [90],  $S_\delta$  моноклинная [90],  $S_\eta$  моноклинная [90],  $S_\xi$  моноклинная [90],  $S$  триклинная [70].

а. *Ромбоэдрическая сера  $S_\rho$* . Существование этой формы, полученной при подкислении тиосульфатных растворов и экстрагировании хлороформом или толуолом, представляется вполне доказанным [2, 69, 71]. Оранжево-желтые кристаллы (гексагональные призмы, ограниченные ромбоэдрами) довольно неустойчивы и образуют поверхностный слой нерастворимой серы уже после нескольких минут контакта с воздухом. Однако достаточно удовлетворительные рентгенограммы этих кристаллов все же получены. Элементарная ячейка содержит 18 атомов, и рассчитанная плотность  $2,17 \text{ г/см}^3$  хорошо согласуется с экспериментально обнаруженной ( $2,135 \text{ г/см}^3$ ). Рентгеноструктурные исследования указывают на присутствие складчатых шестичленных колец [147].

б. *Гексагональная сера*  $S_{\omega}$ . Гидролиз  $S_2Cl_2$  дает клейкую пластическую массу, известную как белая сера. Формально ее рассматривали как аморфную, однако порошковая рентгенограмма вещества показывает кристаллическую структуру, совершенно отличную от структуры  $S_{\alpha}$  [22]. Подобная структура обнаружена в не растворимой в сероуглероде части охлажденной жидкой серы, сконденсированных парах серы и естественно скоагулированном осадке коллоидной серы, осторожно полученном при  $0^{\circ}$  по реакции



Несмотря на то что  $S_{\omega}$  остается структурно неизменной даже в течение 12 месяцев после ее получения, все же она переходит в стабильную  $S_{\alpha}$ -форму при всех температурах, причем повышение температуры ускоряет этот переход [25, 26].

$S_{\omega}$  всегда получается в виде мельчайших кристаллов, пригодных только для рентгеновского порошкового метода структурного анализа. На порошковой рентгенограмме вполне можно идентифицировать все 17 колец. Хорошее совпадение получено для гексагональной структуры с  $c/a = 1,11$ ,  $a = 8,24 \text{ \AA}$  и  $c = 9,15 \text{ \AA}$ .

в.  $S_{\theta}$ ,  $S_{\delta}$ ,  $S_{\eta}$ ,  $S_{\xi}$  и  $S_{\text{триклин}}$ . В процессе концентрирования растворов серы в сероуглероде в присутствии пиридина с последующим медленным испарением растворителя Коринт [90] выделил четыре различные кристаллические формы от  $S_{\theta}$  до  $S_{\xi}$ . Фридель [70] считает, что сублимированная сера обладает триклинной кристаллической формой.

Возможно, что некоторые из этих форм являются только особыми кристаллическими формами уже известных модификаций. Для окончательного решения этих вопросов необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

## Б. Расплавленная сера

В последнее время особенно интенсивно исследуются те формы серы, которые образуются в расплавленной сере, в охлажденном расплаве и в парах серы.

Нагревание моноклинной серы  $S_{\beta}$  дает при  $119,25^{\circ}$  желтую жидкость, вязкость которой меньше вязкости воды. Несмотря на то что структура жидкой серы при различных температурах полностью еще не изучена, все исследователи согласны с тем, что расплав содержит молекулы  $S_8$  непосредственно выше точки плавления и с ростом температуры образуются молекулы, содержащие значительно больше атомов серы.

Если некоторое время удерживать температуру немного выше «идеальной точки плавления»  $119,25^{\circ}$ , то точка кристаллизации падает до  $114,5^{\circ}$  — «естественной точки плавления» серы (точное значение в разделе II, А). Это было впервые обнаружено Гернепом [75], позднее исследовано уже количественно Смитом и Холмсом [152] и Бекманом и сотрудниками [11]. Понижение точки плавления объясняется, как полагают, образованием немного выше точки плавления одной или нескольких новых молекулярных форм, которые, как всякие примеси, понижают точку плавления. В настоящее время о составе этих молекулярных форм в литературе нет единого мнения. Обычно для них предполагается молекулярный вес между  $S_4$  и  $S_6$ . При охлаждении расплавов серы выделена модификация, менее растворимая в сероуглероде, чем  $S_{\alpha}$ . При стоянии она переходит в  $S_{\mu}$ . Атен [3] обозначил ее как  $S_{\pi}$ .

### 1. Открытые серные цепи

Несмотря на большое число исследований,  $S_{\pi}$  была еще плохо охарактеризована, пока не были опубликованы интересные исследования Шенка и Тюмлера [114], которые получили  $S_{\pi}$  в виде интенсивно желтых растворов

экстракцией сероуглеродом свежеприготовленной пластической серы. Кроме  $S_\pi$ , эти растворы содержат обычную форму  $S_\lambda$  ( $S_\lambda = \text{кольца } S_8$ ), большая часть которой может быть отделена от раствора в виде  $S_\alpha$  охлаждением до  $-78^\circ$ .

Криоскопические измерения в сероуглероде показали, что  $S_\pi$  имеет тот же молекулярный вес, что и  $S_\lambda$  ( $S_8$ ). Шенк обнаружил молекулы  $S_8$  в расплавленной сере  $S_\pi$  около  $130^\circ$ , причем в значительном количестве. Равновесие



соответствует, таким образом, равновесию



График зависимости логарифма константы равновесия  $K = [S_\pi/S_\lambda]$  от  $1/T$  дает прямую линию вплоть до  $150^\circ$ . Отклонения от прямолинейности при более высоких температурах показывают сдвиг равновесия за счет появления  $S_\lambda$  вследствие полимеризации  $S_\pi$ .

Согласно этим исследованиям и в отличие от более ранних объяснений аномалия точки плавления серы — понижение «идеальной точки плавления»  $119,25^\circ$  до «естественной точки плавления»  $114,5^\circ$  — вызывается не присутствием высокомолекулярной  $S_\mu$  в  $S_\lambda$ , а установлением равновесия  $S_{8 \text{ кольцо}} \rightleftharpoons S_{8 \text{ цепь}}$ . В точке плавления сера содержит около 5,5%  $S_\pi$  ( $S_8$ -цепей). Теплота реакции  $S_{8 \text{ кольцо}} \rightleftharpoons S_{8 \text{ цепь}}$  в расплаве составляет около 7 ккал/моль.

$S_\pi$  не является бирадикалом с неспаренными электронами на концах цепи, так как расплавленная сера парамагнитна лишь выше  $200^\circ$  [72], тогда как согласно Шенку уже при  $150^\circ$  расплав содержит около 10%  $S_\pi$ . При более высоких температурах  $S_\pi$  начинает полимеризоваться, причем образующиеся высокополимеры растворимы в расплаве вплоть до  $159^\circ$ . При этой температуре  $S_{\text{полимер}}$ , растворимая в  $S_\lambda$ , переходит в  $S_\lambda$ , растворимую в  $S_{\text{полимер}}$  [85], так как растворимость  $S_\lambda$  превышает растворимость полимера.

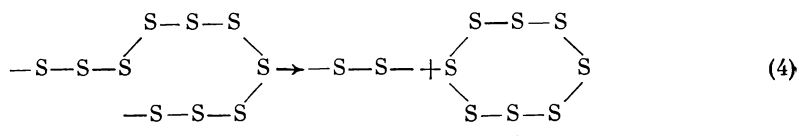
## 2. Расплавленная сера при температуре выше $159^\circ$

Около  $159^\circ$  жидкая сера резко изменяется, превращаясь в очень вязкую коричневую массу. Прибавление небольшого количества галогена (около 1%) значительно уменьшает рост вязкости. С другой стороны, некоторые трехвалентные элементы (например, Р) стабилизируют вязкую модификацию, а поэтому систему легко можно переохладить до комнатной температуры. Механизм этого процесса, вероятно, сходен с вулканизацией каучука [109] — цепи поперечно сшиваются. Образующаяся в результате этого процесса каучукоподобная масса сохраняется без изменения высокоэластичного состояния при комнатной температуре в течение многих недель. Дас и Дас Гупта [24] опубликовали результаты рентгенографического исследования жидкой и переохлажденной жидкой серы.

а. *Аномальная вязкость.* Необычно высокое увеличение вязкости в 2000 раз в пределах  $25^\circ$ , сопровождаемое известным изменением цвета от желтого к темно-красному, вызывается, несомненно, полимеризационными процессами. Полимерная сера может быть получена из  $S_8$  различными путями — нагреванием серы до температур выше  $160^\circ$  или облучением ее растворов. Взаимные переходы  $S_{\text{полимер}}$ ,  $S_8$ , нестабильной  $S_6$  и еще более неустойчивой  $S_2$  происходят с очень большой скоростью.

Согласно Ги [73], для объяснения этих экспериментальных фактов удобно рассматривать полимер в качестве основного материала, из которого образуются другие формы. Полимер в основном представляет собой очень

длинную цепь из атомов серы, которая при отсутствии посторонних атомов оканчивается свободными радикалами. Образование  $S_8$  протекает путем последовательного отщепления колец от концов цепи:



Взаимную связь между  $S_8$  и полимером можно рассматривать как обратимую реакцию мономер — полимер с  $S_8$  в качестве мономера:



Полная теплота реакции близка к нулю, так как при этой реакции вместо одной связи  $S - S$  образуется такая же другая  $S - S$ -связь.

Физические свойства жидкой серы, особенно ее вязкость, не зависят от времени в пределах нормальной продолжительности эксперимента, а поэтому жидкость представляет собой равновесную смесь. Следовательно, устойчивость полимера относительно  $S_8$  возрастает с температурой. При облучении растворов  $S_8$  при комнатной температуре осаждается нерастворимый полимер.

Ги [73] провел теоретическое исследование молекулярного состава жидкой серы. Путем обобщения очень разбросанных и зачастую качественных данных он дал исчерпывающее полуколичественное описание равновесия жидкой серы. В соответствии с этим теоретическим анализом необычайно подвижное равновесие кольцо — полимер [уравнение (4)] заставляет предполагать теплоту полимеризации приблизительно 4 ккал/моль для  $S_8$  и наличие критической температуры полимеризации, ниже которой концентрация полимера становится ничтожно малой.

Изменения вязкости в расплавленной сере объясняются следующим образом: начиная от точки плавления вследствие отсутствия полимера вязкость падает с ростом температуры. При критической температуре полимеризации начинает появляться полимер, и так как его концентрация и длина цепи увеличиваются с температурой, следует ожидать крутого подъема вязкости расплава. При более высоких температурах увеличение концентрации полимера компенсируется уменьшением вязкости и длины полимерной цепи. Этим объясняется наличие максимума вязкости.

Для количественной обработки этих положений наиболее важным параметром является теплота разрыва полимерных цепей. В качестве приближительного значения Ги использовал  $\Delta H = 35$  ккал/моль.

Результаты изучения вязкости показывают, что средняя длина цепи полимерной серы проходит через максимум (около  $10^6$  атомов на цепь) при температуре около  $170^\circ$ .

б. *Свободнорадикальная природа полимера.* Измерение магнитной восприимчивости методом Ги показало диамагнетизм во всей области жидкой серы, а поэтому для концентрации свободных радикалов около  $400^\circ$  можно взять верхний предел 0,012 моль/л [33а]. Исследование более чувствительным методом парамагнитного резонанса дает, однако, абсолютное значение концентрации свободных радикалов  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и показывает, что значение увеличивается в 100—200 раз в интервале температур между  $190$  и  $375^\circ$  [72]. Эти экспериментальные данные подтверждают свободнорадикальную природу полимера и согласуются по порядку величины с результатами, полученными Ги.

в. *Большие кольца.* Браун и Мёллер [18], Фехер и Хелвиг [45] и Вест [170] измерили недавно удельную теплоемкость серы. Эти данные представля-



ют большую ценность, потому что в дополнение к факторам, определяющим удельную теплоемкость нормальной жидкости, появляются вклады в теплоемкость от полимеризационных процессов. Результаты исследования указывают на существование в расплаве при  $150\text{--}160^\circ$  больших колец из атомов серы, хотя они имеют второстепенное значение [37]. Полагают, что большие кольца могут, хотя и временно, возникать путем перехода в них около 1%  $S_8$  [73].

Тобольский и Эйзенберг [160] недавно дали теоретическую трактовку равновесной полимеризации серы способом Ги. Они представили простую обобщенную теорию, описывающую равновесие кольцо — цепь во всей области жидкой серы. Средняя степень полимеризации при любой температуре в этой области может быть определена по одной формуле. Приводятся также рассчитанные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для реакции в начальный момент и в период ее развития.

### 3. Пластическая сера

При вливании тонкой струей в холодную воду темноокрашенная расплавленная сера превращается в пластичные нити, которые могут растягиваться подобно каучуку. Нити вскоре затвердевают в хрупкое твердое вещество, которое долгое время считали аморфной серой. В действительности пластическая сера не представляет собой модификации  $S_\gamma$ , как долгое время считали, а содержит растворимую в сероуглероде фракцию, количество которой зависит в основном от температуры нагревания перед вливанием в воду, являющуюся  $S_\lambda$  (в расплаве), и нерастворимую фракцию  $S_\mu$ , которая соответствует равновесной части линейного полимера в расплаве.

Дас и сотрудники [22] установили, что свежеприготовленная пластическая сера действительно является аморфной, так как она дает при рентгенографическом исследовании единственную связь с брэгговским расстоянием  $3,5 \text{ \AA}$ , тогда как затвердевшее вещество — кристаллическое и ведет себя подобно замороженной жидкой сере. Мейер и Го [102] показали, что пластическая сера может вытягиваться в волокна со значительной прочностью на разрыв. Рентгенографическими исследованиями этих волокон установлено, что элементарная ячейка состоит из 112 атомов с повторяющимся расстоянием вдоль оси волокна  $9,26 \text{ \AA}$ .

Структура волокнистой серы и ее отношение к кольцевым формам рассмотрены Полингом [107], который отметил, что для структуры волокна и относительной стабильности различных колец можно найти общее объяснение, если предположить, что серные цепи стремятся к образованию неплоскостных колеблющихся конфигураций с диэдрическим углом около  $100^\circ$ . Если предположить для угла связи  $S-S-S$  величину  $105^\circ$ , то диэдрический угол в симметричном кольце  $S_8$  должен быть  $102^\circ 6'$ ; в кольце  $S_6$  —  $69^\circ 34'$ ; в  $S_{10}$ - и  $S_{12}$ -кольцах —  $118^\circ 59'$  и  $129^\circ 41'$  соответственно. Исходя из этого наиболее устойчивым должно быть кольцо  $S_8$ , а дальше устойчивость уменьшается в ряду  $S_{10}$ ,  $S_6$  и  $S_{12}$ . На этом основании Полинг предположил, что в волокнистой сере повторяющейся единицей является дважды закрученная спираль из 7 атомов серы. При угле связи  $106^\circ$ , диэдрическом угле  $76^\circ$  и длине связи  $2,08 \text{ \AA}$  получается хорошее совпадение с экспериментально полученным повторяющимся расстоянием  $9,26 \text{ \AA}$  и необычно большим числом атомов в элементарной ячейке ( $112 = 7 \times 16$ ).

При стоянии в течение сравнительно короткого времени пластическая сера затвердевает в кристаллическое вещество, однако Шпеккеру [153] удалось стабилизировать форму на некоторое время путем добавления небольшого количества фосфора или  $P_2S_5$ . Эти опыты представляют большой интерес с точки зрения технического применения серы в качестве возможного пластика.

## В. Парообразная сера

### 1. Газовая фаза

Прейнер и Шуш [108] опубликовали исчерпывающие данные по определению плотности паров серы в интервале температур 300—850°. У нижнего предела этого температурного интервала плотность насыщенных паров серы приближается к рассчитанной плотности для  $S_8$ . При повышении температуры или понижении давления степень полимеризации приближается к  $S_2$ . Для объяснения этого обстоятельства необходимо предположить существование по крайней мере еще одного компонента, кроме  $S_8$  и  $S_2$ , а именно  $S_6$ . Рассматривая эту паровую фазу как тройную систему, авторы рассчитали константы равновесия и теплоты реакций образования  $S_6$  и  $S_2$  из  $S_8$ .

Браун и Петер [19] выразили сомнение в достоверности этих ранних работ и провели тщательное определение плотности паров серы. В результате они сделали заключение, что должно быть по крайней мере четыре компонента в паровой фазе:  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$  и  $S_8$ . Исходя из этого, они рассчитали константы равновесия и теплоты реакций.

Трудно оценить надежность этих расчетов, так как в каждом случае предполагается поведение идеального газа, а поправки удельных теплоемкостей либо игнорируются, либо вводятся совершенно эмпирически.  $S_2$  представляет собой единственный компонент, поведение которого можно исследовать в чистом состоянии. Это легко достигается при высоких температурах. В других условиях пар всегда является смесью.

Состав паров серы при различных температурах установлен косвенным путем на основании измерений давления пара и плотности, а поэтому, вероятно, не удастся описать сложные системы подробно. Это доказано теми фактами, что при исследовании системы  $S$ ,  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$  и  $S_8$  не были предсказаны модификации  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_7$  и  $S_9$ , однако позже они были обнаружены в парах масс-спектрометрическим путем [17].

### 2. Охлажденная парообразная сера

В 1925 г. Штаудингер [157] сделал попытку получить темноокрашенные конденсаты паров  $S_2$  по аналогии с  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  и  $Br_2$ , однако это не удалось. Значительно позже, в 1953 г., Райс [110] сообщил о конденсатах, различных по цвету, из желтого исходного вещества. Они образовывались при быстром охлаждении паров серы при низком давлении с помощью жидкого воздуха. Опыты Райса повторили другие исследователи [68, 112] и получили при этом зеленую, пурпурную, фиолетовую и черную серу. Эти окрашенные серные конденсаты содержат замороженные виды высокотемпературного пара и не находятся в термодинамическом равновесии. Ниже — 100° они еще существуют, а при более высоких температурах легко переходят в пластическую серу и затем в  $S_8$ .

Наиболее исчерпывающих результатов недавно добились Мейер и Шумахер [103]. Они при низких температурах получили осадки окрашенной серы, состоящей из молекул  $S_2$ , и измерили ИК-, УФ- и ЭПР-спектры осадков, а также электрическое сопротивление и некоторые другие свойства. С помощью ИК-спектроскопии можно провести количественное определение температурного интервала устойчивости и скорости превращения осадков.

Таким образом, впервые с помощью спектроскопии было доказано существование  $S_2$  в этих твердых осадках. Цвет осадков вполне объясняется селективным рассеиванием на группах приблизительно одинаковых размеров, содержащих цепи различной длины, образованные низкотемпературными конденсатами  $S_2$ .

Сама молекула  $S_2$ , которая обладает тем же самым основным состоянием, что и  $O_2$ , т. е. двухатомная с двумя наполовину заполненными  $3p_\pi$ -орбиталями с параллельными спинами, имеет зеленый цвет.

### III. СУЛЬФАНЫ (ПОЛИСУЛЬФИДЫ ВОДОРОДА) И ИХ СОЛИ

Хорошо известно, что как элементарная сера, так и ее соединения образуют длинноцепочечные молекулы. Все эти вещества можно рассматривать как производные полисульфидов водорода. По аналогии с алканами, силанами и т. п. для полисульфидов водорода Фехер и Лауэ [49] предложили название «сульфаны», а остальные длинноцепочечные соединения серы рассматривают как замещенные сульфаны.

#### А. Свободные сульфаны

Сульфаны представляют собой кислоты соответствующих полисульфидов металлов (раздел III, Б). Известный еще с XVIII века, этот класс соединений не привлекал внимания исследователей. Это объясняется главным образом, вероятно, чрезвычайной неустойчивостью сульфанов и трудностью получения их в чистом состоянии. Фехер и его сотрудники провели основные работы в этой области, которые представляют собой выдающийся пример современной препаративной неорганической химии.

#### 1. Методы получения сульфанов

а. *Из водных растворов полисульфидов.* Еще в 1777 г. Шееле заметил, что прибавление избытка кислоты к раствору серы в щелочи дает масло (сырой полисульфид водорода). В 1798 г. Бертелло при сплавлении поташа с серой, растворении плава с образовавшимся полисульфидом в воде и медленном его прибавлении к разбавленному раствору соляной кислоты установил важность порядка прибавления реагентов: необходимо прибавлять полисульфид в кислоту, а не наоборот. В 1832 г. Тенар получал масла различной вязкости в зависимости от содержания серы и наблюдал, что полисульфиды щелочных металлов разрушают полисульфиды водорода. Именно этим и объясняется необходимость строгого соблюдения порядка прибавления. Однако ни один из этих исследователей не выделил ни одного определенного вещества. Это не удалось осуществить и Сабатье в его работе 1885 г.

Блох и Хён [14] впервые выделили достаточно чистые сульфаны. Они получили различные полисульфиды натрия сплавлением сырого  $Na_2S \cdot 9H_2O$  с различными количествами серы. Водный раствор полисульфида вливали в разбавленную соляную кислоту при перемешивании и температуре  $-10^\circ$  (реакция экзотермическая). Выделившееся сырое масло высушивали хлористым кальцием, который предварительно обрабатывали газообразным хлористым водородом. Стеклянную посуду, в которой проводили операции, также обрабатывали газообразным  $HCl$  из-за явно выраженной чувствительности сульфанов к щелочам. Сырой полисульфид водорода представляет собой желтое масло, обладающее вязкостью, подобной вязкости концентрированной серной кислоты, и запахом, напоминающим запах монохлорида серы или камфоры.

Разложение полисульфидов водорода катализируется щелочами, даже входящими в состав стекла, причем образуются сера и  $H_2S$ . Состав тяжелого сырого масла (плотность 1,625—1,697) зависит от количества серы в исходном веществе. Метод получения сырого масла улучшили Уолтон и Парсонс [163], которые установили, что наиболее удобной кислотой является соля-

ная, так как другие кислоты — уксусная, фосфорная или серная — разрушают масло. Они также нашли, что лучшим осушающим агентом является  $P_4O_{10}$ .

Фехер и Лауэ [48] исследовали влияние различных факторов на выход и состав сырого масла и разработали простой метод его получения в любых количествах. Они описали оборудование, необходимое для прерывного и непрерывного синтеза (особенно важно эффективное охлаждение).

Среднее содержание серы в сыром масле (полученном из  $Na_2S \cdot 9H_2O + xS$  с  $HCl$ ) всегда выше, чем ее количество в полисульфидном растворе, вследствие реакций диспропорционирования, таких, как, например,



Невозможно получить масло со средним содержанием серы ниже  $H_2S_{4,5}$  —  $H_2S_{4,0}$ . Наилучшие выходы сырого масла (выше 80%) получены из  $Na_2S_{4,4-4,7}$ , причем содержание серы соответствует  $H_2S_{6,0-6,5}$ . Авторы определили также плотность, динамическую вязкость и коэффициент преломления сырого масла в зависимости от его среднего состава.

При вакуумной перегонке сырого масла Блох и Хён получили достаточно чистые  $H_2S_2$  и  $H_2S_3$ . Однако Фехер и Баудлер [40] путем тщательного исследования спектров комбинационного рассеяния различных сульфанов показали, что сырое масло не содержит  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$  и серы, а состоит из  $H_2S_4$ ,  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  и  $H_2S_7$ ; при этом общий состав варьирует от  $H_2S_{4,5}$  до  $H_2S_{6,5}$ .

$H_2S_2$  и  $H_2S_3$  образуются из высших сульфанов путем крекинга при перегонке сырого масла. После усовершенствования этого метода стало возможным получать из 100 см<sup>3</sup> сырого масла 30—32 см<sup>3</sup>  $H_2S_2$  [37], а из 120 см<sup>3</sup> свежеприготовленного сырого масла 50 см<sup>3</sup>  $H_2S_3$  и 8 см<sup>3</sup>  $H_2S_2$  [38], однако исследование спектров комбинационного рассеяния указывает на присутствие примесей  $H_2S_2$  и  $H_2S_4$ . Чистый  $H_2S_3$  получен «тонкослойной перегонкой» [38]. Под действием света он диспропорционирует на  $H_2S_2$  с примесями  $H_2S_4$ ,  $H_2S_5$  и  $H_2S_6$ .

При тонкослойной перегонке сырого масла получены также пентасульфид  $H_2S_5$  и гексасульфид  $H_2S_6$  [40]. Чистые продукты (чистота доказана спектрами комбинационного рассеяния) представляют собой темно-желтые вязкие жидкости с раздражающим запахом, растворимые в бензоле.

В 1956 г. Фехер и сотрудники [60] улучшили способ получения  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_4$  и  $H_2S_5$  из сырого масла, а поэтому они могут быть получены в большом количестве, причем усовершенствование относилось главным образом к аппаратуре для крекинга и тонкослойной перегонки.

б. Из безводных сульфидов. Милс и Робинсон [104] получили загрязненный  $H_2S_5$  из пентасульфида аммония и безводной муравьиной кислоты. Этот метод улучшили Фехер и Бертольд [44], которые нашли, что лучше применять не пентасульфид аммония, а пентасульфид натрия или калия. Так, при обработке тетрасульфида натрия или пентасульфида калия муравьиной кислотой получают довольно чистые тетрасульфид или пентасульфид соответственно.

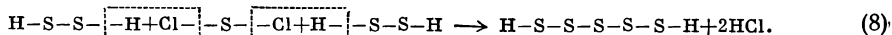
в. Электрохимический способ получения сульфанов. Анодное окисление  $H_2S$  [46] не дало сульфанов, однако Фехеру и сотрудникам [63] удалось осуществить восстановление  $SO_2$  на катоде. Образующаяся в результате этого  $H_2S_2O_4$  в сильноокислой среде разлагается на  $H_2SO_3$  и сульфаны. При обработке раствора гидросульфита избытком кислоты получают сульфановые масла, состав которых варьирует от  $H_2S_{6,5}$  до  $H_2S_{23}$  в зависимости от отношения количеств кислоты и гидросульфита. При меньшем количестве кислоты гидросульфит разрушается на  $H_2SO_3$  и  $H_2S_2O_3$ , которая в свою очередь дает  $H_2SO_3$  и серу. Описан также метод одновременного получения сульфанов на катоде и персульфата аммония на аноде, который дает сме-

шанные сульфаны со средней длиной цепей, например гепта-, окта- и нона-сульфаны, содержащие 5—15 мол. % растворенной серы в виде  $S_8$ .

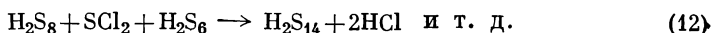
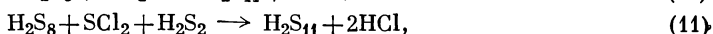
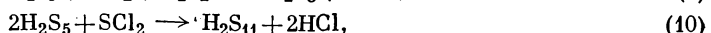
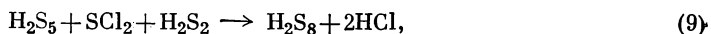
г. *Взаимодействие сульфанов с хлорсульфанами.* Наиболее важный способ получения высших сульфанов, разработанный Фехером и сотрудниками, основан на использовании давно известного принципа образования S — S-связей путем конденсации —S—Cl- и —S—H-групп с выделением HCl:



где  $n = 1, 2, 3 \dots$ ;  $c = a - b$ ;  $m = 0, 1, 2, 3 \dots$ ;  $d = 2b$  и  $x = (na + +mb)/(a - b)$ . Метод можно использовать для получения больших количеств высших сульфанов [56], например для синтеза пентасульфана  $H_2S_5$ :



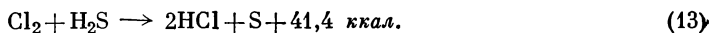
Эта основная реакция сопровождается вторичными реакциями:



Относительные выходы различных продуктов зависят от взятого отношения  $H_2S_2 : SCl_2$ . Принимая некоторые предположения, относительные выходы конечных продуктов можно рассчитать для различных пропорций исходных веществ. Согласно этому расчету довольно чистый пентасульфан образуется при использовании большого избытка дисульфана (около 33 молей  $H_2S_2$  на 1 моль  $SCl_2$ ).

Для успешного проведения синтеза по этому методу необходимо, чтобы исходный сульфан, взятый в избытке, был высоколетучим веществом, так как впоследствии он должен отгоняться. Этому условию удовлетворяют  $H_2S$  и  $H_2S_2$ . Этим методом авторы получили сульфаны от пента- до окта-, исходя из  $H_2S_2$ , и от ди- до пентасульфана, исходя из  $H_2S$ . Для предотвращения побочных реакций синтеза проводили при температуре около  $-50^\circ$  и в отсутствие влаги.

Изучена реакция  $H_2S$  с  $Cl_2$  по уравнению (7) при  $n = 1$  и  $m = 0$ , которая в водном растворе дает серу и хлористый водород [122]:



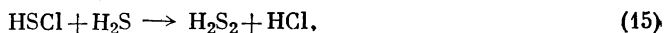
Эта реакция исследована также в безводной среде при  $-100^\circ$  [159] и в паровой фазе [113], причем ни в одном случае не наблюдалось образования сульфанов.

При соответствующих условиях хлор реагирует с жидким сернистым водородом, образуя «новое» сырое масло с приблизительным составом  $H_2S_4$ . В отличие от обычного сырого масла оно содержит значительное количество  $H_2S_2$  и  $H_2S_3$ , которые можно выделить из него простой вакуумной перегонкой без крекинга.

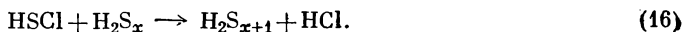
Наиболее важным промежуточным продуктом в этом процессе является HSCl, образующийся по реакции



В свою очередь HSCl реагирует либо с  $H_2S$ , образуя  $H_2S_2$ :

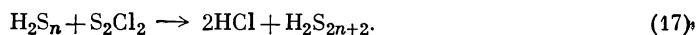


либо с образовавшимися сульфанами, давая высшие сульфаны:



Процесс можно вести непрерывно (высшие сульфаны не растворимы в жидком  $\text{H}_2\text{S}$ ), и поэтому он наиболее удобен для получения  $\text{H}_2\text{S}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}_3$  без крекинга, в результате которого образуются сульфаны из сырого масла. Бром взаимодействует с  $\text{H}_2\text{S}$  подобно хлору, но иод не вступает в реакцию с  $\text{H}_2\text{S}$  в безводной среде [122].

д. *Методы получения высокомолекулярных сульфанов.* При реакции сульфанов с монохлоридом серы количественно отщепляется хлористый водород, причем с эквимольными соотношениями исходных веществ образуется только нерастворимая сера, а при избытке сульфана получают высокомолекулярные сульфаны [59]:



Вязкость получающихся продуктов несколько меняется в зависимости от условий проведения реакции даже при одинаковом соотношении исходных веществ. Поскольку средний состав остается тем же, более вязкие продукты содержат больше высокомолекулярных сульфанов. В процессе всегда выделяется некоторое количество элементарной серы.

Другим методом получения высокомолекулярных сульфанов является взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с высокомолекулярными цепями серы. Бэкон и Фанелли нашли, что вязкость расплавленной серы сильно уменьшается при обработке сероводородом [5]. Очевидно, происходит реакция с образованием более коротких цепей с  $-\text{SH}$ -концевыми группами.

Некоторые продукты, ранее рассматривавшиеся как модификации серы, в действительности оказались высокомолекулярными сульфанами. Дейнес [28] нашел, что реакция между водным раствором сернистой кислоты и фосфорноватой кислотой дает сульфаны. Эта смесь очень высокомолекулярных сульфанов медленно разрушается в ромбическую серу и  $\text{H}_2\text{S}$ . Он же получил сульфановое масло при кислотном разложении тиосульфата [29]. Это масло с 99%-ным содержанием серы было названо «мягкой серой». Фехер и Бертольд [43] доказали, что «мягкая сера» представляет собой высокомолекулярный сульфан. Они получили его вливанием соляной кислоты в тиосульфатный раствор и выдерживанием образовавшегося масла некоторое время при  $40^\circ$ . Желтое невязкое масло при стоянии становится более вязким, причем происходит выделение серы. Средний состав  $\text{H}_2\text{S}_{354}$ .

## 2. Свойства сульфанов

а. *Физические свойства.* Хорошо охарактеризованные сульфаны от  $\text{H}_2\text{S}_2$  до  $\text{H}_2\text{S}_8$  представляют собой желтые жидкости, за исключением бесцветного  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Низшие члены гомологического ряда — тетра-, пента- и гексасульфаны — можно очистить вакуумной перегонкой. Сульфаны, полученные конденсацией (раздел III, А, 1, г), вообще не нуждаются в дальнейшей очистке. При оптимальных условиях эксперимента теоретически можно ожидать продукты с 97%-ной чистотой. На самом деле иногда получается даже большая чистота, что объясняется, вероятно, несостоятельностью предположения о равной реакционной способности сульфанов с различной длиной цепи. Высшие гомологи реагируют, вероятно, более медленно. Чистота синтезированных соединений вполне достаточна для любых целей.

Такие физические свойства, как молярный объем и молярная рефракция [61], являются линейными функциями длины цепи внутри гомологического ряда. Равенство

$$\left. \begin{array}{l} \text{Молярный объем} \\ \text{Молярная рефракция} \end{array} \right\} = 2a + (n-2)b \quad (18)$$

точно выполняется;  $a$  — вклад концевой группы  $-\text{SH}$ ;  $b$  — инкремент для каждого внутреннего атома серы. В случае молярного объема  $a = 24,8$  и  $b = 16,4$ , а в случае молярной рефракции  $a = 8,9$  и  $b = 8,6$  (табл. 7).

Таблица 7

Плотность, молярный объем, показатель преломления  
и молярная рефракция сульфанов [61]

Сульфан	$d_{20}^{20}$	$V$	$\Delta V$	$n_D^{20}$	$R$	$\Delta R$
$H_2S_2$	1,334	49,6	—	1,631	17,7	—
$H_2S_3$	1,491	65,9	16,3	1,729	26,2	8,5
$H_2S_4$	1,582	82,3	16,4	1,791	34,9	8,7
$H_2S_5$	1,644	98,7	16,4	1,836	43,6	8,7
$H_2S_6$	1,688	115,2	16,5	1,867	52,2	8,6
$H_2S_7$	1,721	131,6	16,4	1,893	60,9	8,7
$H_2S_8$	1,747	148,0	16,4	1,912	69,5	8,6

б. *Строение.* Постоянство инкрементов в вышеупомянутом равенстве подтверждает тот взгляд, что в сульфанах атомы серы образуют неразветвленные цепи. Это доказывается также спектрами комбинационного рассеяния сульфанов, возбуждаемыми зеленой линией ртути (5461 Å): характеристические частоты продольных S—S-колебаний лежат в области 400—500  $см^{-1}$ , а частоты деформационных колебаний S—S—S в области около 150—200  $см^{-1}$  и являются превосходным методом идентификации и характеристики отдельных членов этого гомологического ряда. Кроме того, спектры комбинационного рассеяния показывают отсутствие в продуктах физически растворимой серы.

Таким образом, методы получения, физические свойства и химические реакции сульфанов подтверждают их линейное цепное строение.

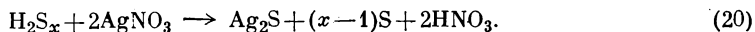
в. *Химические свойства и аналитическое определение сульфанов.* Высшие сульфаны термодинамически неустойчивы, однако при комнатной температуре они находятся в метастабильном состоянии, так как энергия активации реакции их разложения сравнительно высока — около 25  $ккал/моль$  [47, 55]. В этом отношении сульфаны аналогичны алканам. Существенное различие между ними заключается в том, что цепи из атомов серы более реакционно-способны в присутствии различных катализаторов разложения, тогда как углеродные цепи более или менее защищены окружающими атомами водорода. Поэтому основной трудностью в препаративной химии сульфанов является устранение катализирующих разложение веществ; если это достигается, сульфаны оказываются довольно стабильными в отношении различных реакций. Можно надеяться, что сульфаны окажутся интересными реакционно-способными промежуточными соединениями для различных целей в препаративной неорганической и органической химии. Химия сульфанов до сих пор недостаточно исследована, за исключением их реакций с  $SO_3$  и хлорсульфоновой кислотой, вероятно, вследствие вышеуказанных причин (разделы VI и VII).

Недавно Шварценбах и Фишер [151] определили кислотные свойства некоторых сульфанов, применив чрезвычайно тонкую экспериментальную технику, и нашли, что эти соединения представляют собой значительно более сильные кислоты, чем сероводород.

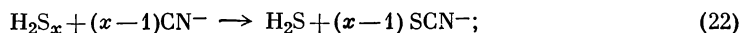
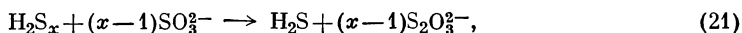
Аналитическое определение сульфанов можно провести путем разложения кварцевым порошком при 90°



и взвешиванием выделившейся элементарной серы [39], либо аргентометрическим методом:



Наиболее быстрыми и удобными методами разложения сульфанов являются реакции с сульфитами или цианидами (раздел X):



образующиеся в результате тиосульфаты или тиоцианиды определяются соответственно иодометрическим или колориметрическим путем [139].

## Б. Соли сульфанов

### 1. Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов

Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов известны давно. Обычно они получают при взаимодействии металла с серой, металла или его амида и серы в жидком аммиаке, сульфидов металлов и серы в расплаве, сульфидов металлов и серы в водном растворе или спирте, гидросульфидов металлов и серы в воде или спирте, гидроокисей металлов и серы и т. д.

Большинство этих методов дает не чистые продукты, а лишь смеси различных полисульфидов. Полный ряд чистых твердых полисульфидов получен для калия:  $\text{K}_2\text{S}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$  и  $\text{K}_2\text{S}_6$ . Рентгеновски чистые вещества удобно получать в жидком аммиаке или абсолютном спирте [151], так как они разрушаются водой с образованием полисульфидных смесей.

Вне всякого сомнения, полисульфиды содержат анионы  $\text{S}_x^{2-}$  в виде неразветвленных цепей, что доказывается также рентгенографическими исследованиями и определением молярных объемов и молярных рефракций [34, 151]. Поэтому более ранние разветвленные структуры полисульфидов должны быть отвергнуты.

### 2. Полисульфиды тяжелых металлов

Известны полисульфиды Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Sb и Bi [87]. Эти большей частью аморфные вещества образуются при реакции тиофенолятов металлов с элементарной серой в присутствии аминов. К сожалению, мало исследованы их физические и химические свойства.

### 3. Полисульфиды органических оснований

В 1954 г. Кребс и сотрудники [88] получили полисульфиды органических оснований при растворении амина и серы в неполярном растворителе и медленном пропускании сероводорода; при этом выделяется плохо растворимый полисульфид. Образование полисульфида ускоряется при размыкании колец  $\text{S}_8$  с помощью сульфида амина или ионами  $\text{S}^{2-}$ . В кристаллическом состоянии получены гептасульфиды триметиламина, *n*-пропиламина, пиперидина, *n*-гексиламина, *n*-октиламина, *n*-нониламина и нонасульфиды триэтиламина, ди-*n*-пропиламина, а также гексасульфид циклогексиламина. Они очень неустойчивы и обладают цветом от желтого до оранжевого.

Подобным путем Кребс и Мюллер синтезировали также полисульфиды диаминов [86]. Поскольку эти соединения чрезвычайно стабильны, их можно получать в водном или водно-спиртовом растворе прибавлением серы к раствору амина и последующим насыщением сероводородом; при этом выкристаллизовываются соли. Так, описаны трисульфиды этилендиамина, пента-, гекса- и гептасульфиды триметилендиамина и гексасульфид тетраметилендиамина.



#### IV. АЛКИЛ- И АРИЛСУЛЬФАНЫ

Несмотря на то что органические полисульфиды известны уже давно, их структура была предметом значительного спора, причем одни исследователи предлагали неразветвленную цепь, другие — разветвленную, а некоторые приписывали им даже циклическую структуру. В настоящее время имеются неоспоримые теоретические и экспериментальные доказательства линейного строения органических полисульфидов (раздел IV, Б).

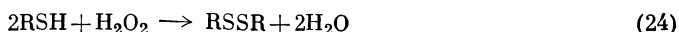
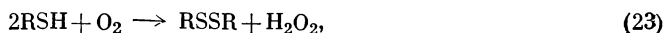
#### А. Методы получения

##### 1. Дисульфаны

Дисульфаны с общей формулой  $R-S-S-R$  являются наиболее важными органическими полисульфидами. Они могут быть получены следующими методами [150]:

а. *Окисление меркаптанов.* Выбор окислителя зависит от окислительно-восстановительного потенциала тиол-дисульфановой системы. Окисляемость уменьшается в ряду: тиофенолы > первичные > вторичные > третичные меркаптаны > тиомочевина.

Многие меркаптаны окисляются кислородом воздуха:

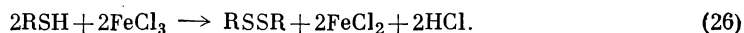


в щелочных растворах. Окисление катализируется солями меди или железа. В щелочном растворе перекись водорода окисляет меркаптаны до дисульфанов в присутствии солей железа [уравнение (24)].

Иод или бром окисляют меркаптаны по уравнению



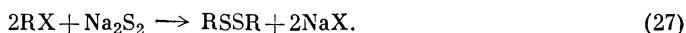
С хорошим выходом дисульфаны получают при окислении меркаптанов хлорным железом в эфирном растворе:



Для окисления тиолов в дисульфаны можно использовать самые различные окислители:  $NO_2^-$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $HNO_3$  или  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

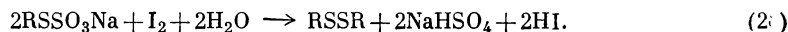
Окисление эквимольной смеси двух различных меркаптанов дает смесь трех различных дисульфанов. При окислении однородных тиолов образование дисульфанов носит статистический характер, тогда как окисление значительно отличающихся между собой меркаптанов, например первичных и третичных тиолов, благоприятствует образованию несимметричных дисульфанов.

б. *Алкилирование и арилирование дисульфида натрия.* С хорошими выходами дисульфаны получают при реакции  $Na_2S_2$  с алкил- или арилгалогенидами:

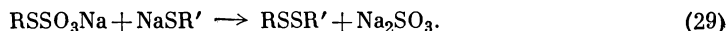


Можно применять также соли алкилсульфоновых кислот или соли диазония.

в. *Дисульфаны из эфиров тиосерной кислоты (солей Бунте).* При повышенных температурах алкилтиосульфаты окисляются иодом с прекрасным выходом дисульфанов:



Соли Бунте и меркаптокарбоновые кислоты дают несимметричные дисульфаны [149]:



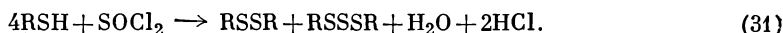
г. *Другие методы.* Остальные методы получения дисульфанов имеют ограниченный интерес с препаративной точки зрения. Они включают: образование дисульфанов из эфиров тиоциановой кислоты и основных веществ; окислительный гидролиз производных других серусодержащих карбоновых кислот; из производных сульфоновой кислоты и HI; восстановление сульфоновых кислот; из тиосульфоновых кислот со щелочами; восстановление производных сульфоновой кислоты или введение серы посредством действия элементарной серы или  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в фенолы или ароматические амины.

## 2. Высшие сульфаны

а. *Трисульфаны.* Трисульфаны образуются при реакции меркаптанов с  $\text{SCl}_2$ :



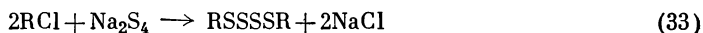
в органических растворителях или наряду с дисульфанами при окислении меркаптанов тионилхлоридом



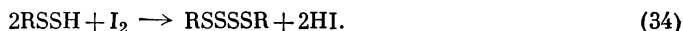
б. *Тетрасульфаны.* Реакция между соединениями со связями  $\text{S}-\text{Cl}$  и  $\text{H}-\text{S}$  является наиболее удобным методом синтеза тетрасульфанов, как и других высших органических полисульфидов:



Тетрасульфаны можно получить также реакцией тетрасульфидов щелочных металлов с алкил- или арилгалогенидами:



или окислением иодом однозамещенных алкилдисульфанов [16]



в. *Пентасульфаны.* Пентасульфаны получают при реакциях пентасульфида калия с алкилгалогенидами в безводной среде или меркаптанов с  $\text{S}_3\text{Cl}_2$ .

г. *Высшие сульфаны.* Некоторые гексасульфаны недавно синтезированы при окислении иодом монозамещенных алкилтрисульфанов [16]. По Фехеру и др. [58], гексасульфаны и высшие органические полисульфаны образуются действием  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  и высших хлорсульфанов на меркаптаны (раздел V).

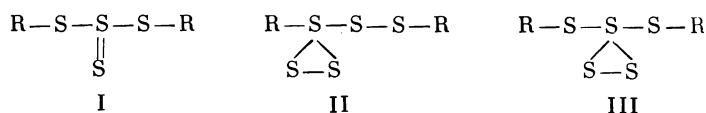
## Б. Строение и свойства

Органические сульфаны при обычных условиях представляют собой желтые маслообразные жидкости или твердые вещества. За исключением дисульфанов, имеющих более высокие температуры кипения, чем соответствующие тиоэфиры, они не могут быть перегнаны без разложения. Органические сульфаны чрезвычайно токсичны и обладают очень неприятным запахом. В отношении их свойств в литературе существуют некоторые расхождения, которые можно объяснить необычной трудностью синтеза высших сульфанов в чистом состоянии. Довольно трудно отличить растворы серы в низших сульфанах, сульфановые смеси и чистые высшие сульфаны. Паркер и Караш [106] опубликовали недавно прекрасный обзор реакций разрыва связей  $\text{S}-\text{S}$  в этих соединениях.

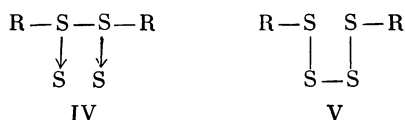
Как уже отмечалось, структура органозамещенных сульфанов была предметом значительных споров. Главным аргументом в пользу разветвлен-

ной структуры являлся факт легкого удаления серы из три- и высших сульфанов, причем выделение серы происходило до тех пор, пока количество остающейся серы не соответствовало дисульфану. Однако в настоящее время известно, что семиполярная связь  $A \rightarrow B$  возможна, если  $A$  — более электроположительна, чем  $B$ . Если  $A$  — сера, то  $B$  должен быть более электроотрицательным элементом, например кислородом. В случае же если  $B$  — сера, то  $A$  должен быть более электроположительным элементом, например фосфор в  $P_4S_{10}$ . С этой точки зрения кажется невозможным образование связи  $S \rightarrow S$ , а отсюда не должно быть соединений, содержащих такие связи.

Прежде чем рассмотреть доказательства неразветвленной структуры органических сульфанов, уместно привести несколько примеров в пользу их разветвленного или циклического строения. Барони [8] исследовал диэтилсульфаны и на основании парахора сделал вывод, что дисульфан и трисульфан обладают цепеобразной структурой, тетрасульфан имеет разветвленное строение (I), а пентасульфана он приписал циклические структуры (II и III):



Было получено якобы два изомера пентасульфида, однако эти данные не выдерживают критической экспериментальной проверки [58]. Бецци [13] на основании измерения вязкости меркаптанов, моно-, ди- и тетрасульфанов в эфире, бензоле и хлороформе предположил, что они обладают разветвленной структурой. Для политетрасульфидов тиоколового типа предпочтительна разветвленная структура, так как при действии на них щелочей легко выделяются два атома серы и образуются соответствующие дисульфиды [100]. Произведены рентгенографические исследования этих политетрасульфидов [84]. При растяжении они кристаллизуются и дают хорошие кристаллические формы. Образцам якобы соответствует разветвленная формула, а не обычная цепочечная структура. Удивительно и непонятно, что цепи из атомов серы не прямые и что при рентгеновском исследовании образцов нельзя различить структуры IV и V:



Несмотря на эти аргументы в пользу разветвленных структур, в настоящее время из ряда экспериментальных и теоретических данных известно, что органические полисульфиды являются истинными производными линейных сульфанов, а разветвленные структуры не способны существовать. Это показано, например, исследованиями электронной дифракции  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  [158] и  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$  [30] и их спектров комбинационного рассеяния [74, 162], а также кристаллографическими и рентгенографическими исследованиями [27, 161]. Эти данные доказывают существование складчатых цепных структур, т. е. присутствие зигзагообразных цепей из атомов серы. На цепные структуры указывают также данные по ультрафиолетовым спектрам [89].

Наиболее убедительные доказательства неразветвленной структуры органических сульфанов получили Фехер и др. [58], которые синтезировали ряд диметил- и диэтилсульфанов в очень чистом состоянии и измерили их плотности, вязкость, показатели преломления и спектры комбинационного рассеяния. Рассчитанные молярные объемы, рефракции по Лорентцу — Лорентцу и логарифмы динамических вязкостей для этого ряда соединений являются линейными функциями числа атомов серы. Кольцевые структуры или связи  $S \rightarrow S$  исключаются в результате этих экспериментов (табл. 8).

Таблица 8

Плотность, молярные объемы, показатели преломления,  
молярные рефракции и динамические вязкости  $\eta_{20}$   
(в сантипуазах) алкилсульфанов

Соединение	$d_{20}$	$V_{20}$	$n_D^{20}$	$R_D^{20}$	$\eta_{20}$
$(CH_3)_2S_2$	1,0623	88,7	1,5257	27,2	0,19
$(CH_3)_2S_3$	1,2048	104,8	1,6012	35,9	1,193
$(CH_3)_2S_4$	1,3065	121,2	1,6612	44,8	2,416
$(C_2H_5)_2S_2$	0,9930	123,1	1,5078	36,7	0,8388
$(C_2H_5)_2S_3$	1,1061	139,4	1,5669	45,6	1,6596
$(C_2H_5)_2S_4$	1,1971	155,7	1,6176	54,5	3,2099
$(C_2H_5)_2S_5$	1,2706	171,9	1,6591	63,4	5,9965

Значения  $a$  и  $b$  в отношении молярный объем — молярная рефракция (раздел III, А, 2) для метил- и этилсульфанов равны:  $a = 44,3$ ;  $b = 16,3$ ;  $a = 13,6$ ;  $b = 8,8$  и  $a = 161,5$ ;  $b = 16,3$ ;  $a = 18,4$ ;  $b = 8,9$ .

К этим теоретическим и физико-химическим аргументам следует добавить, что сам факт образования органических тетра-, пента-, гекса- и высших сульфанов из меркаптанов и линейных  $S_2Cl_2$ ,  $S_3Cl_2$ ,  $S_4Cl_2$  и высших хлорсульфанов является убедительным доказательством их неразветвленного цепного строения.

#### V. ГАЛОГЕН- И ПСЕВДОГАЛОГЕНСУЛЬФАНЫ

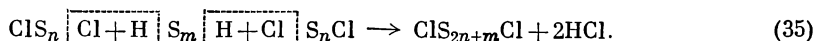
Соединения типа  $S_2X_2$  и  $SX_2$  известны давно, однако высшие галоген-сульфаны синтезированы лишь в последние несколько лет.

#### А. Методы получения

##### 1. Хлорсульфаны

а) Из  $S_2Cl_2$  и водорода. Фехер и Баудлер [41] дали первые экспериментальные доказательства существования высших хлорсульфанов в 1952 г. Ими же дан полный обзор литературных сведений по этому вопросу [41]. Путем охлаждения смеси горячих паров  $S_2Cl_2$  и водорода авторы получили оранжево-желтые вязкие масла и светло-желтые твердые вещества приблизительного состава  $Cl_2S_{20-24}$  и  $Cl_2S_{100}$  соответственно. Все вещества, полученные этим методом, оказались смесью гомологов с различной длиной цепи, а не растворами элементарной серы в низших хлорсульфанах.

б). Из низших хлорсульфанов и сульфанов. Школой Фехера разработан второй, значительно более удобный метод синтеза высших хлорсульфанов [52, 62]. Он основан на реакции сульфанов с хлорсульфанами, которая уже упоминалась в разделе III, А, 1, г. При избытке сульфана реакция ведет к образованию высших сульфанов, а при избытке хлорсульфанов получают высшие хлорсульфаны:



При осторожном и медленном прибавлении сульфанов  $H_2S$ ,  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$  и  $H_2S_4$  к очень большому избытку  $SCl_2$  при  $-80^\circ$  могут быть получены с прекрасными выходами и удовлетворительной чистотой без перегонки (только избыток  $SCl_2$  должен быть отогнан в вакууме при низкой температуре) следующие хлорсульфаны:  $S_3Cl_2$ ,  $S_4Cl_2$ ,  $S_5Cl_2$  и  $S_6Cl_2$  [62]. Все реакции проводятся без растворителя и при полном отсутствии влаги.

В подобных условиях взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}_4$  с избытком  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  дает  $\text{Cl}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cl}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Cl}_2\text{S}_7$  и  $\text{Cl}_2\text{S}_8$  соответственно [52]. Некоторые примеры этих реакций даны в табл. 9.

Таблица 9

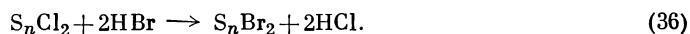
## Реакции сульфанов с избытком хлорсульфанов

$\text{S}_x\text{Cl}_2$	$\text{S}_x\text{H}_2$	Состав продукта	Выход, %
2260 г $\text{SCl}_2$	45 мл $\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}_{3,38}\text{Cl}_2$	84
1200 г $\text{SCl}_2$	26,5 г $\text{H}_2\text{S}_2$	$\text{S}_{4,00}\text{Cl}_2$	90
900 г $\text{SCl}_2$	19,1 г $\text{H}_2\text{S}_3$	$\text{S}_{5,01}\text{Cl}_2$	83
550 г $\text{SCl}_2$	19,0 г $\text{H}_2\text{S}_4$	$\text{S}_{6,04}\text{Cl}_2$	92
450 г $\text{S}_2\text{Cl}_2$	10,0 г $\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}_{4,98}\text{Cl}_2$	100
400 г $\text{S}_2\text{Cl}_2$	15 г $\text{H}_2\text{S}_2$	$\text{S}_{6,10}\text{Cl}_2$	100
400 г $\text{S}_2\text{Cl}_2$	10 г $\text{H}_2\text{S}_3$	$\text{S}_{7,04}\text{Cl}_2$	100
500 г $\text{S}_2\text{Cl}_2$	15,3 г $\text{H}_2\text{S}_4$	$\text{S}_{8,03}\text{Cl}_2$	100

## 2. Бромсульфаны

Смесь высших бромсульфанов получается при охлаждении смеси горячих паров  $\text{S}_2\text{Br}_2$  и водорода [51, 57]. Подобная смесь образуется также реакцией конденсации между  $\text{S}_2\text{Br}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}_x$  [50, 51]. Их перегонка не дает чистых продуктов. Чистые высшие бромсульфаны нельзя получить из  $\text{S}_2\text{Br}_2$  и сульфанов по реакции (35), так как точка кипения  $\text{S}_2\text{Br}_2$  слишком высока для отгонки необходимого ее избытка от высших бромсульфанов.

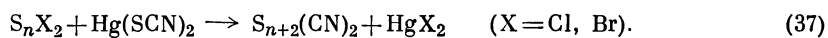
Чистые соединения можно синтезировать по Фехеру и Ристикку [53] действием бромистого водорода на чистые хлорсульфаны:



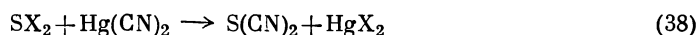
Реакция протекает при комнатной температуре с количественным выходом. Этим методом получены и охарактеризованы следующие бромсульфаны:  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_3\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_5\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_6\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_7\text{Br}_2$  и  $\text{S}_8\text{Br}_2$ .

## 3. Циансульфаны

Фехер и Вебер [54] обобщили литературу по цианосоединениям серы и доказали, что эти соединения являются производными сульфанов. Они получили ряды определенных высших сульфанов. Циансульфаны можно синтезировать из галогенсульфанов и тиоцианата ртути:



Тот факт, что подобные синтезы на основе цианида ртути протекают только с  $\text{SCl}_2$ :



и не идут с высшими хлорсульфанами, наводит на предположение, что реакция регулируется образованием связей  $\text{S} - \text{S}$ .

По реакции (37) получены следующие соединения:  $\text{S}_3(\text{CN})_2$ ,  $\text{S}_4(\text{CN})_2$ ,  $\text{S}_5(\text{CN})_2$ ,  $\text{S}_6(\text{CN})_2$ ,  $\text{S}_7(\text{CN})_2$  и  $\text{S}_8(\text{CN})_2$ .

Синтез трихлорметилсульфанов состава  $(\text{CCl}_3)_2\text{S}_{3-6}$  описан в работе [42].

## Б. Строение и свойства

### 1. Хлорсульфаны

Хлорсульфаны от  $\text{Cl}_2\text{S}_3$  до  $\text{Cl}_2\text{S}_8$  представляют собой вязкие жидкости с раздражающим запахом от желтого до оранжево-желтого цвета, причем окраска углубляется с возрастанием длины цепи. Без разложения в вакууме перегоняются только  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{S}_3\text{Cl}_2$ . Все они относительно стабильны и при  $-80^\circ$  могут храниться неопределенно долго. При комнатной температуре они сохраняются по крайней мере несколько недель. Поскольку хлорсульфаны легко получить в больших количествах, можно надеяться, что они станут очень интересными промежуточными продуктами целого ряда реакций в неорганической и органической химии.

Спектры комбинационного рассеяния и другие физические свойства хлорсульфанов (такие, как молярные объемы, молекулярные рефракции и вязкость) однозначно доказывают цепочечное строение этих соединений. Методы получения, химические реакции (разделы III, А, 1, в и IV, А, 1, б, в и г) и физические свойства указывают на прямолинейность цепей в рядах гомологов. Величины  $a$  и  $b$  для хлорсульфанов в отношении (18) (раздел III, А, 2) равны:  $a = 39,9$ ;  $b = 16,2$  для молярного объема и  $a = 14,3$ ;  $b = 8,9$  для молекулярной рефракции.

### 2. Бромсульфаны

Бромсульфаны от  $\text{Br}_2\text{S}_2$  до  $\text{Br}_2\text{S}_8$  представляют собой темно-красные вязкие жидкости. Они не перегоняются без разложения. В отличие от сульфанов (раздел III), органических сульфанов (раздел IV) и хлорсульфанов (раздел V, Б, 1) глубина окраски бромсульфанов уменьшается с ростом длины цепи. Исследование спектров комбинационного рассеяния, плотности и вязкости различных соединений также указывает на существование гомологических рядов с неразветвленным цепным строением. Химические свойства бромсульфанов все еще не изучены.

### 3. Циансульфаны

Циансульфаны образуют светло-желтые кристаллы [вплоть до  $\text{S}_6(\text{CN})_2$ ] или желто-зеленые, очень вязкие маслообразные жидкости [ $\text{S}_7(\text{CN})_2$  и  $\text{S}_8(\text{CN})_2$ ]. Они очень устойчивы и растворимы в большинстве органических растворителей. При повышении температуры циансульфаны полимеризуются с образованием аморфных красных продуктов. Механизм этой полимеризации и вообще химические свойства этих соединений все еще не изучены.

Синтез циансульфанов по уравнению (37) и их спектры комбинационного рассеяния указывают на существование ряда  $(\text{NC})\text{S}_n(\text{CN})$  с неразветвленным цепным строением.

## VI. МОНОСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ $\text{HO}_3\text{SS}_x\text{H}$

Этот класс соединений открыт в последние несколько лет, после того как стало ясно, что тиосерная кислота является первым членом нового ряда серных кислот.

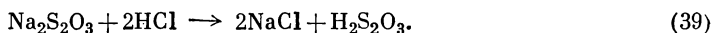
### А. Методы получения

#### 1. Тиосерная кислота

Соли этой кислоты известны более 250 лет. Но, несмотря на многочисленные попытки, никогда не удавалось получить свободную кислоту или ее устойчивые растворы. Нестабильность рассматривалась как наиболее харак

терное свойство  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Был неясен даже процесс ее разложения или разрушения кислых водных растворов тиосульфатов (обзор литературы по этому вопросу дан в работе [115]).

Свободная от воды тиосерная кислота была получена в 1957 г. вначале в эфирном растворе в виде диэфирата  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  реакцией тиосульфата натрия с хлористым водородом при  $-78^\circ$  [115]:



Тогда же исследовалось разложение безводной кислоты. Полагали, что главными продуктами этой реакции должны быть элементарная сера и двуокись серы. Однако новые экспериментальные данные показали совершенно другое, неожиданное и удивительно простое поведение кислоты при разложении — безводная тиосерная кислота разрушается количественно уже при нагревании ниже нуля с образованием моносulfана и трехокси серы:



В отсутствие воды продукты разложения не вступают в окислительно-восстановительную реакцию и устойчивы в контакте друг с другом.

Это разложение совершенно аналогично термическому разрушению серной кислоты выше  $330^\circ$



Подобным путем можно легко получать тиосерную кислоту; стехиометрические количества  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  реагируют при  $-78^\circ$  в эфире и в отсутствие влаги, образуя количественно  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [115]:



Эта реакция была недавно распространена на меркаптаны и тиофенолы, что впервые дало свободные алкил- и арилтиосерные кислоты [135]:

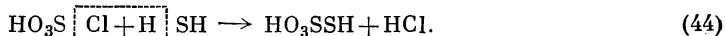


где R — алкил- или арилгруппа.

В отсутствие растворителя или в неполярных растворителях, таких, как фторхлорметаны,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_3$  при низких температурах не образуют тиосерную кислоту, а дают белый кристаллический льюисовский аддукт  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_3$ , являющийся изомером кислоты и легко разрушающийся в вакууме даже при низких температурах на свои компоненты — сероводород и трехокись серы [136].

Согласно образованию по уравнению (42) и разложению по уравнению (40) тиосерную кислоту можно рассматривать как моносulfоновую кислоту. В таком случае  $\text{SO}_3$  следует рассматривать как ангидрид серной кислоты и в то же самое время как «ансulfогидрид» тиосерной кислоты. Подобным же образом хлорсulfоновая кислота является хлорангидридом серной и тиосерной кислот в зависимости от того, реагирует ли она с водой или с сероводородом.

Эти рассуждения привели к третьему пути получения свободной тиосерной кислоты — тиолизом хлорсulfоновой кислоты:



Этот метод дает свободную от растворителя кислоту [133, 137]. Фторсulfоновая кислота реагирует таким же образом, но только в малой степени и очень медленно. Это справедливо и для первой псевдогалогенсulfоновой кислоты — тиоциансulfоновой  $\text{NCSSO}_3\text{H}$ , известной в свободном состоянии [134]. Однако недавно синтезированная бромсulfоновая кислота подобно хлорсulfоновой тиолизуется очень легко и количественно по уравнению (44) с образованием тиосерной кислоты и бромистого водорода [138].

## 2. Моносульфоновые кислоты высших сульфанов

Реакция между  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [уравнение (42)] может быть распространена и на другие соединения. Трехокись серы образует кислоту не только с водой, но также и с перекисью водорода. Это справедливо и для тиоаналогов воды ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{S}_2$ ). Дисульфид и трехокись серы реагируют в эфире при низких температурах, количественно образуя новую кислоту  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$  по уравнению



Ее строение подобно строению кислоты Каро, но группа  $-\text{O}-\text{O}-$  этого соединения замещена группой  $-\text{S}-\text{S}-$  [116].

Моносульфоновые кислоты моносульфана  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и дисульфана  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$  являются первыми двумя членами ряда моносульфоновых кислот сульфанов  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ . Они образуются по уравнению



Как уже упоминалось,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}_2$  дают  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}_3$  образует моносульфовую кислоту трисульфана  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4$  — моносульфовую кислоту тетрасульфана  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_5$  — моносульфовую кислоту пентасульфана  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}_6$  — моносульфовую кислоту гексасульфана  $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_3$  [116, 123].  $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_3$  — высший из известных в настоящее время членов этого ряда.

Моносульфоновые кислоты сульфанов получают также при реакции лорсульфоновой кислоты с высшими сульфанами [64, 133, 137], как было показано ранее для моносульфана в уравнении (44).

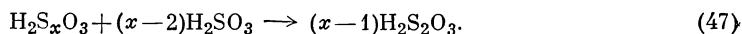
## Б. Строение и свойства

Моносульфоновые кислоты сульфанов устойчивы в эфирных растворах при низких температурах. При комнатной температуре они разрушаются, за исключением тиосерной кислоты, которая является двухосновной; все они — сильные одноосновные кислоты и могут быть выделены из растворов в виде моноэфиратов  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  образует диэфират).

За исключением первого члена  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моносульфоновые кислоты также стабильны в течение некоторого времени при комнатной температуре в концентрированной соляной и в ледяной уксусной кислотах. Вода и особенно водные растворы щелочей разрушают кислоты очень быстро, причем главными продуктами разрушения являются тиосульфат, двуокись серы и элементарная сера.

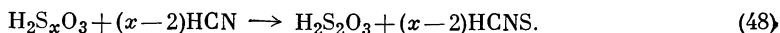
За исключением тиосульфатов соли моносульфоновых кислот  $\text{Me}^1\text{O}_3\text{SS}_x\text{H}$  очень нестабильны термически, а также по отношению к воде и особенно к щелочам. Они получают из спиртовых растворов кислот.

В нейтральных или слабощелочных водных растворах моносульфоновые кислоты реагируют с избытком сульфита, давая тиосульфаты:



Эти реакции являются количественными и поэтому могут быть использованы для анализа кислот иодометрическим титрованием образующихся тиосульфатов.

Подобное разрушение моносульфоновых кислот происходит с избытком цианида, в результате чего образуются тиоцианат и тиосульфат:

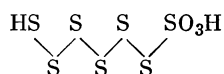


Цианидное разложение также идет количественно и поэтому очень удобно для аналитических целей.



В разделе VII, А, 2 рассматриваются реакции этих кислот с иодом, хлором, хлорсульфанами и хлорсульфоновой кислотой.

Пока еще нет физических исследований структуры моносulьфоновых кислот. Их строение доказывается методами получения из  $\text{SO}_3$  и линейных сульфанов, а также окислением в линейные политионовые кислоты  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  (раздел VII). Они построены из неразветвленных скошенных (skewed) цепей из атомов серы с  $-\text{SO}_3\text{H}$ -группой на одном конце и атомом водорода на другом. Согласно этому представлению, моносulьфовая кислота гексасульфана может быть изображена следующим образом:



## VII. ДИСУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$

Данные последних нескольких лет показывают, что между сульфанами, моносulьфовыми кислотами  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$  и политионовыми кислотами существует очень тесная генетическая связь [117]. Политионовые кислоты можно рассматривать как дисульфоновые кислоты сульфанов. Поэтому в целях подчеркивания генетической связи между политионовыми кислотами, сульфанами и их моносulьфовыми кислотами следует заменить старую номенклатуру политионовых кислот новой номенклатурой, как это сделано в настоящем обзоре.

Безводные дисульфоновые кислоты получены лишь недавно [64, 133, 137, 146, 148], тогда как история их солей и разбавленных водных растворов длинна и полна проблем их строения и химического поведения. Следует отметить, что как производные сульфанов они даже не признавались. Еще в 1808 г. Дальтон сделал критические замечания по химической природе составных частей жидкости, получившей позднее название жидкости Вакенродера, образованной при взаимодействии сероводорода с избытком двуокиси серы в воде. Кислоты  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  и  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  открыты в 1840—1846 годах, а в 1888 г. Дебюс выделил из жидкости Вакенродера соль, которая по составу соответствовала гексатионату калия. Существование самой гексатионовой кислоты позднее было поставлено под сомнение и не было доказано определенно вплоть до работы Вейца и Ахтерберга [166] в 1928 г. Литература по дисульфонатам сульфанов (политионатам) вплоть до 1927 г. хорошо обобщена Куртенакером [91]. Последний прекрасный обзор дан Гёрингом в 1952 г. [79].

Согласно прежним представлениям, политионаты являются солями кислот  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ , где  $x = 3-6$ . Сами кислоты некоторое время считались неспособными к существованию в безводном состоянии, а сохранялись только в разбавленных водных растворах. Несмотря на ряд исследований, позволивших предполагать наличие высших политионатов, чем гексатионаты [93, 166, 167, 171—173], маловероятно, что продукты представляли собой чистые индивидуальные вещества, а не смеси гомологов. Чистые высшие политионаты впервые получены в 1957 г. [118].

### А. Дисульфонаты сульфанов от $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3\text{O}_6$ до $(\text{CH}_3)_2\text{S}_6\text{O}_6$

Здесь дается очень краткий обзор этих соединений вследствие наличия большого количества опубликованного материала по этим соединениям и многочисленным их реакциям. Многие сообщения нередко противоречивы, что указывает на отсутствие до последнего времени действительного понимания природы этих соединений; существенные перемены произошли, когда было доказано, что они являются производными сульфанов [79].

## 1. Методы получения

Для синтеза дисульфонатов используют главным образом следующие пути:

*Взаимодействие галогенидов серы или других производных  $S_2^{2+}$  и  $S^{2+}$  с  $HSO_3^-$  и  $S_2O_3^{2-}$  соответственно.* Эти реакции детально исследовали Штамм и Винтцер [155], Штамм и Гёринг [154] и Гёринг и Штамм [81] и другие авторы. Теоретическое объяснение течения этих реакций, данное в результате последних исследований, вызывает некоторые сомнения. Предположение образования общих промежуточных соединений  $S_2(OH)_2$ ,  $S_2^{2+}$  или  $S_2O$  не подтверждается самыми последними данными, согласно которым недиссоциированные частицы реагируют друг с другом, давая 2 моля  $HX$  ( $X$ —галогены,  $-OR$  и др.), причем движущей силой является образование связей сера—сера [130, 146].

*Взаимодействие сероводорода с избытком двуокиси серы в водном растворе (жидкость Вакенродера).* Несмотря на многочисленные гипотезы, рассматривающие различные реакции, протекающие в этой жидкости [79], образование дисульфоновых кислот таким путем все еще непонятно. Недавно отмечалось, что определенную роль может играть взаимодействие элементарной серы с сернистой кислотой [125], но вообще жидкость Вакенродера до сих пор представляет собой «классическую» проблему в неорганической химии.

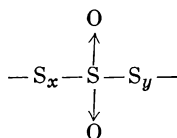
*Окисление тиосульфатов (моносulfонатов моносulfанов) при помощи  $I_2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $ICN$ ,  $BrCN$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $H_2O_2$  или на аноде.*

*Диспропорционирование сернистой кислоты и ее производных при повышенных температурах.*

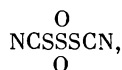
*Взаимодействие тиосульфатов с кислотами в присутствии специальных катализаторов, таких, как соли мышьяка или сурьмы.* Эти реакции все еще не исследованы.

а. *Дисульфонаты моносulfанов (тритионаты).* Взаимодействие  $K_2S_2O_3$  с  $SO_2$  в водном растворе дает с хорошим выходом и в чистом состоянии калиевую соль  $K_2S_3O_6$  [99].

б. *Дисульфонаты дисульфанов (тетратионаты)* легко получают в чистом состоянии окислением тиосульфатов иодом [111]. Метод применяется в лабораторном масштабе и все еще не предложен для синтеза дисульфонатов дисульфанов. Однако он интересен не только потому, что дает высокие выходы чистого продукта, не требующего дальнейшей очистки, но и с теоретической точки зрения. Было проведено значительное количество работ с целью получения цепей из атомов серы, в которых внутренний атом серы связан с одним или двумя атомами кислорода [124]:



Все попытки оказались безуспешными. Только сульфурилтиоцианид содержит подобную конфигурацию

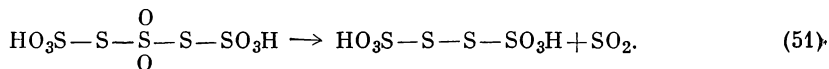
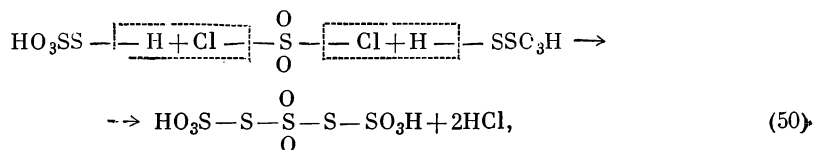


однако эта молекула разрушается уже при очень низких температурах по реакции



Другие соединения не были выделены вообще. Они немедленно разлагались с выделением  $SO_2$  [124]. Это справедливо и для реакции сульфурилхлорида

с тиосульфатами [130], которая дает с практически количественным выходом чистые дисульфонаты и двуокись серы:



Эта протекающая в кислом растворе реакция показывает, что недиссоциированные или несольватированные молекулы реагируют соответственно друг с другом быстрее, чем ионные частицы.

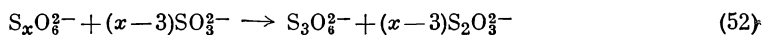
в. *Дисульфонаты трисульфанов (пентатионаты)*. Совершенно чистый дисульфонат  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  можно получить в препаративных количествах методом [131], разработанным в основном Фёрстером [67]. Он основан на кислотном разложении тиосульфата в присутствии  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

В литературе существует расхождение во взглядах на кристаллизационную воду в  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ . Большинство авторов описывает соль  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  [80, 92, 99], в то время как Вейц [167] нашел состав  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Последние исследования доказали формулу Вейца [131]. Это несоответствие объясняется тем, что соль притягивает воду даже из концентрированной серной кислоты вплоть до состава  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .

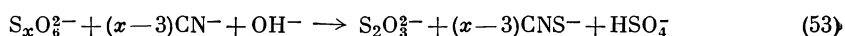
г. *Дисульфонаты тетрасульфанов (гексатионаты)*.  $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$  лучше всего получать окислением тиосульфата  $\text{HNO}_2$ , впервые предложенным Вейцем и Шпоном [167]. Метод усовершенствован Штаммом и др. [156] и особенно в отношении выхода и чистоты Зандом [131].

## 2. Строение и свойства

За исключением  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$  и  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , дисульфонаты очень трудно получить в чистом состоянии. Ионы разрушаются в щелочных растворах и более или менее быстро в сильноокислых растворах. Наиболее важными реакциями являются разложение избытком сульфита



с образованием дисульфоната моносульфана и тиосульфата в стехиометрических количествах и подобное цианидное разрушение



с образованием соответственно тиосульфата и тиоцианата.

Характерным свойством дисульфонатов сульфанов является их нестабильность в водных растворах в присутствии следов сульфита или тиосульфата, обычно сопутствующих при синтезе. Такое разложение, подобно большинству других реакций этих соединений, протекает довольно сложно и долгое время вообще было непонятно, несмотря на большое число исследований.

Некоторая ясность была внесена работами школы Фосса и Фава [79], которые систематизировали реакции дисульфонатов и предложили гипотезу, по которой эти соединения рассматриваются как сульфиты и тиосульфаты  $\text{S}^{2+}$  и  $\text{S}_2^{2+}$  соответственно. Однако значения молекулярной рефракции этих соединений, полученные Гринбергом [77], показали несостоятельность этой гипотезы. Новые методы синтеза дисульфоновых кислот однозначно доказали их принадлежность к производным сульфанов (раздел VI, Б, 1), а не к  $\text{S}^{2+}$  и  $\text{S}_2^{2+}$ .

Куртенакер [93] разработал довольно сложные аналитические методы качественного и количественного определения различных дисульфонатов. Простые химические методы анализа можно использовать с ограничениями, особенно в случае смесей, состав которых постоянно изменяется вследствие неизбежных взаимодействий между исходными реагентами и чрезвычайно лабильными дисульфонатами.

Учитывая эти трудности, представляется желательным разработать физические методы идентификации и разделения дисульфонатов без химического воздействия на соли в водных растворах. Наличие подобных методов является необходимым условием дальнейших исследований в этой области. Они были недавно разработаны Зандом [131], который первым изучил кристаллические формы калиевых солей и на этом основании предложил микрокристаллоскопический метод анализа. Дисульфонат тетрасульфана (гексатионат) имеет две формы. Этот факт привел к обнаружению ранее неизвестной кислой соли  $\text{KHS}_6\text{O}_6$ , которую легко можно отличить от нормальной соли  $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$  химическими методами, а также по форме его макрокристаллов и по рентгенограмме.

Точные измерения экстинкции в ультрафиолетовой области с учетом погрешности позволили Занду проводить определения отдельных дисульфонатов и количественно анализировать их смеси, если качественно известны компоненты смеси.

Твердые соли можно определить по их инфракрасным спектрам, причем метод позволяет обнаруживать примеси в количестве 5% и выше. Таким образом, метод ИК-спектроскопии применим для анализа дисульфонатов дисульфанов в довольно широких пределах.

Определение диэлектрической проницаемости дисульфонатов позволило дать определенную характеристику различным членам гомологических рядов. В случае дисульфоната трисульфана (пентатионата) эти измерения показали, что связанная вода не является истинно кристаллизационной водой, фиксированной в кристаллической решетке.

Для качественного и количественного анализов дисульфонатов вполне применим метод осциллографической полярографии.

Подробно исследовано применение метода ионного обмена для количественного разделения дисульфонатов, причем он пригоден для разделения  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ .

Стейнл [132] тщательно изучил возможности хроматографического разделения дисульфонатов и показал, что этот метод в последнее время переоценивался. Это обусловлено нестабильностью исследованных солей и отсутствием данных по их различным взаимодействиям с примесями (главным образом сульфитами и тиосульфатами, которые практически всегда присутствуют при обычных синтезах солей). Вследствие чрезвычайно высокой реакционной способности дисульфонатов с самыми различными соединениями (даже с водой), вероятно, не может быть использована для разделения смесей и хроматография на бумаге. Время, необходимое для разделения этими методами, слишком длительно. Это справедливо при любых хроматографических разделениях радиоактивных дисульфонатов, меченных  $\text{S}^{35}$ . Несмотря на большую чувствительность по сравнению с обычными методами, они менее точны, так как решающим фактором является скорость определения. Достоверными результатами анализа смесей дисульфонатов можно считать данные, полученные в пределах секунд, а не в пределах целых часов. Поэтому дисульфонаты непригодны для анализа новыми методами. Их химия слишком сложна для этой цели.

*Структура.* В 1869 г. Бломстранд [15] и годом позже Д. И. Менделеев [10] представили дисульфонаты в виде неразветвленных цепей из атомов серы. Однако позже многие авторы предпочли формулы с разветвленными цепями, основываясь главным образом на том, что действие основных реагентов,

таких, как гидроокиси, сульфиты и цианиды, на дисульфонаты ди-, три- и тетрасульфанов вызывает выделение определенного количества атомов серы, которые, следовательно, не могли входить в неразветвленную цепь.

В настоящее время совершенно достоверно известно, что дисульфоновые кислоты обладают неразветвленной структурой. Это доказано не только химическими свойствами, но и определением физических свойств, таких, как рефракция, вязкость, электропроводность [83], спектры комбинационного рассеяния [32] и  $K_{\alpha}$ -рентгеновская флуоресценция [33]. Самыми убедительными аргументами неразветвленного строения являются рентгено-структурные исследования солей, выполненные главным образом Фоссом, опубликовавшим недавно прекрасный обзор по этому вопросу [66]. Согласно Фоссу, в политионатах встречается два типа связи сера — сера: между атомами двухвалентной серы в середине цепи и между атомами двухвалентной серы и атомом серы сульфоната на концах. Эти два типа связей S — S имеют различную длину. Значения длины связи S — S на концах, определенные для девяти солей, в среднем равны  $2,11 \pm 0,01$  Å. Связи S — S в середине цепи имеют такую же длину, как и связи S—S в ромбической сере (в пределах ошибки опыта) в органических ди- и трисульфидах, а именно 2,04 Å.

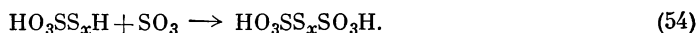
Это различие в длине связи сера — сера между двумя типами показывает, помимо возможного эффекта различной гибридизации орбит  $\sigma$ -связей у двухвалентной и сульфонатной серы, что связи между атомами двухвалентной серы имеют *pd*-характер  $\pi$ -связей или, что менее вероятно, концевые связи длиннее одинарных связей S — S.

## Б. Свободные дисульфоновые кислоты сульфанов $H_2S_xO_6$

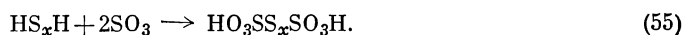
Только следующие члены этого ряда известны в разбавленном водном растворе:  $H_2S_3O_6$ ,  $H_2S_4O_6$ ,  $H_2S_5O_6$  и  $H_2S_6O_6$ , которые получают обычно в виде сложных смесей при еще не определенных реакциях и разделяются лишь длительной дробной кристаллизацией их солей.

### 1. Методы получения

Химия дисульфоновых кислот значительно прояснилась после открытия в 1957 г. моносulфоновых кислот (раздел VI). Моносulфоновые кислоты при взаимодействии с трехокисью серы в эфирном растворе в результате простой строго направленной реакции с количественным выходом дают безводные дисульфоновые кислоты [118]:

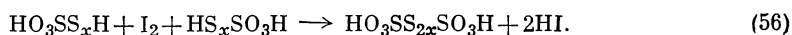


Этим методом получены следующие соединения:  $H_2S_3O_6$ ,  $H_2S_4O_6$ ,  $H_2S_5O_6$ ,  $H_2S_6O_6$ ,  $H_2S_7O_6$  и  $H_2S_8O_6$ . Можно также исходить непосредственно из сульфанов; для реакции следует брать стехиометрические количества реагентов, а именно  $H_2S_x : SO_3 = 1 : 2$ :



Полученные этими методами безводные дисульфоновые кислоты в достаточной степени свободны от побочных продуктов и других примесей.

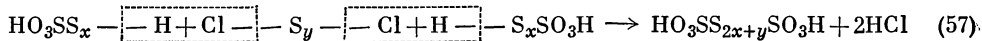
Третий метод синтеза дисульфоновых кислот заключается в окислении моносulфоновых кислот иодом в водной среде:



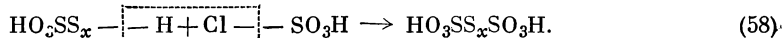
Окисление тиосерной кислотой известно давно и используется в количественном анализе для иодометрии. Этот метод дает высшие члены ряда дисульфоновых кислот в достаточно чистом состоянии:  $H_2S_4O_6$ ,  $H_2S_6O_6$ ,  $H_2S_8O_6$ ,  $H_2S_{10}O_6$ ,  $H_2S_{12}O_6$  и  $H_2S_{14}O_6$ . Если вместо иода в качестве окислителя взять стехио-

метрическое количество хлора, то по реакции (56) можно получать эти кислоты в безводной среде [123].

Дисульфоновые кислоты можно получить также при конденсации моносульфоновых кислот с хлорсульфанами [64, 146, 148]:



или с хлорсульфоновой кислотой [64, 137]:



Барбиери и Бруно [6, 7] обнаружили высшие дисульфоновые кислоты, содержащие вплоть до 12 атомов серы в цепи, при исследовании жидкости Вакенродера.

Некоторые результаты Вейца и сотрудников указывают, что ряд дисульфоновых кислот распространяется вплоть до гидрофильных серных зольей Одена, которые представляют собой, по-видимому, натриевые соли  $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$  с  $x = 50-100$ . Устойчивость солей в отношении выделения серы уменьшается в ряду до  $x = 20$ , а затем увеличивается при приближении к золям серы.

## 2. Строение и свойства

Дисульфоновые кислоты растворяются в воде и эфире, причем водные растворы быстро разрушаются, тогда как безводные эфирные растворы устойчивы при комнатной температуре в течение некоторого времени. Из этого раствора можно выделить сильные двухосновные кислоты в виде их диэфиратов  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , которые представляют собой при обычных условиях бесцветные маслянистые жидкости. Высшие члены ряда дисульфоновых кислот (выше  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ) чрезвычайно чувствительны даже к следам щелочи, а устойчивость водных растворов максимальна у  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ . Эти свойства объясняются отсутствием экранирования атомов серы в цепи. В разделе X рассматриваются некоторые наиболее важные химические реакции дисульфоновых кислот, такие, как взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

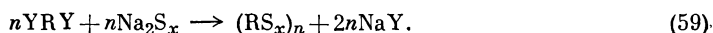
Структура этих соединений полностью доказана; они представляют собой неразветвленные цепи из атомов серы с двумя группами  $\text{SO}_3\text{H}$  на концах.

## VIII. ТИОКОЛОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тиоколами называются полимерные соединения состава  $(\text{C}_x\text{H}_{2x} - \text{S}_y)_n$ , причем водородные атомы могут быть частично или полностью замещены различными органическими группами.

### A. Алкилполисульфидные полимеры

Алкилполисульфидные полимеры получают в основном по реакции



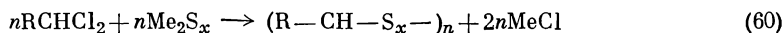
Процесс представляет собой, по существу, нуклеофильное замещение реакционноспособной концевой группы полисульфидным анионом. Механизм этих реакций можно рассматривать как процесс полимеризации.

Эти реакции дают каучукоподобные продукты, которые вследствие устойчивости к растворителям нашли практическое применение в качестве футеровочного материала для бетонных резервуаров, изоляции топливных баков, различных промышленных покрытий, вулканизирующих агентов и т. д.

Большинство работ по тиоколам посвящено их промышленному получению и применению. Хотя в этой области имеется много интересных и важных проблем, в данном обзоре они не рассматриваются, так как он посвящен основам химии полимерных соединений со связями сера — сера, а не их техническим аспектам. Беренбаум и Панек [12] дают чрезвычайно полный

обзор этого интересного класса соединений, начиная от их открытия в 1838 г. и вплоть до самой последней литературы 1958 г. Большинство применяемых сейчас тиоколов представляют собой замещенные этиленовые тетрасульфиды  $-(\text{—RCHCH}_2\text{—S}_4\text{—})_x$ .

Несмотря на огромное число публикаций [12], существует чрезвычайно мало реакций, дающих эти полимеры. Это в особенности относится к метиленовым полисульфидам. До обстоятельных работ Шмидта и Блетнера [120, 121] основная реакция между наиболее простым бифункциональным галогензамещенным углеводородом — хлористым метиленом — и сульфидами или полисульфидами была исследована лишь в смеси с формальдегидом. Блетнер исследовал реакцию



с хлористым метиленом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , бензальхлоридом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  и хлористым этилиденом и, с другой стороны, с сульфидами от  $\text{Me}_2\text{S}$  до  $\text{Me}_2\text{S}_8$  ( $\text{Me} = \text{H}, \text{Na}$  и  $\text{K}$ ). В простейшем случае с  $x = 1$  и  $\text{R} = \text{H}$  получается тиоформальдегид, который сразу же полимеризуется вследствие неустойчивости мономера. Тримерный тиоформальдегид  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  и некоторые формы с высоким молекулярным весом  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  известны уже давно; они были получены при взаимодействии формальдегида с сероводородом. Новый метод позволяет получить чистый кристаллический  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  или гомогенный высокомолекулярный  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  с очень хорошими выходами при реакции хлористого метилена с  $\text{MeSH}$ , причем степень полимеризации зависит от воспроизводимости условий реакции.

В ходе этих исследований был выделен новый низкомолекулярный член этого ряда тетрамер  $(\text{CH}_2\text{S})_4$ , который представляет собой белые кристаллы с температурой плавления  $42^\circ$ . Он получается при симметричном замещении четырех атомов серы в кольце  $\text{S}_8$  четырьмя группами  $\text{CH}_2$ .

В присутствии триэтиламина жидкий сероводород при комнатной температуре и под давлением реагирует с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с образованием полимерных продуктов состава  $(\text{CH}_2\text{S}_{1,1})_n$ . Свойства этих веществ аналогичны свойствам полимерных тиоформальдегидов, за исключением того, что первые содержат вместо нормальных связей  $\text{—C—S—C—}$  около 10% дисульфидных мостиков  $\text{—C—S—S—C—}$ .

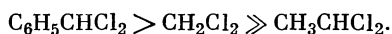
Взаимодействие хлористого метилена с полисульфидами щелочных металлов в гомогенной водно-органической среде дает полимеры  $(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_3)_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_4)_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_5)_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_6)_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_7)_n$  и  $(\text{CH}_2\text{S}_8)_n$ , которые представляют собой нерастворимые каучукоподобные массы. Соединения  $(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  и  $(\text{CH}_2\text{S}_8)_n$  — хрупкие вещества, остальные члены ряда мягче, а  $(\text{CH}_2\text{S}_5)_n$  ведет себя подобно вязкой жидкости. При нагревании выше  $100^\circ$  эти полимеры вначале размягчаются, а затем около  $150\text{—}200^\circ$  происходит их разрушение.

Хлористый бензилиден реагирует с полисульфидами легче, чем с хлористым метиленом, причем получены следующие соединения:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_2)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_3)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_4)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_5)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_6)_n$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_7)_n$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_8)_n$ , представляющие собой красные вещества с очень высокой вязкостью. С увеличением содержания серы они становятся более хрупкими. Очевидно, небольшие количества непрореагировавшего хлористого бензилидена играют роль размягчителей. Они могут быть удалены длительной обработкой водяным паром, причем остается стеклообразный хрупкий материал. Аналогичные продукты дают также реакции бензальдегида с сульфанами.

В отличие от метиленполисульфидов некоторые бензальполисульфиды немного растворимы в сероуглероде, что дает возможность определить молекулярный вес вискозиметрическим методом Штаудингера. Найдено, что средняя степень полимеризации составляет около 50, а молекулярный вес находится в пределах  $\sim 8000\text{—}17\,000$ .

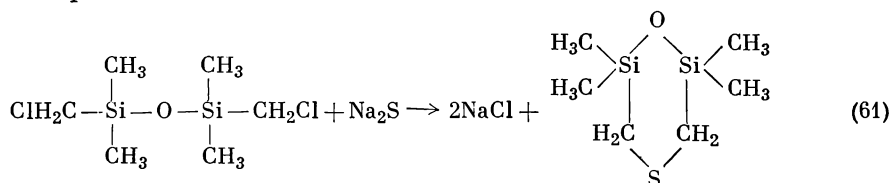
Если хлористый бензилиден легче взаимодействует с полисульфидами, чем хлористый метилен, то для хлористого этилидена действительно обратное: это соединение не реагирует с полисульфидами в водно-спиртовых растворах при нормальных условиях. Реакция протекает только в очень концентрированных растворах в запаянных трубках при высоких температурах, однако в этих условиях получают низкомолекулярные вещества  $(\text{CH}_3\text{CHS}_x)_n$  (например,  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_n$  выделяется в виде октамера), хотя и достаточно чистые.

Блетнер и Шмидт дали следующий порядок реакционной способности дизамещенных галогеноуглеводородов по отношению к полисульфидам:

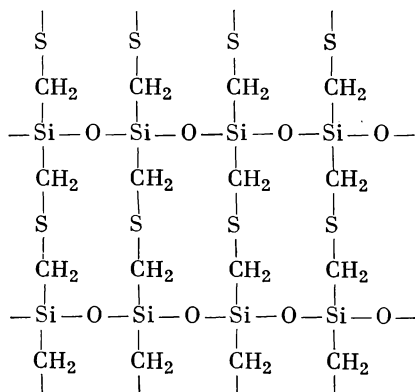


Данные исследований поведения хлористого метилена и его производных по отношению к сульфидам и полисульфидам были недавно использованы для синтеза новых классов полимерных соединений, имеющих, по-видимому, значительное практическое применение [143, 145].

Тиоколы и силиконы представляют собой два совершенно различных класса пластиков с различными свойствами и различным использованием. Однако путем взаимодействия между хлорированными силоксанами и сульфидами или полисульфидами получают соединения со свойствами, характерными для обоих вышеуказанных классов. Так, симметричный дихлорметилтетраметилдисулфоксан реагирует с сульфидами, образуя очень интересное новое соединение, причем в этом случае предпочтительнее оказалась циклизация полимера:



В то время как эта реакция дает низкомолекулярный продукт, полимеры с очень интересными свойствами получают при взаимодействии хлорированных силоксанов с сульфидами или полисульфидами. Силиконы можно вулканизировать в настоящем смысле этого слова, причем силоксановые цепи или кольца связываются между собой мостиками  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  или  $\text{C}-\text{S}_x-\text{C}$ , количество которых, а вместе с этим свойства конечных пластиков, может изменяться в зависимости от числа  $\text{C}-\text{Cl}$ -групп в исходном веществе. Получаются обычно прозрачные, очень жесткие, химически и термически стабильные продукты при 100%-ном сшивании серой. Ниже представлен фрагмент одной из недавно полученных макромолекул:

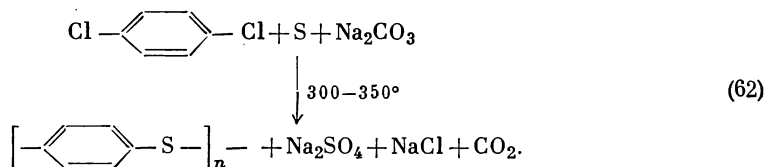




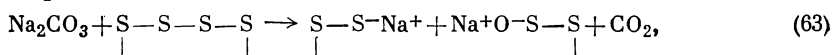
### Б. Фениленовые полисульфиды

Несмотря на большую химическую инертность галогенов в бензольном кольце Макалум [96—98] в очень жестких условиях получил полимеры из таких соединений, как *n*-дихлорбензол. Полимеризация проводилась в откачанной запаянной трубке, содержащей смесь порошкообразной серы, карбоната натрия и дигалогенид. Реакция в основном заканчивается в течение 20 час при температуре 300—400° с образованием твердых продуктов. Эти продукты при температуре 180—200° становятся пластическими, что позволяет при их обработке использовать литье под давлением. В интервале 250—350° вещества плавятся. Молекулярный вес полимеров достигает 20 000. Подобные соединения представляют значительную ценность, так как наличие фениленовой группы в основной цепи придает регулярность и жесткость структуре.

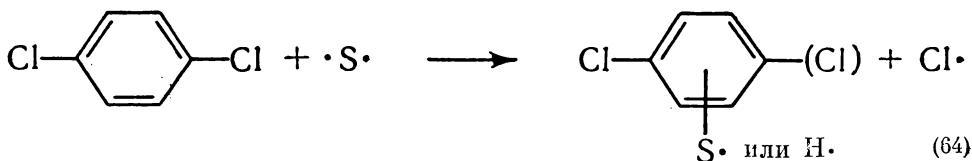
Механизм полимеризации Макалума и строение получающихся полимеров подробно исследованы Ленцем и сотрудниками [94, 95], которые установили, что этот процесс представляет собой поликонденсацию между арилгалогенидом и неорганическим сульфидом в отсутствие растворителя. Наиболее основательно исследована мономерная система. Реакцию можно представить следующим образом:



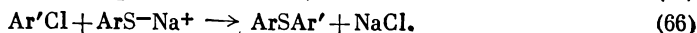
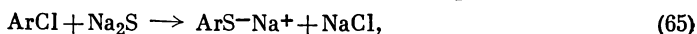
В этой системе, как полагают, вначале в расплаве реагируют сера и карбонат натрия, образуя сульфид натрия, который затем в свою очередь взаимодействует с *n*-дихлорбензолом и дает полимеры. Вероятно, в этой системе протекают довольно сложные реакции: нуклеофильное замещение типа окислительно-восстановительных реакций полисульфидов и серокислородных соединений, например



свободнорадикальное замещение в ароматическом кольце



и нуклеофильное замещение в нереакционноспособных арилгалогенидах:



Вышеуказанная поликонденсация, вероятно, представляет собой комбинацию этих реакций с образованием более или менее отчетливо выраженных стадий.

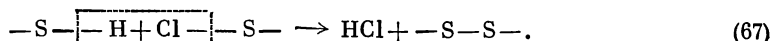
Проведено сравнение полученных гомополимеризацией по методу Макалума и сополимеризацией полимерных соединений с линейными фениленовыми сульфидными полимерами, образующимися при самоконденсации *n*-хлортиофеноксида, включая растворимость, температуры размягчения и плавления, данные рентгенографического и ИК-спектрального анализа, термическую

устойчивость (дифференциальный и гравиметрический термический анализ). В результате этого сравнения установлено, что полимеры Макалума и линейные полифениленовые сульфиды в сущности идентичны по всем исследованным свойствам, даже в том случае, если полимер Макалума содержит на 15—20% серы больше, чем линейный полимер. Все это позволяет для полимеров Макалума предположить структуру в виде поперечно-шитого ядра, к которому присоединены более или менее длинные линейные цепи.

В условиях полимеризации по методу Макалума недавно выделены некоторые новые низкомолекулярные полимерные фениленовые сульфиды, которые в большинстве случаев растворяются в органических растворителях [129]. Примером может служить декамерный *m*-фениленовый сульфид  $(C_6H_4S)_{10}$  или тример, пентамер, гептамер и нонамер *o*-фениленового сульфида  $(C_6H_4S)_{3, 5, 7 \text{ и } 9}$ . При нагревании они полимеризуются дальше в нерастворимые вещества с очень высокой термической устойчивостью.

### IX. ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТИОКИСЛОТ

Для синтеза целого ряда соединений, например сульфанов, хлорсульфанов, алкилсульфанов и других, хорошо исследован метод конденсации между HS- и ClS-группами с образованием S — S-связей:



Взаимодействие тиосерной кислоты с хлорсульфанами с образованием дисульфоновых кислот может служить примером реакции, где тиосерная кислота используется как вещество, содержащее группы —SH.

Тиокислоты представляют собой тиоаналоги кислородных кислот, в которых один или несколько атомов кислорода замещены атомами серы. Обычно тиокислоты не существуют в свободном состоянии или по крайней мере намного менее устойчивы по сравнению со своими кислородными аналогами. Исключение составляет тритиоугольная кислота  $H_2CS_3$ , которая в отличие от  $H_2CO_3$  устойчива в свободном состоянии в течение некоторого времени.

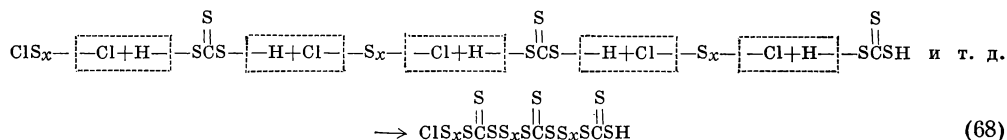
Приведенные в настоящем обзоре результаты еще не опубликованных работ показывают, что для конденсации с хлорсульфанами, кроме  $H_2S_2O_3$ , можно применять и другие тиокислоты, причем образующиеся в этих реакциях новые полимерные соединения обладают очень интересными свойствами [126, 128]. Все они представляют собой производные сульфанов.

#### А. Соединения типа $(CS_x)_n$

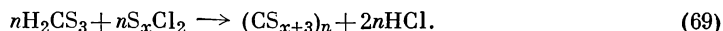
Свободную тиоугольную кислоту  $H_2CS_3$  можно получить осторожным разрушением  $BaCS_3$  (приготовленного из  $Ba(SH)_2$  и  $CS_2$ ) соляной кислотой с выходом около 50%. Сухая кислота растворяется в эфире, хлороформе, сероуглероде и других органических растворителях, причем эти растворы устойчивы при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Медленное прибавление раствора стехиометрического количества хлорсульфана в эфире или хлороформе при энергичном перемешивании к раствору  $H_2CS_3$  в том же растворителе в условиях полного исключения влаги и при охлаждении до  $-78^\circ$  дает оранжево-желтый осадок, причем выделяется также хлористый водород. Продолжительность реакции составляет от 2 до 20 час в зависимости от длины цепи хлорсульфана. Если осадок отделяется слишком рано, то он имеет вид мягкой пластической массы при комнатной температуре, однако после завершения конденсации он становится сухим и порошкообразным. Сущность этих реакций заключается в образовании полимерных

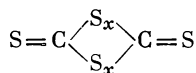
углерод-серных соединений:



Эта конденсационная полимеризация протекает до тех пор, пока не образуются нерастворимые вещества с очень длинными цепями или большими кольцами. Реакцию можно записать следующим образом:



На основе тиоугольной кислоты и  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_6\text{Cl}_2$  с хорошими выходами и удовлетворительной чистотой получили следующие соединения:  $(\text{CS}_4)_x$ ,  $(\text{CS}_5)_x$ ,  $(\text{CS}_6)_x$ ,  $(\text{CS}_7)_x$ ,  $(\text{CS}_8)_x$  и  $(\text{CS}_9)_x$  в виде оранжево-желтых сухих порошков при комнатной температуре; с ростом длины цепи обычно цвет углубляется. Они совершенно нерастворимы в органических растворителях и в воде. Растворимые низкомолекулярные формы не выделены, несмотря на многочисленные попытки получить небольшие кольца типа



Синтез из хлорсульфанов линейной структуры, химические реакции и инфракрасные спектры новых полимеров указывают, что их структура представляется в виде длинных цепей или больших колец из атомов

серы с регулярно внедренными группами  $\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-$  между атомами серы 3, 4, 5, 6, 7 или 8.

Соединения количественно разрушаются при нагревании до  $150-200^\circ$  по реакции



с образованием сероуглерода и пластической серы.

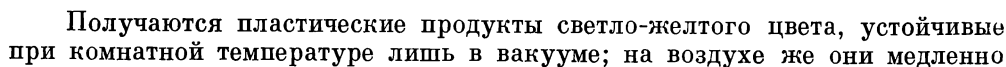
Они очень устойчивы к воде и водным растворам кислот и медленно разрушаются растворами щелочей.

## Б. Соединения типа $(\text{PS}_x)_n$

Взаимодействие хлорсульфанов и тиофосфорных кислот протекает таким же образом, как и рассмотренные выше реакции конденсации хлорсульфанов и тиоугольных кислот [128].

### 1. Фосфиновые кислоты сульфанов

Монотиофосфиновая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  содержит только одну группу  $\text{HS}$ , способную к реакциям конденсации, и поэтому при взаимодействии с хлорсульфанами должна давать хорошо определяемые низкомолекулярные соединения. В действительности реакция протекает именно таким образом — в эфирном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  реагирует с  $\text{SCl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  при низких температурах

$$\begin{aligned} (\text{HO})_2\text{OPS}-\boxed{-\text{H}+\text{Cl}-}-\text{S}-\boxed{-\text{Cl}+\text{H}-}-\text{SPO}(\text{OH})_2 \rightarrow \\ \rightarrow 2\text{HCl}+(\text{HO})_2\text{OPS}-\text{S}-\text{SPO}(\text{OH})_2, \end{aligned} \quad (74)$$


выделяют сероводород. Эти продукты не растворяются в органических растворителях и в воде, однако разрушаются водными растворами щелочей. При нагревании выше 220° соединения разрушаются.

## X. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ЦЕПНЫМИ СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Получение моносulьфоновых кислот (раздел VI) [116] и обнаружение их тесной связи с сульфанами (раздел III), с одной стороны, и дисульфоновых кислот (политионовых), с другой, освещает в существенно новом свете многие разделы химии серы, которые раньше зачастую считались не связанными друг с другом. Эти данные служат исходной точкой для понимания довольно большого разнообразия сложных реакций дисульфонов, но являются одновременно очень важными для понимания многих реакций в химии серы, что показано нижеследующими примерами.

### A. Взаимодействие сульфоновых кислот с нуклеофильными реагентами

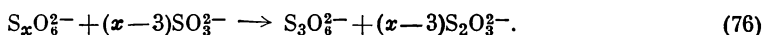
Многие реакции дисульфонов, которые раньше трудно поддавались объяснению или вовсе были необъяснимыми, могут быть теперь легко объяснены на основе того представления, что политионаты не сульфиты или тиосульфаты с положительными катионами серы  $S_2^{2+}$  или  $S^{2+}$ , а производные сульфанов  $H_2S_x$ . (В этом обзоре уже применяется новая номенклатура. В случае дитионовой кислоты  $H_2S_2O_6$  эта номенклатура логически не применяется; таким образом ясно подчеркивается, что эта кислота не находится в прямой химической связи с высшими членами ряда  $H_2S_xO_6$  и часто обозначается как «политионовая кислота».)

Исследование химического поведения моносulьфоновых кислот показывает, что они образуются в качестве промежуточных соединений в целом ряде большей частью очень сложных реакций в химии серы. Вполне естественно, что без знания генетической взаимозависимости этих соединений многие экспериментально наблюдаемые реакции не могли получить удовлетворительного объяснения.

Тот факт, что обработка моносulьфоновых кислот сульфитом, цианидом, сульфидом, щелочью и т. п. дает те же самые продукты разложения, которые образуются из дисульфоновых кислот, позволяет сделать заключение о том, что моносulьфоновые кислоты всегда являются первыми продуктами разложения дисульфоновых кислот. С этой точки зрения можно объяснить все многочисленные простые реакции дисульфоновых кислот как вид процесса расщепления этих соединений посредством  $H_2SO_3$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$  и других реагентов. Цепь из атомов серы расщепляется путем присоединения нуклеофильного реагента к зарождающемуся свободному концу цепи. Во всех этих реакциях, протекающих без исключения ступенчато, при первоначальном расщеплении образуется моносulьфоновая кислота. Из огромного количества экспериментального материала внимание будет сосредоточено лишь на нескольких примерах.

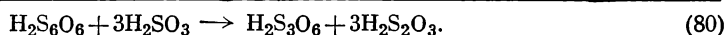
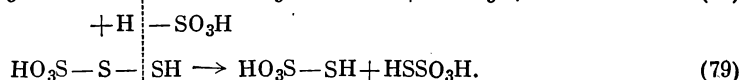
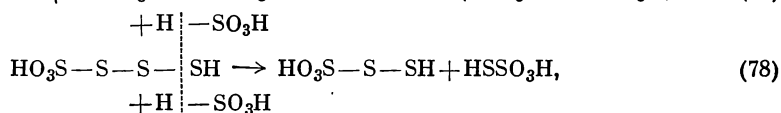
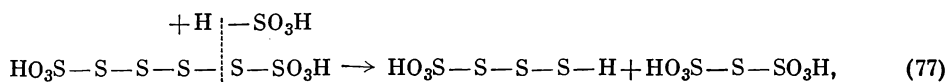
#### 1. Сульфитное разрушение сульфоновокислот сульфанов

Взаимодействие дисульфонов сульфанов с избытком сульфита в водном растворе известно уже давно и применяется в аналитической химии:



Реакция дает количественно тиосульфат и дисульфонат моносulьфана [79]. Для объяснения механизма этой реакции было предложено несколько гипо-

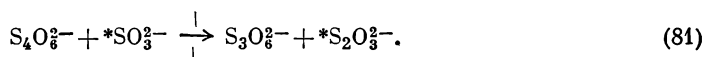
тез [79], которые в большинстве случаев противоречат друг другу и не соответствуют современным представлениям. В настоящее время считается установленным, что взаимодействие дисульфонов с сульфитом протекает следующим путем (для примера взята дисульфоновая кислота тетрасульфана):



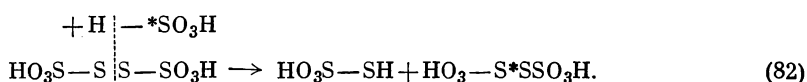
Таким образом, дисульфоновая кислота разрушается сульфитом до тиосульфата и дисульфоната моносульфана через стадии образования моносульфоновой кислоты трисульфана  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_5$  и моносульфоновой кислоты дисульфана  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_5$ .

Это объяснение сульфитного разложения дисульфонов делает вполне понятными экспериментальные данные Христиансена [20], полученные с использованием радиоактивной серы в качестве индикатора. Раньше сульфитное расщепление дисульфонов объяснялось сильным стремлением сульфита к присоединению серы и тем самым к образованию четырехкоординированной серы. В случае дисульфонов дисульфана, например, реакция заключалась в отщеплении атома серы от дисульфоната дисульфана с образованием дисульфоната моносульфана и присоединении этого атома серы к сульфиту с образованием тиосульфата.

Если эта простая схема верна, то при использовании меченой серы вся активность должна находиться в тиосульфате:



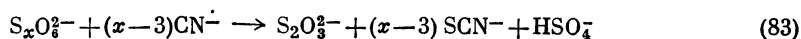
Опыт дает обратную картину. Вся активность сосредоточена в дисульфонате моносульфана, а тиосульфат совершенно свободен от меченой серы. Эти первоначально удивительные результаты хорошо объясняются новой интерпретацией:



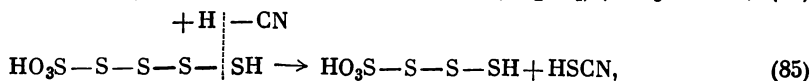
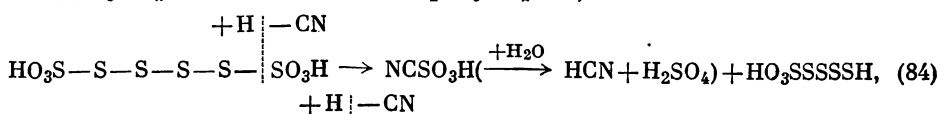
Совершенно ясно, что активность должна находиться только в дисульфонате моносульфана и совсем не должна содержаться в тиосульфате, что и наблюдается в действительности.

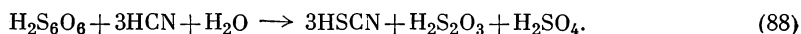
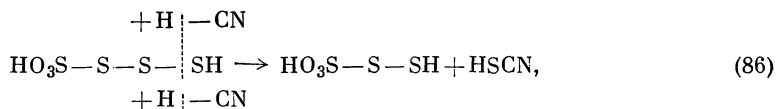
## 2. Цианидное разрушение сульфоновых кислот

Давно известно, что цианидное разрушение дисульфонов по уравнению



можно удовлетворительно объяснить при помощи следующих стадий (для случая с дисульфоновой кислотой тетрасульфана):

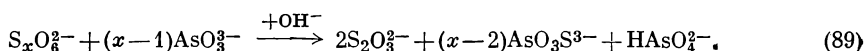




Это полностью согласуется с поведением дисульфоновых, а также моносulфоновых кислот при избытке цианида в водных растворах.

### 3. Арсенитное разрушение сульфоновых кислот

До работ Вёгерле [141] детальных исследований взаимодействия арсенита с дисульфонатами не проводилось. Исследования этого автора показали, что дисульфоновые кислоты реагируют с арсенитом в водном растворе:

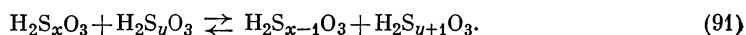
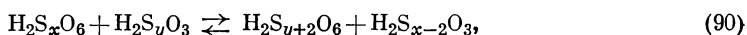


Таким образом, эти реакции показывают, что механизм арсенитного разложения дисульфонатов аналогичен механизму сульфитного и цианидного разложения. При этом образуются тиосульфат и моноарсенат в стехиометрических количествах.

Тот же самый механизм реакции, очевидно, справедлив для взаимодействия моно- и дисульфоновых кислот с ионами  $-\text{SH}$  и  $-\text{OH}$ .

### 4. Саморазрушение сульфоновых кислот

Известно, что любой раствор дисульфоната в присутствии сернистой кислоты или тиосульфата разлагается самым различным образом с образованием всех остальных членов ряда дисульфонатов. Если формально включить сернистую кислоту в ряд моносulфоновых кислот  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ , то все эти реакции объясняются очень просто двумя следующими общими уравнениями:



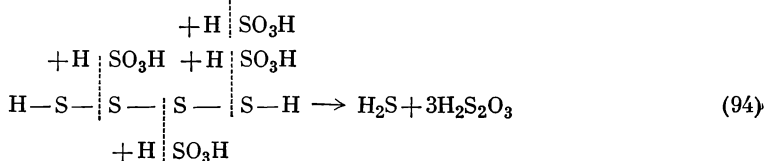
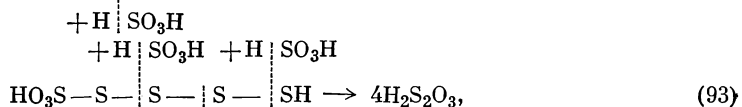
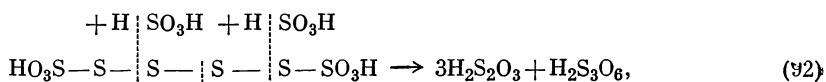
Первое уравнение представляет собой первую стадию расщепления. Моносulфоновая кислота, образующаяся при содержании более 2 атомов серы в молекуле, разрушается дальше по второму уравнению, которое применимо ко всем следующим стадиям. С помощью этих двух уравнений можно интерпретировать почти все реакции дисульфонатов в водном растворе в присутствии сульфита или тиосульфата в основном как равновесные реакции между различными членами рядов моносulфоновых и дисульфоновых кислот. Для проверки этих гипотез о путях разрушения серных цепей желательно исследовать и другие соединения, содержащие цепи из атомов серы.

### Б. Взаимодействие сульфанов с нуклеофильными реагентами

В качестве наиболее подходящих цепных соединений серы для вышеупомянутых исследований могут служить сами сульфаны, так как Фехер и его ученики доказали, что эти соединения обладают неразветвленной структурой. В этой связи изучено поведение некоторых сульфанов в водном растворе в присутствии сульфита натрия.

### 1. Сульфитное разложение сульфанов

При сравнении механизма сульфитного разложения дисульфоновых и моносульфоновых кислот сульфанов и сульфитного разложения сульфанов можно получить такую схему для тетрасульфана и его сульфоновых кислот:



Таким образом, сульфитное разложение 1 моля дисульфоната сульфана всегда должно давать 1 моль дисульфоната моносульфана и такое количество тиосульфата, которое зависит от длины цепи дисульфоната сульфана, что и подтверждается опытом. Разложение моносульфоновых кислот по этой схеме не дает, однако, дисульфоната моносульфана; как показано экспериментально, образуется количественно тиосульфат [уравнение (93)].

Если вышеуказанные положения абсолютно верны, то взаимодействие любого сульфана с сульфитом должно давать 1 моль сероводорода и тиосульфат, количество которого соответствует содержанию серы в исходном веществе. Опыт подтверждает это. При встряхивании эфирного раствора сульфана с избытком водного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  чрезвычайно быстро происходит разрушение сульфана с образованием сульфида и тиосульфата. Через некоторое время сульфид может быть осажден в виде  $\text{CdS}$  или  $\text{ZnS}$  прибавлением  $\text{CdCO}_3$  или  $\text{ZnCO}_3$ , осадок ( $\text{CdS}$  и избыток  $\text{CdCO}_3$ ) отфильтровывают и сульфид определяют титрованием иодом. Избыток сульфита в фильтрате можно связать раствором формалина, тиосульфат же непосредственно определяют титрованием иодом.

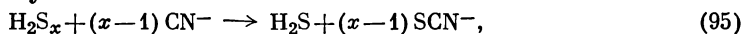
Опыт показывает, что в случае данного сульфана всегда получается одинаковое отношение иода, пошедшего на титрование  $\text{CdS}$ , к иоду, израсходованному на титрование тиосульфата. Для дисульфана  $\text{H}_2\text{S}_2$  это отношение равно 2 : 1, для трисульфана — 2 : 2, для тетрасульфана  $\text{H}_2\text{S}_4$  — 2 : 3, а вообще для данного сульфана  $\text{H}_2\text{S}_x$  оно выражается формулой 2 : (x — 1) (естественно, тиосульфат не образуется при сульфитной обработке  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Сульфитное разрушение 1 моля дисульфана дает 1 моль сульфида и 1 моль тиосульфата; 1 моль трисульфана образует при этом 1 моль сульфида и 2 моля тиосульфата; 1 моль тетрасульфана — 1 моль сульфида и 3 моля тиосульфата, что согласуется со ступенчатым сульфитным разложением самих сульфанов, которые получают при аналогичном сульфитном разрушении моно- и дисульфоновых кислот сульфанов. Поэтому механизм реакции линейных полисульфидов водорода с сульфитом в водном растворе носит ступенчатый характер и аналогичен сульфитному разложению моно- и дисульфоновых (политионовых) кислот сульфанов, протекающему с разрывом связей  $\text{S} - \text{S}$  под действием нуклеофильного реагента. Поскольку взаимодействие сульфанов с сульфитом протекает быстро и количественно, эту реакцию можно использовать с прекрасными результатами для количественного определения очень небольших количеств сульфанов одновременно с определением содержания серы в молекуле. Операция выполняется быстро и не требует особой аппаратуры.

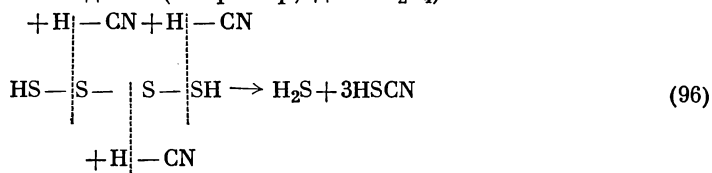


## 2. Цианидное разрушение сульфанов

Для цианидного разложения сульфанов вполне применим тот ход рассуждений, который был принят в случае их сульфитного разложения. Это дает следующую схему:



причем реакция идет по стадиям (например, для  $\text{H}_2\text{S}_4$ ):



Эту реакцию, как и сульфитное разложение, можно использовать для надежного количественного определения сульфанов [139].

## В. Взаимодействие серы с нуклеофильными реагентами

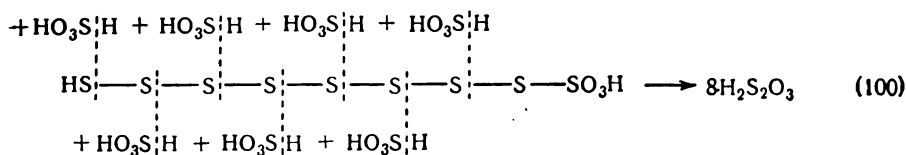
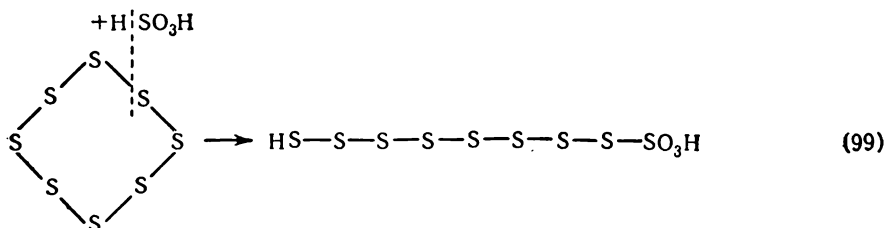
После успешного объяснения механизма сульфитного разрушения моно- и дисульфоновых кислот сульфанов представляло интерес рассмотреть поведение в этих условиях простейшего вещества, содержащего связи S—S,—элементарной серы. Давно известно, что элементарная сера растворяется в кипящем водном растворе сульфита натрия с образованием тиосульфата натрия и эта реакция используется даже для получения тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Однако механизм этой реакции в литературе не описан и обычно объясняется следующим образом:



Это уравнение не отражает истинного механизма процесса, а показывает только исходные вещества и конечные продукты, так как сера в условиях синтеза тиосульфата представляется не как атомарная, а в виде кольца  $\text{S}_8$ . Поэтому вышеуказанное уравнение в действительности должно быть записано с учетом структуры элементарной серы:



Если образование тиосульфата действительно протекает по этому уравнению, то мы имеем дело с реакцией 9-го порядка, что очень маловероятно. Поэтому ясно, что известное образование тиосульфата из серы и сульфита натрия должно проходить через промежуточные стадии. Если использовать выше-рассмотренные гипотезы по расщеплению серных цепей нуклеофильными реагентами для взаимодействия элементарной серы с сульфитом, то получится следующая схема:



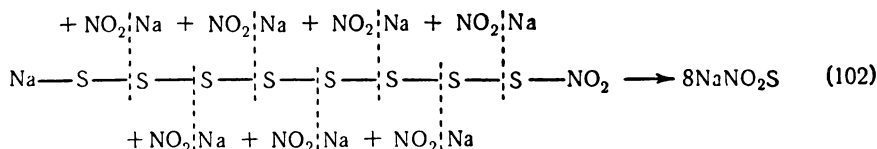
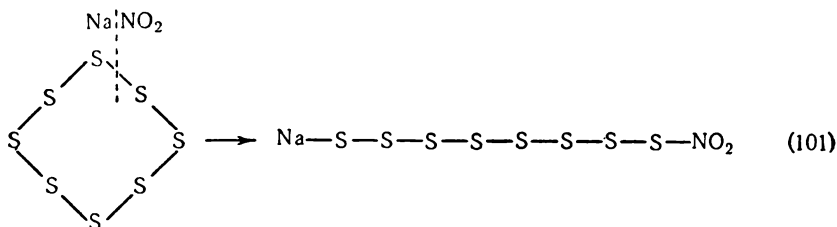
Таким образом, вначале связь S — S расщепляется с присоединением к свободным концам  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$  или  $\text{SO}_3^{2-}$  и образованием моносulьфоновой кислоты октасульфана, которая подвергается дальнейшему ступенчатому разложению уже по исследованному ранее механизму разрушения моносulьфовых кислот сульфанов сульфитом.

Таким образом, применение данных, полученных при изучении поведения недавно открытых моносulьфовых кислот сульфанов, к реакциям элементарной серы с сульфитом ведет к первому экспериментальному доказательству оригинальных теоретических идей Фосса [65], выдвинутых в 1950 г. Фосс правильно предсказал первую стадию этой реакции (эта первая стадия установлена также кинетическими измерениями взаимодействия серы с тритичными фосфинами [10] и цианидом [9] Бартлетом и сотрудниками) и сделал неправильное заключение, что «серные цепи, содержащие на концах сульфитные группы, представляют собой только неустойчивые промежуточные соединения». Напротив, моносulьфовые кислоты сульфанов, которые тогда еще не были известны, оказались устойчивыми; при соответствующих условиях они могут быть выделены. Согласно этой схеме, из одной молекулы  $\text{S}_8$  должно возникать 8 молекул тиосульфата. Определение скорости этой реакции подтверждает расщепление колец  $\text{S}_8$  с образованием моносulьфоновой кислоты октасульфана, тогда как дальнейшие стадии разрушения этого соединения протекают более быстро через моносulьфовые кислоты гептасульфана, гексасульфана, пентасульфана, тетрасульфана, трисульфана, дисульфана и, наконец, моносульфана (тиосерная кислота).

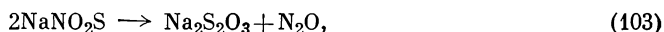
На основе этой интерпретации образования тиосульфата из элементарной серы и сульфита натрия можно вывести заключение, что в противоположность обычному мнению реакция протекает не путем простого присоединения серы к сульфит-иону, а скорее представляет собой процесс расщепления кольца  $\text{S}_8$  сульфитом натрия или является результатом стремления центрального атома с координационным числом 4 к своему насыщению. Если это верно, то реакция должна протекать количественно, что и подтверждается экспериментом. При кипячении в течение 1 час элементарной серы и избытка водного раствора сульфита натрия в нейтральном или слабощелочном растворе, как и в результате гидролиза сульфита, происходит количественное образование тиосульфата, который можно определить после предварительного связывания избытка формалином прямым иодометрическим титрованием.

Однако на холоду реакция между серой и сульфитом не идет. Это объясняется не кинетическими факторами, как предполагали ранее, а тем, что сера в этих условиях в водном растворе слишком гидрофобна, чтобы взаимодействовать с сульфитом. Однако если предварительно растворить серу в таком органическом растворителе, как хлороформ или четыреххлористый углерод, а затем прибавить водный раствор избытка сульфита натрия вместе с достаточным количеством такого органического растворителя, как ацетон или метиловый спирт, для гомогенизации водной и органической фаз, то вся сера количественно реагирует с сульфитом в течение 30 сек с образованием тиосульфата, определяемого затем иодометрически. Этот метод может оказаться удобным для определения серы или ее растворов в органических растворителях, что необходимо, например, в резиновой промышленности, и более важен и удобен, чем метод на основе окисления серы в сульфат с последующим взвешиванием в виде сульфата бария. Взаимодействие серы с сульфитом натрия в водном растворе может сильно ускоряться при прибавлении смачивающих агентов, которые содержатся в любом моющем средстве. На этой основе можно разработать количественный метод определения серы в различных органических и неорганических соединениях. Таким же образом протекает очень полезное цианидное разрушение при комнатной температуре.

Исследовалось также действие на серу и соединения, содержащие серные цепи, некоторых других нуклеофильных реагентов, например нитрита, гриньяровских реактивов, алкилов металлов и т. п. [119]. Эти исследования, которые показывают полную аналогию с рассмотренными выше реакциями, вносят ясность в механизм некоторых давно известных реакций и дают возможность предсказывать новые реакции, имеющие важное препаративное или аналитическое значение. Например, взаимодействие очень слабого нуклеофильного реагента — нитрит-иона с серой в безводной среде ведет к расщеплению кольца  $S_8$ , за которым следует ступенчатое разложение промежуточных продуктов с образованием тионитритов [142]:



Эти неустойчивые соединения разрушаются по реакции



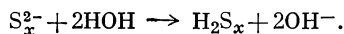
образуя, таким образом, путем очень простой в препаративном отношении реакции чистый и безводный тиосульфат со 100%-ным выходом [142].

Можно полагать, что эти предположения ступенчатого разложения серных цепей с помощью различных оснований дают простой и общий путь рассмотрения всех реакций моно- и дисульфоновых (политионовых) кислот сульфонов, а также производных этих веществ и серы с такими реагентами, как  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HSO_3^-$  и т. д., и установления взаимосвязи между многими подобными реакциями. Расщепление связи  $S-S$  можно представить себе вначале как поляризацию приближающимся нуклеофильным реагентом. Следующей стадией должно быть образование частичной связи между  $S$  и  $X^-$ , сопровождаемое одновременным ослаблением связи  $S-S$  и затем образованием истинной связи между  $S$  и  $X^-$  и полным расщеплением связи  $S-S$ .

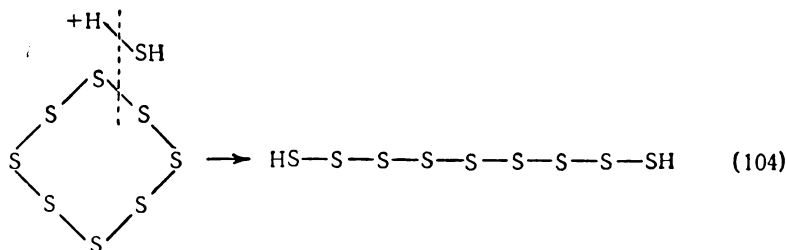
Это представление о взаимодействии между соединениями с серными цепями и реагентами основного характера делает легко понятными многие необъяснимые ранее экспериментальные факты. В качестве примера можно рассмотреть полисульфидный раствор. Хорошо известно, что элементарная сера быстро растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов с образованием полисульфидов. Вначале можно было ожидать, что сера просто присоединяется к сульфидному иону с образованием полисульфидного иона, построенного аналогично сульфит- или сульфат-иону. Однако работы Фехера и его учеников ясно показывают отсутствие подобного механизма в действительности. Полисульфиды построены полностью из неразветвленных серных цепей, хотя этому обстоятельству и нет пока убедительного объяснения. К тому же непонятна причина стабильности полисульфидных растворов вообще.

Известно, что полисульфиды водорода чрезвычайно неустойчивы, а потому они могут получиться только при осторожном вливании полисульфидного

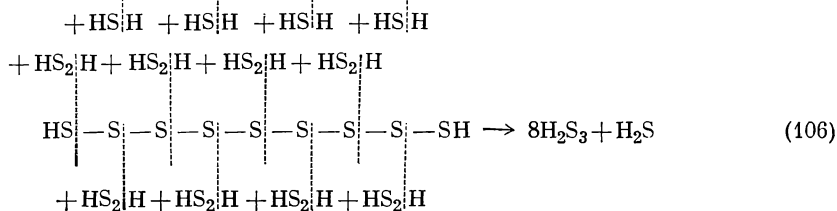
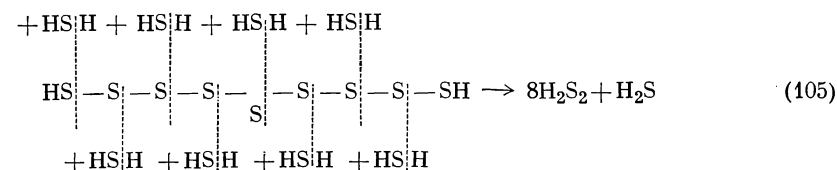
раствора в большой избыток соляной кислоты на холоду и не образуются при обратном порядке прибавления реагентов, а также с другими кислотами или сероводородом. С другой стороны, полисульфидные растворы гидролизуются с образованием сильнощелочных растворов, причем эти растворы содержат свободные сульфаны, которые образуются при реакции



Это кажущееся противоречие можно понять с помощью вышеуказанных положений. Элементарная сера растворяется в сульфидном растворе вследствие того, что кольцо  $S_8$  расщепляется  $S^{2-}$ - или  $\text{SH}^-$ -ионами по реакции



с образованием нонасульфида, который затем распадается на более короткие цепи. В то же время  $S^{2-}$ -ион может давать более длинные цепи, которые в свою очередь могут участвовать в процессе разложения:  $S_2^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  и т. д. Таким образом, процессы в водном полисульфидном растворе можно рассматривать как непрерывное «сульфитное» разрушение полисульфида и одновременный синтез полисульфидов, что можно представить следующими уравнениями:



Поскольку подобные реакции протекают по стадиям, разрушение нонасульфанов проходит через окта-, гепта-, гекса-, пентасульфаны и т. д. параллельно с синтезом сульфанов. В водном растворе существует динамическое равновесие, включая сульфиды с различной длиной цепи. Естественно, что только неразветвленные серные цепи могут принимать участие в этом равновесии. Такой раствор можно назвать «псевдостабильным». Этим обстоятельством объясняется невозможность получения водного раствора полисульфида с определенной длиной цепи при взаимодействии стехиометрических количеств серы и сульфида, из которого последующей обработкой кислотой можно было бы получить чистый сульфид. В каждом случае получается смесь различных полисульфидов водорода.

Этот произвольно выбранный пример наглядно показывает, что исходя из ранее разобранных схем можно логически объяснить многие непонятные реакции. Кроме того, вышеприведенная схема позволяет осуществить классификацию огромного количества разнообразных реакций с единой точки зрения и более глубоко изучить химию серы и ее соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Abrahams S. C., Chem. Abstr., 50, 2233h (1956); Acta Cryst., 8, 661 (1955).
2. Aten A. H. W., Z. physik. Chem., 84, 1 (1913).
3. Aten A. H. W., Z. physik. Chem., 81, 257 (1913); 83, 442 (1913); 86, 1 (1914); 88, 321 (1914).
4. Bacon R. F., Fanelli F., Ind. Eng. Chem., 34, 1043 (1942).
5. Bacon R. F., Fanelli R., J. Am. Chem. Soc., 65, 639 (1943).
6. Barbieri R., Bruno M., J. Inorg. & Nuclear Chem., 14, 148 (1960).
7. Barbieri R., Bruno M., Ricerca sci., 30, 3 (1960).
8. Baroni A., Atti Accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e nat., 14, 28 (1931).
9. Bartlett P. D., Davis R. E., J. Am. Chem. Soc., 80, 2513 (1958).
10. Bartlett P. D., Meguerian G., J. Am. Chem. Soc., 78, 3710 (1956).
11. Beckmann E. et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 103, 189 (1918).
12. Berenbaum M. B., Panek J. R., The Chemistry and Application of Polysulfide Polymers, Thiokol Chemical Corp., Trenton, New Jersey, 1958.
13. Bezzi S., Gazz. Chim. Ital., 65, 704 (1935).
14. Bloch I., Höhn F., Ber. deut. chem. Ges., 41, 1961 (1908).
15. Blomstrand C. W., Chemie der Jetztzeit, 1869, p. 157.
16. Böhme H., Zinner G., Ann. Chem. Liebigs, 585, 142 (1954).
17. Bradt P. et al., J. Research Natl. Bur. Standards, 57, 223 (1956).
18. Braune H., Möller O., Z. Naturforsch., 9a, 210 (1954).
19. Braune H., Peter S., Neveling V., Z. Naturforsch., 6a, 32 (1951); Braune H., Steinbacher E., Z. Naturforsch., 7a, 486 (1952); Peter S., Z. Elektrochem., 57, 289 (1953).
20. Christiansen J. A., Drost-Hansen W., Nature, 164, 759 (1949).
21. Das S. R., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 103.
22. Das S. R., Indian J. Phys., 12, 163 (1938); Das S. R., Sci. and Cult., VI, 1, 784 (1936); Das S. R., Ray K., Sci. and Cult., VI, 2, 12 (1937).
23. Das S. R., Sci. and Cult., 4, 11 (1939).
24. Das S. R., Das Gupta K., Nature, 143, 332 (1939).
25. Das S. R., Ghosh K., Indian J. Phys., 13, 91 (1939).
26. Das S. R., Ray K., Sci. and Cult., VI, 2, 12 (1937).
27. Dawson I. M. et al., J. Chem. Soc., 1948, 322, 1556.
28. von Deines O., Ann. Chem. Liebigs, 440, 213 (1924).
29. von Deines O., Z. anorg. u. allgem. Chem., 177, 13 (1928).
30. Donohue J., Schomaker V., J. Chem. Phys., 16, 92 (1948).
31. Engel R., Compt. rend. acad. sci., 112, 866 (1891).
32. Eucken M., Wagner J., Acta Phys. Austriaca, 1, 339 (1948).
33. Faessler A., Goehring M., Naturwissenschaften, 39, 169 (1952).
- 33a. Fairbrother F., Gee G., Merrall G. T., J. Polymer Sci., 16, 459 (1955).
34. Fehér F., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 80.
35. Fehér F., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 81.
36. Fehér F., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 112.
37. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 253, 170 (1947).
38. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 254, 251 (1947).
39. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 254, 289 (1948).
40. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. Chem., 258, 132 (1949).
41. Fehér F., Baudler M., Z. anorg. u. allgem. Chem., 267, 293 (1952).
42. Fehér F., Berthold H. J., Chem. Ber., 88, 1634 (1955).
43. Fehér F., Berthold H. J., Z. anorg. u. allgem. Chem., 267, 251 (1951).
44. Fehér F., Berthold R., Z. anorg. u. allgem. Chem., 290, 251 (1957).
45. Fehér F., Hellwig E., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 95.
46. Fehér F., Heuer E., Angew. Chem., A59, 237 (1947).
47. Fehér F., Heuer E., Z. anorg. Chem., 255, 185 (1947); Fehér F., Winkhaus G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 292, 210 (1957).
48. Fehér F., Laue W., Z. anorg. u. allgem. Chem., 288, 103 (1956).
49. Fehér F., Laue W., Z. Naturforsch., 8b, 687 (1953).
50. Fehér F., Rempe G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 281, 161 (1955).

51. Fehér F., Rempe G., Z. Naturforsch., 8b, 688 (1953).
52. Fehér F., Ristić S., Z. anorg. u. allgem. Chem., 293, 307 (1958).
53. Fehér F., Ristić S., Z. anorg. u. allgem. Chem., 293, 311 (1958).
54. Fehér F., Weber H., Z. Elektrochem., 61, 285 (1957).
55. Fehér F., Weber H., Chem. Ber., 91, 642 (1958).
56. Fehér F., Winkhaus G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 288, 123 (1956);  
Fehér F., Kruse W., Z. anorg. u. allgem. Chem., 293, 302 (1958).
57. Fehér F., Kraemer J., Rempe G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 279, 18 (1955).
58. Fehér F., Krause G., Vogelbruch K., Chem. Ber., 90, 1570 (1957).
59. Fehér F., Laue W., Kraemer J., Z. Naturforsch., 7b, 574 (1952).
60. Fehér F. et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 288, 113 (1956).
61. Fehér F., Laue W., Winkhaus G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 290, 52 (1957).
62. Fehér F., Naused K., Weber H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 290, 303 (1957).
63. Fehér F., Schliep E., Weber H., Z. Elektrochem., 57, 916 (1953).
64. Fehér F., Schotten J., Thomas B., Z. Naturforsch., 13b, 624 (1958).
65. Foss O., Acta Chem. Scand., 4, 404 (1950).
66. Foss O., Advances in Inorg. Chem. Radiochem., 2, 237 (1960).
67. Foerster F., Centner K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 157, 45 (1926).
68. Freund T., J. Chem. Phys., 21, 180 (1953).
69. Friedel C., Compt. rend. acad. sci., 112, 834 (1891).
70. Friedel C., Bull. soc. chim. france, 32, 113 (1879).
71. Frondel C., Whitfield R. E., Acta Cryst., 3, 242 (1950).
72. Gardner D. M., Fraenkel G. K., J. Am. Chem. Soc., 76, 5891 (1954); 78, 3279 (1956).
73. Gee G., Sci. Progr., 43, 193 (1955).
74. Gerding H., Westrik R., Rec. trav. chim., 61, 412 (1942).
75. Gernez D., Compt. rend. acad. sci., 82, 1152 (1876).
76. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 9, Teil A, Verlag Chemie, Weinheim, 1953, 512—516.
77. Гринберг А. А., ЖПХ, 21, 425 (1948).
78. Groth P., Chemische Kristallographie, Vol. I, 1906, pp. 22, 26, 28.
79. Goehring M., Fortschr. chem. Forsch., 2, 444 (1952).
80. Goehring M., Feldmann U., Z. anorg. Chem., 257, 223 (1948).
81. Goehring M., Stamm H., Z. anorg. Chem., 250, 56 (1942).
82. Hartshorne N. H., Chem. Soc. Symposia Bristol 1958 Spec. Publ. No. 12, 253 (1958).
83. Hertlein H., Z. physik. Chem., 19, 287 (1896).
84. Katz J. R., Trans. Faraday Soc., 32, 77 (1936).
85. Krebs H., Angew. Chem., 65, 293 (1953).
86. Krebs H., Müller K. H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 281, 187 (1955).
87. Krebs H., Fassbender H., Jörgens F., Ber. deut. chem. Ges., 90, 425 (1957).
88. Krebs H. et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 275, 147 (1954).
89. Koch H. P., J. Chem. Soc., 1949, 394.
90. Korinthe E., Z. anorg. u. allgem. Chem., 174, 57 (1928).
91. Kurtenacker A., Abegg's Handb. anorg. Chem., 4(1), 541 (1927).
92. Kurtenacker A., Fluss W., Z. anorg. u. allgem. Chem., 210, 125 (1933).
93. Kurtenacker A., Matejka K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 229, 19 (1936).
94. Lenz R. W., Carrington W. K., J. Polymer Sci., 41, 333 (1959).
95. Lenz R. W., Handlovits C. E., J. Polymer Sci., 43, 167 (1960).
96. Macallum A. D., J. Org. Chem., 13, 154 (1948).
97. Macallum A. D., nar. CIIA 2513188 (1950).
98. Macallum A. D., nar. CIIA 2538941 (1951).
99. Martin F., Metz L., Z. anorg. u. allgem. Chem., 127, 83 (1923).
100. Martin S. M., Patrick S. P., Ind. Eng. Chem., 28, 1144 (1936).
101. Менделеев Д. И., Chem. Ber., 3, 870 (1870).
102. Meyer K. H., Go Y., Helv. Chim. Acta, 17, 1081 (1934).
103. Meyer B., Schumacher E., Helv. Chim. Acta, 43, 1333 (1960).
104. Mills H., Robinson P. L., J. Chem. Soc., 1928, 2326.
105. Murphy T. J., Clabough W. S., Gilchrist R., J. Research Natl. Bur. Standards, 64A, 355 (1960).
106. Parker A. J., Kharash N., Chem. Revs., 59, 584 (1959).
107. Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 35, 495 (1949).
108. Preuner G., Schupp W., Z. physik. Chem., 68, 129 (1910).
109. Prins J. A., Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster/Westf., September 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1955, p. 102.
110. Rice F. O., Sparrow C., J. Am. Chem. Soc., 75, 848, 6066 (1953).
111. Sander A., Z. angew. Chem., 28, 273 (1915).

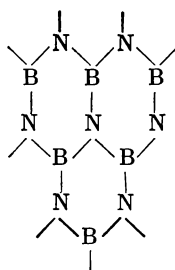
112. Schenk P. W., *Angew. Chem.*, **65**, 325 (1953).
113. Schenk P. W., Sterner S., *Monatsh. Chem.*, **80**, 117 (1949).
114. Schenk P. W., Thümmler U., *Z. Elektrochem.*, **63**, 1002 (1959).
115. Schmidt M., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **289**, 141 (1957).
116. Schmidt M., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **289**, 158 (1957).
117. Schmidt M., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **289**, 193 (1957).
118. Schmidt M., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **289**, 175 (1957).
119. Schmidt M., в книге *Zehn Jahre Fonds der Chemischen Industrie* (ed. Verband der Chemischen Industrie), Düsseldorf, 1960, p. 135.
120. Schmidt M., Blaettner K., диссертация Blaettner, University Munich, 1960.
121. Schmidt M., Blaettner K., *Angew. Chem.*, **71**, 407 (1959).
122. Schmidt M., Dersin H., дипломная работа Dersin, University Munich, 1958.
123. Schmidt M., Dersin H., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 735 (1959).
124. Schmidt M., Eichelsdörfer D., диссертация D. Eichelsdörfer, University Munich, 1960.
125. Schmidt M., Heinrich H., *Angew. Chem.*, **70**, 572 (1958).
126. Schmidt M., Moisdorfer H., неопубликованная работа.
127. Schmidt M., Resch K., дипломная работа K. Resch, University Munich, 1957.
128. Schmidt M., Rankl F., диссертация F. J. Rankl, University Munich, 1960.
129. Schmidt M., Ruf H., дипломная работа H. Ruf, University Munich, 1960.
130. Schmidt M., Sand T., неопубликованная работа.
131. Schmidt M., Sand T., диссертация T. Sand, University Munich, 1960.
132. Schmidt M., Steinle K., диссертация K. Steinle, University Munich, 1962.
133. Schmidt M., Talsky G., *Chem. Ber.*, **92**, 1526 (1959).
134. Schmidt M., Talsky G., *Chem. Ber.*, **93**, 719 (1960).
135. Schmidt M., Talsky G., *Chem. Ber.*, **94**, 1352 (1961).
136. Schmidt M., Talsky G., неопубликованная работа.
137. Schmidt M., Talsky G., *Angew. Chem.*, **70**, 312 (1958).
138. Schmidt M., Talsky G., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **303**, 210 (1960).
139. Schmidt M., Talsky G., *Z. anal. Chem.*, **166**, 274 (1959).
140. Schmidt M., Wägerle R. R., герм. пат. 1085507 (1961).
141. Schmidt M., Wägerle R. R., диссертация Wägerle, University Munich, 1960.
142. Schmidt M., Wägerle R. R., *Z. Angew. Chem.*, **70**, 594 (1958).
143. Schmidt M., Wieber M., *Chem. Ber.*, **94**, 1426 (1961).
144. Schmidt M., Wieber M., дипломная работа Wieber, University Munich, 1960.
145. Schmidt M., Wieber M., диссертация M. Wieber, University Munich, 1961.
146. Schmidt M., Wirwoll B., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **303**, 184 (1960).
147. von Donohue J., Caron A., Goldfish E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3748 (1961).
148. Schmidt M., Wirwoll B., Fliege E., *Angew. Chem.*, **70**, 506 (1958).
149. Schöberl A., Bauer G., *Angew. Chem.*, **69**, 478 (1957).
150. Schöberl A., Wagner A., *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4th ed., Vol. 9, Georg Thieme, Stuttgart, 1955, p. 59.
151. Schwarzenbach G., Fischer A., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1365 (1960).
152. Smith A., Holmes W. B., *Z. physik. Chem.*, **42**, 469 (1903).
153. Specker H., *Z. anorg. Chem.*, **261**, 116 (1950); *Angew. Chem.*, **65**, 299 (1953).
154. Stamm H., Goehring M., *Naturwissenschaften*, **27**, 317 (1939).
155. Stamm H., Wintzer H., *Chem. Ber.*, **71**, 2212 (1938).
156. Stamm, Becke-Goehring, Schmidt, *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).
157. Staudinger H., Kreis W., *Helv. Chim. Acta*, **8**, 71 (1925).
158. Stevenson D. P., Beach J. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2872 (1938).
159. Stock A., *Chem. Ber.*, **53**, 837 (1920).
160. Tobolsky A. V., Eisenberg A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 780 (1959).
161. Toussaint J., *Bull. soc. chim. Belges*, **54**, 319 (1945).
162. Vogel-Högler R., *Acta Phys. Austriaca*, **1**, 311 (1948).
163. Walton J. H., Parsons L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2539 (1921).
164. Warren B. E., Burwell J. T., *J. Chem. Phys.*, **3**, 6 (1935).
165. von Wartenberg H., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **286**, 243 (1956); **297**, 226 (1958).
166. Weitz E., Achterberg F., *Chem. Ber.*, **61**, 399 (1928).
167. Weitz E., Spohn K., *Chem. Ber.*, **89**, 2332 (1956).
168. Weitz E., Becker F., Gieles K., Alt B., *Chem. Ber.*, **89**, 2353 (1956).
169. Weitz E., Gieles K., Singer J., Alt B., *Chem. Ber.*, **89**, 2365 (1956).
170. West E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 29 (1959).
171. Яницкий И. В., Валанчунас И. Н., Сб. статей по общей химии Акад. наук СССР, **1**, 732 (1953).
172. Яницкий И. В., Валанчунас И. Н., *ЖОХ*, **24**, 790 (1954). *J. Gen. Chem. U. S. S. R.* (Engl. Transl.) **24**, 793 (1954).
173. Яницкий И. В., Валанчунас И. Н., Тухайте О. И., *ЖНХ*, **3**, 2087 (1958).
174. Yoshida K., *Chem. Abstr.*, **51**, 11141g (1957); *Bull. Chem. Research Inst. Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ.*, **6**, 17 (1956).

# Полимеры бора

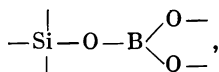
*А. Маннлоски*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Имеется много «полимеров», т. е. высокомолекулярных материалов, содержащих атомы бора, которые являются частью цепей, слоев или трехмерных структур. Некоторые из этих гигантских молекул известны уже давно. Например, при нормальных условиях структура окиси бора состоит из трехмерной решетки искаженных тетраэдров  $\text{BO}_4$ . Гексагональный нитрид бора, называемый иногда белым графитом, имеет слоистую структуру:



Кристаллический бор состоит из атомов бора, расположенных в бесконечном пространстве. Боросиликатные стекла должны иметь группы



включенные в решетку  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array}$ . Упомянутые выше материалы

имеют высокую термическую устойчивость и обладают хорошими эксплуатационными свойствами, что определяет их практическую ценность. Поэтому эти вещества стимулировали поиски, а также служили моделями для других высокомолекулярных полимерных соединений бора.

Приведенные выше примеры иллюстрируют две проблемы, которые привлекают внимание химиков. Первая проблема касается циклизации. Для химиков-органиков является обычным неписаное правило, гласящее: «образование циклических структур очень вероятно». Химики, работающие с соединениями бора, вероятно, скажут, что «образования циклических структур нельзя избежать».

Тенденция к образованию циклов связана отчасти с изменением энтропии, которая, в свою очередь, влияет на изменение свободной энергии. Энтропия системы увеличивается, если система состоит из большого числа маленьких молекул вместо нескольких макромолекул. Энтропия связана со свободной энергией уравнением  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ , поэтому увеличение  $\Delta S$  приводит к уменьшению  $\Delta F$ , вследствие чего образование небольших молекул становится более вероятным. К счастью, термодинамические факторы часто перекрываются требованиями энергии активации. Кроме того,



деполимеризация может подавляться целым рядом способов, например путем использования того обстоятельства, что небольшие кольца невыгодны энергетически. Химики уже научились размыкать карбоциклические кольца и со временем будут в состоянии размыкать и кольца бороциклических соединений, чтобы получать желаемые вещества. В некоторых случаях это уже сделано при производстве полимеров. Конечно, возможно бороциклические системы связать в цепочку или другим способом друг с другом и таким образом получить гигантские молекулы, которые все еще сохраняют структурную особенность, обеспечивающую желаемые физические свойства.

Вторая проблема касается реакционной способности бора с координационным числом 3. Успех синтетической органической химии зависел в значительной степени от избирательной реакционной способности и от заместителей при атоме углерода, играющих вместе со связями С — Н во многих реакциях роль блокирующих групп. Атом бора, имеющий три заместителя, является в принципе более реакционноспособной группой, чем насыщенный атом углерода, вероятно, потому, что бор может легко иметь координационное число 4 в начале реакции, в то время как углерод с координационным числом 4 не может изменять свою валентную оболочку. Поэтому проблема замедления нежелательных реакций, обусловленных природой функциональных групп, является принципиально более важной для химии бора. Очень желательными являются поиски групп R для получения ряда соединений  $RBV_2$ , в которых Y представляет центр реакции, а связь R — В очень устойчива и неакционноспособна. Например, бензолборониевая кислота давно известна как устойчивое соединение бора, поэтому не удивительно, что множество попыток в этой области было сконцентрировано на химии фенилборных соединений. Какая из блокирующих групп будет лучшей для каждого конкретного типа синтеза полимеров, устанавливается экспериментальным путем. Без использования устойчивых блокирующих групп очень трудно осуществить контроль за реакционной способностью и невозможно избежать образования поперечных связей.

Можно надеяться, что полимеры бора найдут применение в технике, так как химия бора имеет большое сходство с химией кремния, а силиконовые полимеры широко используются в промышленности (гл. 5). Кроме того, энергия связей бор — кислород ( $\sim 130$  ккал) и бор — азот ( $\sim 100$  ккал) выше, чем энергии соответствующих связей у кремния. Это наводит на мысль об использовании полимеров бора с такими связями при высоких температурах. За последние годы неорганические полимеры на основе бора привлекли внимание теоретиков. В связи с этим уже производится большое число исследований, относящихся к боросодержащим полимерам.

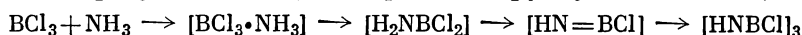
Следует отметить, однако, что во многих случаях свойства полимерных соединений бора описаны недостаточно; часто отсутствуют данные о молекулярном весе, растворимости, термической и химической устойчивости. Только за последнее десятилетие исследователи начали целесообразно оценивать свойства полимерных продуктов. Тем не менее эта область химии все еще находится в начальной стадии развития.

Для подробного ознакомления с этим вопросом читатель отсылается к трем недавно опубликованным обзорам по полимерам бора [20, 53, 112].

## II. ПОЛИМЕРЫ БОРА И АЗОТА

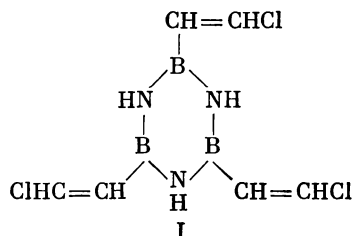
Остов из атомов бора и азота является, по-видимому, особенно удачным объектом, на основе которого можно построить неорганический полимер. Благодаря открытию боразола [87] и относительно высокой прочности связи бора с азотом признается возможность образования цепей из чередующихся атомов бора и азота. Отчасти поэтому за последние годы химия

боразола получила интенсивное развитие [73, 74] (свыше ста публикаций), и хотя полный обзор боразолов здесь дать невозможно (см. работу [83]), следует учесть, что некоторые особенности химии боразола имеют непосредственное отношение к вопросу о неорганических полимерах. Шток и По-ланд [87] наблюдали, что боразол термически устойчив до 500°. Недавно относительно высокая термическая устойчивость была найдена для некоторых боразолов [66]. Одной высокой термической устойчивости недостаточно, чтобы принять или не принять новую полимерную систему, но она, безусловно, является желательной характеристикой. Очень мало известно о пути образования кольца боразола. Возможно, что некоторые методы, известные для синтеза боразолов [83], включают в качестве обычного промежуточного продукта мономер, содержащий группу — B = N —, например



(это соединение лучше получать из  $\text{BCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в кипящем хлорбензоле). Хотя эта возможность предполагается в нескольких работах [105], она не доказана экспериментально.

Основываясь на современных данных по химии боразола, можно выделить три главных пути полимеризации бороазотных систем. Первый путь заключается в попытке получить высокополимеры реакциями размыкания цикла различных боразолов. Второе направление основано на создании препятствий образованию цикла в реакциях между бифункциональными соединениями бора и азота. Руиг [73, 74] обсуждал возможность раскрытия цикла в связи с образованием смолоподобного материала при полимеризации *трис*-(β-хлорвинил)-боразола (I). Этот продукт не подвергался дальнейшим исследованиям, и сейчас синтез полимера таким путем кажется маловероятным.



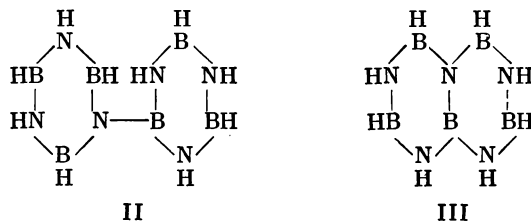
По третьему методу получения полимеров B — N была предпринята попытка соединить циклы боразола без изменения их с образованием линейных молекул с соответствующими гибкими связями между циклами, чтобы обеспечить нужные свойства. Гексагональная форма нитрида бора является примером циклической системы B — N, в которой поперечные связи так прочны, что материал не обладает гибкостью, эластичностью и способностью к обработке, т. е. свойствами, которые характерны для «полимера». Интересно отметить, что структура гексагонального нитрида бора существенно отличается от структуры графита. Локализация электронов атомов азота в гексагональном нитриде бора приводит к другому способу упаковки слоев: атомы бора одного слоя находятся над атомами азота другого слоя. В связи с этим нитрид бора этой формы является плохим проводником электричества, хотя и обладает другими полезными свойствами. Одним из этих свойств является переход его в кубическую форму при 1800° и 85 000 ат. Алмазоподобный нитрид бора, полученный таким способом, превосходит по механической прочности алмаз, окисляется на воздухе только с поверхности при температуре до 2000° и является хорошим диэлектриком [103]. Свойства гексагонального нитрида бора свидетельствуют о том, что главная проблема соединения боразольных колец между собою заключается в том, чтобы препятствовать образованию поперечных связей. Некоторые экспериментальные решения этой проблемы приводятся ниже.

О циклизации с образованием боразолов в реакциях, которые могут привести к полимерам с длинными цепями из атомов бора и азота, уже упоминалось выше. Частично вопрос о получении линейных полимеров решен в некоторых недавних работах Джерарда и Муни [38]. Оказалось возможным из  $C_6H_5BCl_2$  и *n*- или изобутиламинов получить линейный полимер  $[C_6H_5BNC_4H_9]_x$ , содержащий 20—40 атомов бора и азота в цепи. При этом образованию цикла мешают стерические факторы. Такие полимеры плавятся около  $150^\circ$ , но подобно большинству соединений бора с азотом легко гидролизуются.

Продукты реакции между первичными аминами и галогенидами бора сильно зависят от заместителей при  $\alpha$ -углеродном атоме амина. Если углеродный атом полностью замещен, то получаются соединения, содержащие восьмичленные циклы бора и азота [92a]. Такие тетрамерные образования, как  $[трет-C_4H_9NBCl]_4$ , менее реакционноспособны, чем тримерные В-хлороборазолы, очевидно из-за стерических препятствий.

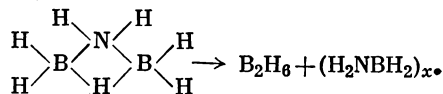
Исторически изучение полимеров бора и азота имеет сходство с развитием других областей химии, где во многих случаях нелетучие продукты реакции произвольно рассматривались как полимеры (до или после анализа), а затем отбрасывались без дальнейшего исследования. Так, боразол (HBNH), при стоянии или нагревании образует осадок и выделяет водород [87]. Отмечалось [87, 107], что нелетучий остаток, образующийся через 12 час при  $500^\circ$  (без изменения остается 19% боразола), имеет эмпирический состав BNH. Этот остаток не был исследован. Неизвестно, зависит ли образование твердого остатка от выделения водорода и образуется ли полимер через связь В — В, N — В или через обе эти связи. Ясно, что остаток, полученный Штоком пиролизом при  $500^\circ$ , может содержать связи В — В, однако об этих полимерах, как и о полимерах, образующихся при других температурах, известно очень немного.

Недавно были исследованы летучие продукты пиролиза боразола [54, 63]. Оказалось, что летучее вещество имеет структуры II и III. Остается

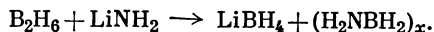


выяснить, во всех ли случаях потеря водорода сопровождается полимеризацией боразола и какие связи (В — В или В — N) образуются при этом. Образование нафталинового аналога (III) нуждается в разрыве боразольного кольца, очевидно, до мономерной единицы — В = N —, как предполагают Виберг и Больц [106], искусственно усложнив процесс сведением его к объединению небольших молекул.

Другим примером высокополимерного материала считается очень интересный аминоборан  $(H_2NBH_2)_x$ . Он получен [79] в результате разложения аминодиборана  $(B_2H_7N)$ :



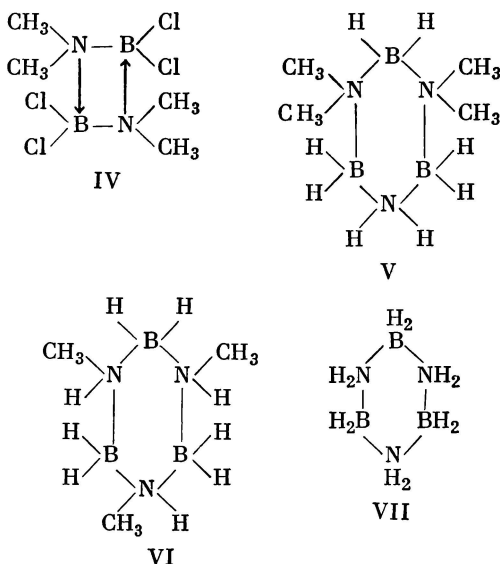
Этот полимер представляет собой нелетучий твердый продукт, который не подвергался подробному исследованию. Реакция диборана с амидом лития [78] дает борогидрид лития и полимерный аминоборан:



«Диаммиакат диборана» в жидком аммиаке реагирует с натрием, литием или калием, давая борогидриды щелочных металлов и не растворимый в эфире аминоборан [77]. Этому веществу на основании его нерастворимости приписывается полимерная природа [76]. Природа этого материала и возможное образование в нем поперечных связей при потере водорода заслуживают дальнейшего изучения. До сих пор эти вещества не привлекали внимания, поскольку они не представляют интереса из-за их нелетучести и нерастворимости. Хорошо доказанные димеры и тримеры IV [17], V [29], VI [11] и VII [31], которые содержат четырехвалентные атомы бора и азота, подтверждают точку зрения, что  $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$  является бор-азотным аналогом полиэтилена.

Родственным с  $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_x$  является хорошо известное соединение N, N-диметиламиноборан, которое димерно в твердом состоянии, а в парах существует в форме смеси мономер — димер, находящейся в равновесии. Это равновесие нарушается диспропорционированием  $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$  в диборан,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}$  [24, 25]. Недавно было сделано интересное наблюдение, что диметиламиноборан при  $150^\circ$  и  $3000 \text{ ат}$  образует линейный полимер [32]. Этот полимер аморфный, нерастворимый и устойчивый к гидролизу, но не к нагреванию. При комнатной температуре он в течение нескольких месяцев превращается в димер  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$ , но это превращение подавляется в присутствии эфира. Из цитированной работы следует, что очень полезным может быть изучение действия высокого давления на полимеры бора с низкой степенью полимеризации.

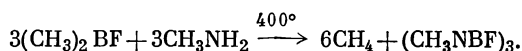
Исторический интерес представляет химическая система, основанная на реакции треххлористого бора с аммиаком. Упоминание о полимерах из дихлорида фенилбора и бутиламинов приводилось выше. Однако давно наблюдалось, что реакция треххлористого или трехбромистого бора с избытком аммиака при низких температурах приводит к аммонолизу, давая *трис*-аминоборан  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  [50, 86]. Это соединение никогда не было выде-



лено в чистом состоянии, так как оно при комнатной температуре выделяет аммиак и уже при умеренном нагревании образует имид бора  $\text{B}(\text{NH})_3$  [50]. Дальнейшее нагревание имида бора дает, как и следовало ожидать, аммиак и гексагональный нитрид бора. Шток [85] также наблюдал образование  $\text{B}_2(\text{NH})_3$  при реакции избытка аммиака с дибораном или боразолом. Эта система, по общему признанию, не заслуживает изучения,

однако она является одной из основных систем, связанных с химией бора и азота, и до сих пор по настоящему не изучалась.

Отчасти аналогичный вопрос, до сих пор не решенный, касается продукта состава  $(\text{CH}_3\text{NBF})_x$ . Виберг и Хорельд [108] сообщили о получении N-триметил-B-трифторборазола реакцией диметилфтороборана с метиламином при  $400^\circ$ :



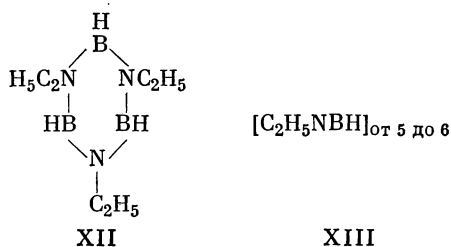
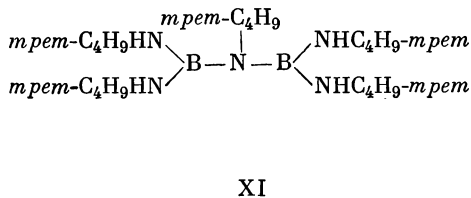
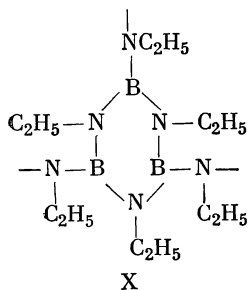
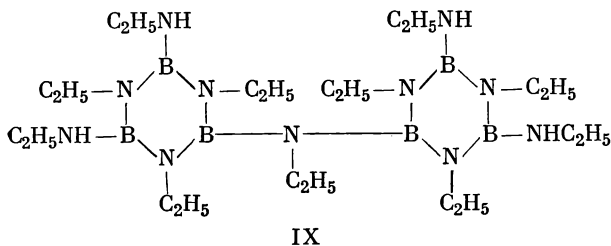
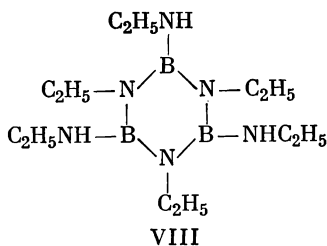
С другой стороны, разложение *бис*-(диметиламино)-фтороборана  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$  дает триметиламин и полимер эмпирического состава  $(\text{CH}_3\text{NBF})_x$ , который не является тримером [21], что установлено на основании более низкой точки плавления, чем у продукта Виберга и Хорельда, и более низкой летучести. Разложение дифторида метилсилиламинобора, по-видимому, дает B-фторборазол [92], хотя физические константы не схожи с константами, данными в статье [108]. Таким образом, имеется некоторая возможность предполагать, что один или более из названных методов получения  $(\text{CH}_3\text{NBF})_x$  дают полимер, отличный от циклического тримера.

Сообщалось, что моноизопропиламиноборин *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BNH}_3$  при нагревании до  $300^\circ$  в течение 1 час образует продукты, имеющие формулы (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NBH}$ ) $_x$  [46]. Этот полимер образуется с 88%-ным выходом и, согласно предположениям, имеет очень высокий молекулярный вес, поскольку не растворим ни в одном из обычных растворителей. Продукт представляет собою при  $300^\circ$  вязкое масло, которое при охлаждении до комнатной температуры образует стекло. Кратковременное нагревание (3—15 мин) промежуточного продукта *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHNH}_2$  при  $300^\circ$  дает кристаллический полимер, обладающий такой же устойчивостью, как и аморфный полимер, образующийся за 1 час нагревания при той же температуре. Попытки повторить эту работу [57] дали ожидаемое количество водорода, но степень полимеризации полимера, полученного с самым высоким выходом, оказалась равной трем. Причина этого противоречия неясна, но, по-видимому, каким-то образом это связано с примесями. Или полимер в работе [46] получался прямо из неочищенного изопропиламиноборина, или образование полимера катализировалось примесями. Недавняя попытка [57] получить полимер была выполнена на совершенно чистом исходном материале.

Метоксипроизводные гидроксиламина образуют комплексы с дибораном [10]. Найдено, что комплекс из O-метилгидроксиламина  $\text{CH}_3\text{ONH}_2 \cdot \text{BNH}_3$  образует метилборат и полимерный остаток примерного состава  $\text{BNH}$ , который дальнейшим исследованиям не подвергался. Комплекс N-метил-O-метилгидроксиламиноборин  $(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{BNH}_3$  разлагался таким же образом, давая несколько продуктов, включающих продукт состава  $(\text{HBNH})_x$ , который, однако, не является боразолом.

Соединение *трис*-(этиламино)-боран  $\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_3$  при  $200^\circ$  в течение 3,5 час теряет этиламин и путем конденсации образует аминокборазол (VIII) [5, 52]. Этот аминокборазол VIII при нагревании до  $300^\circ$  в течение 4 час теряет этиламин до тех пор, пока состав остатка не будет отвечать составу боразола IX. Нагревание IX до более высокой температуры приводит к потере этиламина и образованию полимера из 10 боразольных единиц. При дальнейшем нагревании этого продукта до  $600^\circ$  в течение 9 час выделяется дополнительное количество этиламина и образуется продукт, который можно изобразить формулой X, т. е. продукт с большим числом поперечных связей  $[\text{B}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]_x$ . Некоторые промежуточные продукты, образующиеся при этих процессах, обладают каучукоподобным характером, но сами полимеры подробно не изучены [5]. Аналогичные синтезы описаны другими исследователями [41, 67]. Уже отмечалась возможность получать линейные полимеры путем использования подходящих блокирующих групп. Действи-

тельно, вместо N-трет-бутил-В-трет-бутилборазола выделен «линейный» димер (XI) [59].

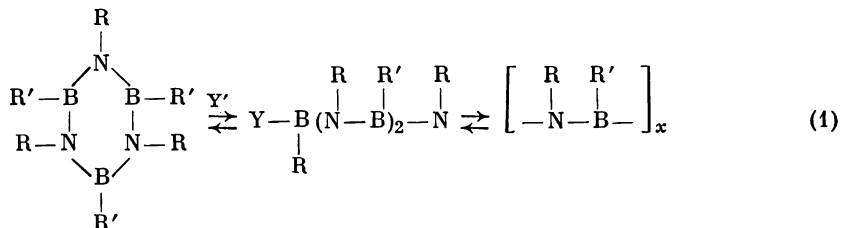


Указывалось, что реакция ацетонитрила с дибораном дает, как и следовало ожидать, N-триэтилборазол (XII), а также высококипящий продукт XIII, имеющий (на основании элементарного анализа) тот же состав, но более высокий молекулярный вес. Однако гидролиз наряду с этиламинем дает и аммиак; это говорит о том, что структурное расположение XIII не отвечает составу высшего цикла или линейного полимера. Поэтому приведенный молекулярный вес пока еще не имеет смысла [34].

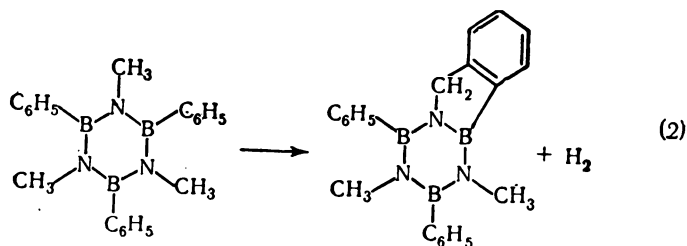
Найдено, что пропионитрил реагирует с дибораном, давая аддукт, который при осторожном нагревании (до 20°) дает N-три-*n*-пропилборазол и вторую фракцию, соответствующую эмпирической формуле (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NBH)<sub>x</sub>. Величина *x* равна 4 или 6 в зависимости от метода определения молекулярного веса — криоскопически найденный молекулярный вес составляет 300, по плотности пара — 450. Гидролиз дает и пропиламин и аммиак, а это указывает на то, что вещество является смесью [34], несмотря на соответствие данных анализа и теории. Акрилонитрил и дициан при

реакции с дибораном дают аморфные коричневые твердые продукты, содержащие углерод, водород, азот и бор. Дальнейшего исследования этих продуктов не проводилось [34].

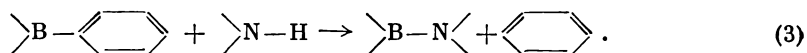
Предполагалось [57], что боразолы оптимальной термической устойчивости с подходящими заместителями у атомов бора и азота могут раскрывать циклы, давая равновесные смеси тримерного боразола и линейного полимера [реакция (1)]. Рассматривалась также возможность инициирования подобных реакций электрофильными, радикальными или сольволитическими



реагентами. Некоторые наиболее термически устойчивые боразолы «закалялись» постепенным нагреванием до 400° в присутствии различных катализаторов. При более низких температурах остается большое количество исходных боразолов; при более высоких температурах некоторые из боразолов дают смолы, по-видимому по иным реакциям, чем простое образование линейных полимеров. Эти смолы термически устойчивы, небольшая потеря веса наблюдается при 400° и выше. До сих пор указывалось, что при этих высокотемпературных реакциях действуют два основных типа, хотя имеются, по-видимому, и другие важные реакции, которые также следует рассмотреть. Первая такая реакция изображена уравнением (2). Очевидно, что подобная реакция межмолекулярного превращения включается в процесс образования смолы. Второй тип реакции иллюстрируется сополимеризацией N-триметил-B-трифенилборазола с B-трифенилборазолом. При этом полу-



чается бензол, вероятно, путем дефенилирования, в результате чего образуется связь В — N [реакция (3)]. Полученная смола имеет хорошую термическую устойчивость выше 400° в инертной атмосфере, хотя ее молекуляр-

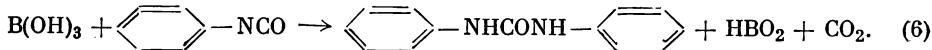
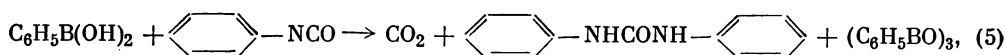
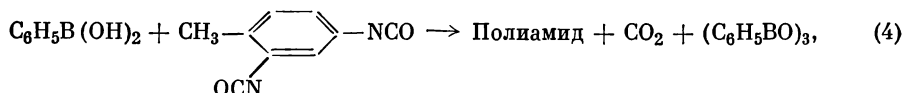


ный вес ниже 1000. Таким образом открыты по меньшей мере две новые реакции полимеризации боразолов, хотя ни одна из них не привела к линейным полимерам. Оба новых вида реакции полимеризации недостаточно изучены из-за трудностей, присущих контролю за такими сложными реакциями. Эти продукты являются результатом раскрытия или соединения между собой ядер боразола и, по-видимому, представляют собой первый полимер на основе боразола с высоким молекулярным весом.

Большое число разнообразных реакций дает продукты, которые, по-видимому, являются полимерами бора и азота. Так, Берг и Кальян [23] сообщают о нелетучем остатке возможной В — N-полимерной природы, получающемся при разложении  $(\text{SiH}_3)_2\text{BNH}_2$  или  $(\text{SiH}_3)_2\text{NBCl}_2$ . Стейндлер

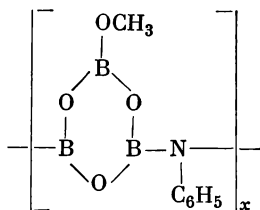
и Шлезингер [84] сообщают о реакции гидразина и *симм*-диметилгидразина с дибораном, при которой образуются *бис*-бориновые комплексы. Эти комплексы при нагревании теряют водород и дают полимеры. Стаут и Чемберлен [91] описали образование полимера из фенилборониевой кислоты и *м*-фенилендиамин. Гоулд [40] пытался получить полимеры при реакции треххлористого бора с этилендиамином или гексаметилендиамином. Полученные полимеры содержат большое количество хлорида, причем установлено, что хлорид присутствует в виде хлористоводородных концевых групп. Делались попытки создания поперечных связей функциональных групп  $B-N-H$  с изоцианатами по аналогии с реакцией между борной кислотой и изоцианатом. Возможно, что Гоулд [40] был автором этой идеи [1]. Мак-Леод [61] описал образование устойчивой, растворимой в воде смолы, получающейся реакцией между борной кислотой и белками. Раст [75] описал метод получения растворимого в воде смолоподобного продукта реакцией борной кислоты с полиаминами. Морган [64] описал способ приготовления растворимой в воде смолы из борной кислоты и мочевины или замещенной мочевины. Хотя смолы можно получить одним из этих путей [61, 64, 75], каждая из этих систем испытывалась на наличие связи  $B-N$  [39], и этой связи в них не обнаружено. Растворимые в воде, а также активные по отношению к воде полимеры могут образоваться во многих системах из полиаминов и эфиров борной кислоты [12], но нет данных о широком изучении этих систем.

Руиг [73, 74] сделал важный вклад в эту область химии, доказав тримерную природу полимера  $(C_4H_9BNH)_x$ , о котором сообщили Бут и Краус [12], а также тем, что опроверг представление об образовании связи  $B-N$  при реакции групп  $B-OH$  с изоцианатами [93, 94], о которой недавно сообщалось в патентной литературе [1]. В первоисточниках не сообщалось о природе реакций между органическими изоцианатами и борными или боро-ниевыми кислотами. Наблюдались реакции (4) [73, 74], (5) [15, 73, 74] и (6) [15]:



Образование полимеров бора и азота с ароматическими группами изучено Шаппом и Брауном [15, 81]. Вещество, полученное из треххлористого бора и *о*-фенилендиамин, должно быть полимерным.

Квил с сотрудниками [72] сообщили о реакции между эквимольными концентрациями  $(CH_3OBO)_3$  и анилина, которая дает полимер состава

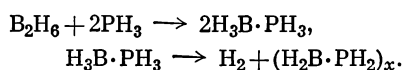


### III. ПОЛИМЕРЫ БОРА И ФОСФОРА

Соединения на основе бора с фосфором должны иметь некоторую аналогию с системой бор — азот. Об этом свидетельствуют известные вещества с чередующимися атомами бора и фосфора.

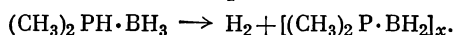


Первое соединение бора с фосфором — «дифосфиндиборана»  $B_2H_6 \cdot 2PH_3$  — было получено Гэмблом и Джильмонтом [36]. Этот комплекс, обладающий высокой упругостью диссоциации при обычной температуре, при нагревании теряет водород. Как установлено позже [27], продукт химически устойчив. Как и следовало ожидать, потеря водорода происходит ступенчато; сначала теряется один, затем два атома из трех атомов водорода, связанных с атомами бора и фосфора соответственно. Образование полимеров без поперечных связей в идеальном случае должно идти в следующем порядке:



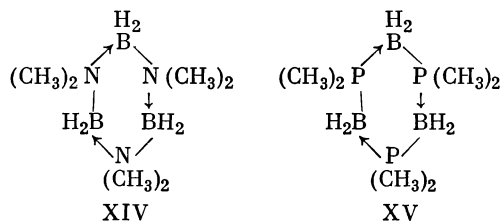
Дальнейшее отщепление водорода от этого полимера, несомненно, приведет к образованию полимерного продукта со случайно расположенными поперечными связями.

Берг и Вагнер [27] развили основные положения химии бора и фосфора. Исходным соединением был аддукт  $(CH_3)_2PH \cdot BH_3$ , который теряет 1 моль водорода при нагревании до  $150^\circ$  с образованием смеси полимеров:



Продукт в основном содержит тример ( $\sim 90\%$ ,  $x = 3$ ) и тетрамер ( $\sim 9\%$ ,  $x = 4$ ), но образуются также следы высшего полимера. Было высказано предположение о том, что тример и тетрамер представляют собою шести- и восьмичленные циклические структуры; для тримера это доказано изучением структуры рентгенографическим методом [44].

Найдено также, что и тетрамер, и полимер при нагревании превращаются в тример (или в смесь тример — тетрамер). Тример и тетрамер обладают значительной химической и термической устойчивостью. Тримерный диметилфосфиноборин термически устойчив до  $350^\circ$ , с концентрированной соляной кислотой реагирует медленно при  $300^\circ$ . Поскольку эта устойчивость выше, чем устойчивость димера  $[(CH_3)_2NBH_2]_2$ , Берг и Вагнер [27] объяснили этот факт упрочнением связей  $P-B$  за счет делокализации электронов связи  $B-H$  на вакантные  $3d$ -орбиты соседних атомов фосфора. Такое упрочнение связи невозможно в аминоборанах, так как у азота нет  $d$ -орбит с достаточно низкой энергией, чтобы принимать участие в химической связи. Позже, однако, стал известен циклический тример  $[(CH_3)_2NBH_2]_3$  [29], и было показано, что он почти так же устойчив, как тример диметилфосфиноборина. На основании классических структур тримеров XIV и XV трудно понять, почему соединения фосфора так устойчивы. Обычно дативные связи  $N \rightarrow B$  более прочны, чем  $P \rightarrow B$  [88]. Например, энергия связи  $N-B$  в  $(CH_3)_3N \cdot BF_3$  составляет 30 ккал, в то время как связь  $P-B$  в  $(CH_3)_3P \cdot BF_3$  составляет около 19 ккал.



Далее, донорная способность элемента сильно уменьшается под действием электроотрицательных групп. Несмотря на это, получены тримеры и тетрамеры  $(CF_3)_2PBH_2$ , и эти полимеры термически устойчивы до  $200^\circ$  [22]. Исходя из того, что группа  $CF_3$  влияет на донорную способность атома, с которым она связана [7], трудно объяснить, почему вообще полимеризуются группы  $(CF_3)_2PBH_2$ , так как атом фосфора обладает недостаточной для этого основ-

## Некоторые полимеры бора и фосфора

Состав	Полимерный характер	Литература
$(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$	Тример Тетрамер Высший полимер термопластичный Высший полимер, мол. вес. $\sim 6000$ Высший полимер, мол. вес. $\sim 14\,000$	27 27 19, 27 101, 102 98
$\text{H}_{<2}\text{PBH}_{<2}$	Полимер с поперечными связями, степень полимеризации $\sim 28$	27, 36
$(\text{CH}_3)_2\text{PB}(\text{CH}_3)_2$	Тример	27
$\text{H}_2\text{PB}(\text{CH}_3)_2$	Мономер при стоянии образует высший полимер	27
$\text{HCH}_3\text{PB}(\text{CH}_3)_2$	Не изолирован в чистом виде	27
$\text{HCH}_3\text{PBH}_2$	Высший полимер	27
$\text{HNPBH}_2$ , $\text{HAgPBH}_2$	Полимеры, которые образуют пленки на стекле и металле, мол. вес $\sim 600$	111
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2$	Прозрачный пластичный полимер, мол. вес $\sim 1850$	101
$\text{HBRH}(\text{CH}_2)_3\text{HPRH}$	Хрупкая пена	55
$\text{H}_2\text{PB}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	Полимерный	37
$\text{HC}_2\text{H}_5\text{PBH}_2$	Стекло	99
$(\text{CH}_3)_2\text{PBF}_2$	Тример	99
$(\text{CH}_3)_2\text{PBCl}_2$	Тример, линейный полимер	98, 99, 102
$(\text{CH}_3)_2\text{PBBr}_2$	Тример	99
$(\text{CH}_3)_2\text{PBI}_2$	»	99
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBBr}_2$	Димер	37a
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBI}_2$	»	37a
$\text{H}_2\text{BP}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{PBH}_2$	Нерастворимый продукт с поперечными связями	100
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PBH}_2$	Тример	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBH}_2$	Хрупкий, прозрачный, нерастворимый белый продукт	102
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}_3\text{PBH}_2$	Линейный полимер, вязкая бесцветная жидкость, мол. вес $\sim 1050$	102
$изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}_3\text{PBH}_2$	Линейный полимер, вязкая жидкость	102
$(\text{CH}_2)_4\text{PBH}_2$	» » » »	102
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2$	Линейный полимер, вязкая жидкость, мол. вес $\sim 800$	102
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBH}_2$	Тример	102
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{P}-\text{BH}_2$	Возможно, фосфинобориновые кольца, спитые насыщенными углеводородными цепями	102
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{PB}(\text{CH}_3)_2$	Тример	102
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2 + \text{HCH}_3\text{PBH}_2$	Сополимер из конденсированных ядер	99
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{PBH}$	Сополимер	99
$\text{H}_2\text{BP}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{PBH}_2$	Сополимер с $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2 +$ $+ изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}_3\text{PBH}_2$	Сополимер	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NPBH}_2$	»	100
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)\text{PBH}_2$	Воскообразный сополимер с $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$	102

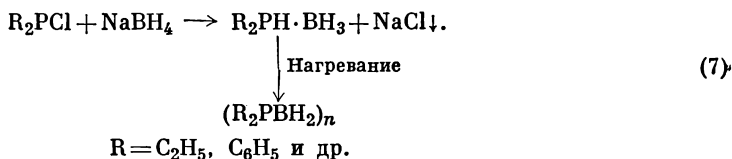
Продолжение табл. 10

Состав	Полимерный характер	Литература
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{PBNH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBNH}_2$	Насыщенный сополимер, который может содержать фосфинобориновые циклы, спитые насыщенными углеводородными цепями	102
$\text{HCH}_3\text{PBNH}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{PBNH}_2$	Сополимер	102
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{PBNH}_2 + \text{HCH}_3\text{PBNH}_2$	»	102

ностью. Однако если предположить, что в полимере  $(\text{CF}_3)_2\text{PBNH}_2$  классические дативные  $\sigma$ -связи слабы, а неклассическая  $\pi$ -связь усиливается \*, то, помимо других видов связи, эта связь существует и в полимерах  $(\text{CH}_3)_2\text{PBNH}_2$  и обуславливает полимеризацию.

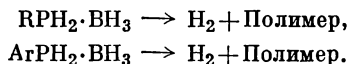
Что бы ни было причиной относительной устойчивости соединений бора с азотом и фосфором, очевидно, что работа в этой области уже привела к развитию новой химии. Открытие высокой термической устойчивости борофосфорных полимеров послужило стимулом к изучению этих систем, хотя они представляют и самостоятельный научный интерес.

Берг и Слота [26] разработали метод приготовления диалкилфосфиноборанов с использованием более доступных исходных веществ, чем фосфины и диборан. Метод заключается в обработке двузамещенных органических производных тригалогенидов фосфора борогидридом натрия в диглиме с последующим пиролизом [реакция (7)]:



Вагнер с сотрудниками [98—100, 102] уже получили различные виды полимеров фосфиноборинов и изучили их химические свойства. С 1953 г. было синтезировано около 35 фосфинобориновых полимеров со степенью полимеризации 3 или выше и около половины этого числа — «сополимеров» (смешанных полимеров, полученных из двух и большего числа фосфиноборинов). Полученные фосфинобориновые полимеры приведены в табл. 10. Совсем недавно сообщалось о димерных производных фосфиноборина  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBBBr}_2]_2$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBI}_2]_2$  [37a].

Иолис [111] сообщил о работе, связанной, по-видимому, с возможным техническим использованием полимеров бора и фосфора. Комплексы моноалкил- и моноарилфосфинов с борином теряют водород с образованием полимеров:

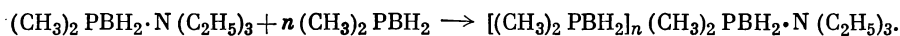
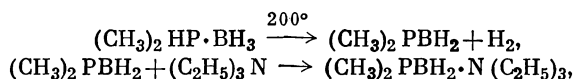


Эти полимеры имеют молекулярные веса (найденные криоскопическим методом) только в пределах 600, но образуют пленки на металлах и стекле. Установлено, что эти пленки обладают превосходными защитными

\* Замена групп у атома-донора, обладающего свободными  $d$ -орбитами, на более электроотрицательные группы (например, если  $\text{CH}_3$  заменить на  $\text{CF}_3$ ) приводит к стягиванию  $d$ -орбит и последующему увеличению использования этих орбит для  $\pi$ -связи. См. работу [30].

свойствами, но они разрушаются кислородом воздуха по связям  $R-H$ . Далее, на основании элементарного анализа полимеров был сделан вывод о том, что процесс полимеризации не так уж прост. Это обстоятельство может быть связано с образованием поперечных связей при потере 2 молекул водорода. Лефлер [55] сообщил о приготовлении двузамещенных алифатических фосфинов. Эти фосфины образуют аддукты с дибораном, которые теряют водород при пиролизе; полимеры, полученные таким путем, содержат поперечные связи, они хрупки, но обладают значительной термической устойчивостью до  $300^\circ$ .

Недавно открыты два способа образования, вероятно, линейных полимеров с высоким молекулярным весом. Берг [19] описал разложение боринových комплексов тетраметилбифосфина при  $174^\circ$  с образованием диметилфосфина, тримера и тетрамера диметилфосфиноборина и термопластичного белого остатка, описанного как высший линейный полимер. Этот остаток в значительной степени превращается в смесь тример — тетрамер диметилфосфиноборина при нагревании в течение 20 час при  $330^\circ$ . Вагнер и Казерино [101] нашли, что прибавление 10—45 мол.% такого основания, как триэтиламин, в процессе пиролиза фосфинобориновых комплексов приводит к увеличению количества образующегося при этом высокополимера. В случае диметилфосфиноборина в присутствии триэтиламина получен с 45 %-ным выходом полимер с молекулярным весом 6000, как предполагают, линейной структуры. Предполагали, что линейность должна возрастать при последовательном присоединении мономерных единиц фосфиноборина к концевой группе, состоящей из мономерного комплекса триэтиламинофосфиноборина:



Если, как предполагалось, концевая группа  $BH_2$  растущей цепи связывается координационными связями с амином, то закономерно допустить, что циклизация до тримера или тетрамера протекает труднее [101]. Однако нельзя исключить и другой механизм полимеризации.

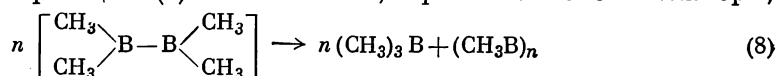
Самые высокие молекулярные веса, полученные для фосфиноборинов, соответствуют степени полимеризации около 100 [98, 102]. Предполагают, что структура этих полимеров линейная, но это не доказано. Большое количество сополимеров, в том числе и сополимеров с конденсированными циклами, получено Вагнером с сотрудниками, но, по-видимому, ни один из этих полимеров не имеет преимуществ над полимерами, полученными из одного вида мономера. Самопроизвольное превращение линейных полимеров в смеси тример — тетрамер выше  $300^\circ$  лимитирует их применение при высокой температуре. Несмотря на это, развитие химии полимерной системы, основанной на атомах В и Р, следует рассматривать как важный этап работы.

#### IV. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СВЯЗЯМИ В — В

Полимеры гидридов бора, представляющие собою чаще всего вещества с беспорядочным расположением атомов, но содержащие связи бор — бор, рассматриваются в разделе V. В данном разделе обсуждение ограничивается молекулами, содержащими тригональные связи бор — бор, когда атомы бора связаны с алкилами, галогенами, алкокси- и аминогруппами. По-видимому, такие заместители, как водород, алкильная и арильная группы, при атоме бора не создают достаточную плотность электронов, чтобы воспрепятствовать диспропорционированию, а поэтому соединения типа  $R_2B-BR_2$  неустойчивы. Однако реакции, при которых могут получиться такие соеди-

нения (где R = H, алкил, арил), недостаточно изучены, чтобы найти условия, подавляющие диспропорционирование.

Попытка получить тетраалкилдибор реакцией тетрахлорида дибора с металлоорганическими соединениями [95] или восстановлением моногалогендиалкилборанов активными металлами всегда дает тризамещенные борорганические соединения и окрашенные в темный цвет остатки, состав которых иногда соответствует (RB)<sub>x</sub>. Существует предположение, что дибортетраалкилы образуются только как промежуточные, а затем диспропорционируют по реакции (8). Эти остатки, принимаемые за полимеры,

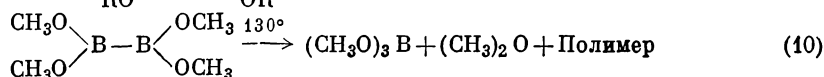
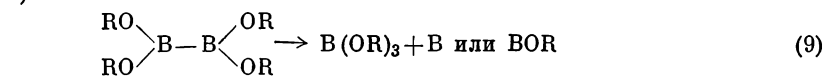


никогда не изучались. Поэтому представляется, что изучение этих продуктов будет столь же трудным, как и изучение полимерных гидридов бора (BH<sub>x</sub>)<sub>n</sub>.

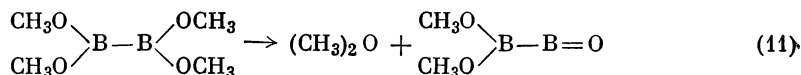
Галогенные соединения дибора диспропорционируют с образованием BX<sub>3</sub> и (BX)<sub>n</sub>. Так, дибортетрахлорид диспропорционирует выше 0° с образованием BCl<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Методом рентгенографии найдено, что структура этой молекулы представляет собой тетраэдр из атомов бора, каждый из которых соединен с атомом хлора [4]. Соединение B<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>, которое также выделено из продуктов разложения B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, имеет структуру [49], в которой атомы бора находятся в вершинах полиэдра и каждый атом бора связан с атомом хлора. Получен также дибортетрафторид [35], но о продуктах его диспропорционирования ничего неизвестно.

Дибортетрабромид [95, 104] не изучен, а попытка получить его в безэлектродном разряде привела к низшим бромидам бора [71]. Последние с более высоким молекулярным весом, чем B<sub>2</sub>Brg<sub>4</sub>, не исследованы. Найдено [50], что дибортетраиодид диспропорционирует так же, как дибортетрахлорид, однако полимеризация завершается потерей молекулярного иода. Установлено, что моноиодид бора BI является полимерным [80], но подробно он не изучался. Таким образом, единственной экспериментальной работой по полимерным субгалогенидам бора, заслуживающей доверия, является работа, посвященная хлоридам B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> и B<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>, имеющим циклические структуры. Эти субгалогениды представляют собою электронодефицитные системы, напоминающая в этом отношении высшие гидриды бора [89] (см. гл. IX). Совсем недавно указывалось, что производные ионов B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> образуют основу новой области химии бора [47a]. Значительная термическая и химическая устойчивость этих производных заставляет предположить, что они могут играть важную роль в неорганических полимерах.

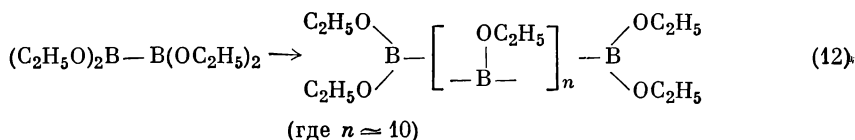
Первые данные по соединениям дибортетраалкоксидов [37, 109] привели к убеждению, что они легко диспропорционируют с образованием ортобората и элементарного бора [37] и, возможно, полимера, состоящего из BOR-единиц [реакция (9)]. Получение дибортетраалкоксидов из труднодоступного B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> было заменено недавно открытым легким синтезом тетрадиметиламинодибора [14] [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>B — B [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> с последующим обменом аминогрупп на алкокси- или феноксигруппы [13]. Затем было показано, что соединения тетраметокси- и тетраэтоксидибора значительно устойчивее в чистом виде, чем считали ранее [37, 109]. Так, тетраметоксидибор не диспропорционирует ниже 130°; при 130° происходит его разложение с образованием эфира по реакции (10). Образование эфира говорит о том, что может происходить образование поперечных связей в соответствии с реакцией (11).



Двойная связь  $B=O$  написана исключительно ради удобства. Можно ожидать, что более чем двухчленные циклы образуются в виде конденсирован-

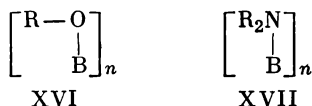


ной фазы. Тетраэтоксидибор при более низкой температуре разлагается, давая полимер. Содержание бора в этом полимере соответствует цепи с 10 атомами бора [реакция (12)]. Эти полимеры не обладают устойчивостью к окислению и гидролизу и разлагаются выше  $150^\circ$  с образованием эфиров. Посколь-



ку первоначальной задачей этой работы было получение полимеров высокой устойчивости, то не удивительно, что исследование было прекращено. Тем не менее, по-видимому, соединения со связями бор — бор представляют большой интерес, так как изучение их дает новые сведения о химии ковалентных соединений бора.

Наконец, можно отметить, что синтезы полимеров типа XVI наводят на мысль, что должны представлять интерес также полимеры типа XVII. Однако пока еще не найдены методы диспропорционирования тетра-(диметилами-но)-дибора.

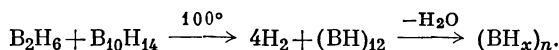


## V. БОРОВОДОРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Шток с сотрудниками первыми наблюдали, что летучие гидриды бора при стоянии в течение длительного времени при комнатной температуре или при нагревании отщепляют водород и образуют целый ряд нелетучих веществ, очевидно, полимерного характера. Наблюдения Штока были случайными, так как он писал [85]: «До сих пор мы не проводили в этой области систематической работы, потому что, по-видимому, такая работа не дает однозначного ответа на поставленный вопрос». Кажется, что эта точка зрения все еще является общепринятой, если не считать результатов, полученных недавно. Умеренное нагревание низших гидридов бора дает бесцветные гидриды, которые при более высокой температуре теряют водород, приобретая желтую окраску. При дальнейшем нагревании окраска углубляется с дальнейшей потерей водорода. Например, сообщалось, что тетраборан  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  образует желтый гидрид эмпирического состава  $\text{BH}_{0,8}$ , который не плавится, а также не растворяется в сероуглероде [85].

Недавнее изучение кинетики пиролиза декаборана Бичеллом и Хогом [9] внесло некоторую ясность в вопрос о природе полимерного продукта. При этой реакции образуется только водород. Нет никаких доказательств образования летучих гидридов бора в качестве промежуточных продуктов. На 1 моль декаборана теряется около 4 молей водорода, что соответствует составу остатка  $\text{BH}_{0,6}$ . Однако на ранней стадии пиролиза на 1 моль декаборана выделяется гораздо меньше водорода. Это дало авторам возможность предположить ценной процесс, инициируемый бирадикалами декаборана. Начальные продукты пиролиза растворялись в декаборане. В этом растворителе определялись их молекулярные веса по понижению упругости пара; наблюдались молекулярные веса до 915.

Другое интересное исследование было проведено Шапиро и Уильямсом [82] для нелетучих твердых продуктов  $(\text{BH}_x)_n$ . При  $100^\circ$  диборан и декаборан выделяют водород быстрее, чем при комнатной температуре, образуя полимер. В этом случае, как и в работе, упомянутой выше, не обнаружены другие промежуточные летучие гидриды бора. Предполагается, что молекула  $\text{B}_2\text{H}_6$  может дать неполный икосаэдр, образованный с помощью  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , который далее теряет водород от неустойчивой единицы  $(\text{BH})_{12}$ :



Инфракрасный спектр показывает отсутствие мостиков  $\text{B} - \text{H} - \text{B}$ , что согласуется с этой точкой зрения [82]. Структура единицы  $\text{B}_{12}$  была найдена, например, в карбиде бора.

Берг попытался использовать химические методы контроля и ускорения реакции образования полимерных гидридов бора. Он обрабатывал пентаборан-9 триметил- и диметиламином или диметиламинобораном [18]. Эти реакции ускоряют несимметричный распад пентаборана-9. При реакции с триметиламином с высоким выходом получен комплекс триэтиламиноборина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ . Суммарная реакция включает отщепление двух молекул борина  $\text{BH}_3$  от пентаборана-9 с последующей быстрой полимеризацией остающихся групп  $\text{B}_3\text{H}_3$ . Эту реакцию полимеризации далее подробно исследовал Кемпбелл (см. работу [57]). Кемпбелл нашел, что получается меньше 2 молей триметиламиноборина и что полимеризация сопровождается небольшой потерей водорода. Полимеры содержат различные количества амина, по-видимому, прочно включенного в полимерную цепь. Полученные продукты обладают умеренно высоким молекулярным весом, устойчивы к сольволизу метанолом и соляной кислотой. Эти продукты начинают разлагаться выше  $200^\circ$  с потерей метана. Вероятно, это полимеры сложной структуры и со сложным механизмом образования. Реакция полимеризации может быть проще, чем прямой пиролиз гидридов бора. Эти продукты заслуживают дальнейшего исследования. Изучение полимеризации гидридов бора с другими основаниями, такими, как третичные фосфины, привело к тем же результатам.

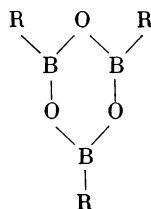
## VI. БОРОКИСЛОРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полимерные соединения, имеющие в цепи связи бора с кислородом, включают полимеры борных кислот и их ангидридов. Хотя эти материалы обладают относительно высокой термической устойчивостью, большинство из них легко гидролизуются, что снижает их практическую ценность. Ангидриды алкил- и арилборониевых кислот, так называемые бороксолы, обычно встречаются в виде циклических тримеров или димеров, а именно  $(\text{RBO})_3$ ,  $(\text{ROBO})_3$  или  $(\text{RBO})_2$ . Такие вещества очень устойчивы термически; три-*n*-бутилбороксол (т. кип.  $259^\circ$ ) не разлагается до  $600^\circ$ , а выше этой температуры отщепляет этилен [70]. (Следует отметить, что опыты по пиролизу в работе [70] проводились при низком давлении в изолированной системе. При таких условиях термическая устойчивость этих соединений кажется менее удивительной.)

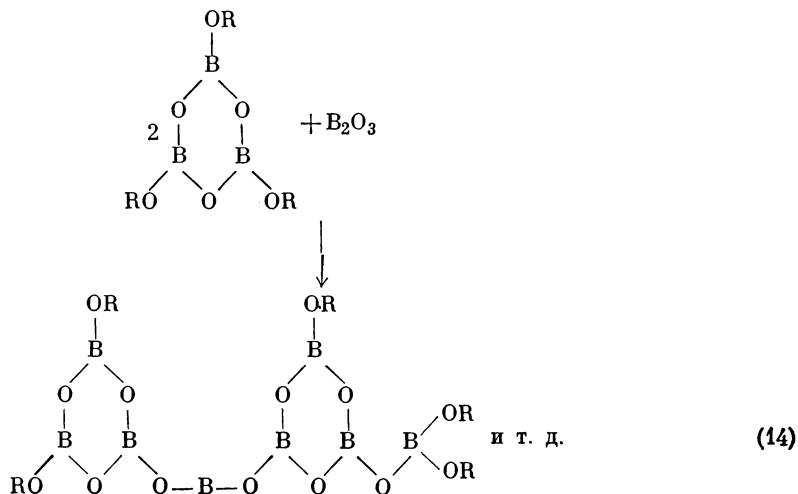
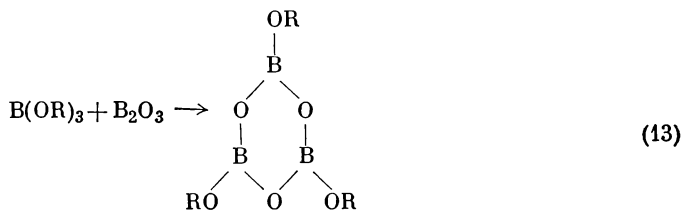
Для синтеза полимеров получено большое число бензолдиборониевых кислот. Получены бензол-1,3- и бензол-1,4-диборониевые кислоты. Найдено, что они также не плавятся ниже  $410^\circ$ , хотя считают, что при этом имеет место образование ангидридов, возможно, полимерной природы [68]. Масгрев [65] получил бензол-1,4-диборониевую кислоту и наблюдал ее дегидратацию выше  $230^\circ$  с образованием очень устойчивого ангидрида. Упомянулось о полиэфирах из производных диборониевой кислоты [6], но без приведения данных о молекулярных весах или других свойствах.

Найдено [9], что смеси борных кислот с гликолем или глицерином становятся со временем более вязкими по мере удаления воды дистилляцией. Реакция борной кислоты со спиртами характеризуется большой скоростью и обратимостью. Поэтому высокие молекулярные веса могут получиться с полиспиртами при непрерывном удалении воды, образующейся в процессе этерификации. Определения структуры получающихся при этом продуктов не производили, но, без сомнения, эти структуры очень сложны. Вследствие трехвалентности бора неизбежно образование поперечных связей между цепями. Вероятны также кольца неполимерной структуры. Кроме того, ввиду предельной лабильности реакций обмена для связи бор — кислород типы структур зависят не только от метода получения, но и от всей предыстории материала. Например, включение небольших количеств воды резко уменьшает молекулярные веса смол. Стаут и Чемберлен [91], а также Гоулд [40] попытались получить упорядоченные полимеры из гликоля и борной кислоты, но потерпели неудачу.

Борный ангидрид растворяется в алкилборатах  $(RO)_3B$  и в триалкилборанах  $R_3B$ . Стехиометрия 1 : 1 приводит к образованию шестичленного кольца с частичным или полным разрывом решетки  $B_2O_3$  и включением групп R или OR [43]:



Большие количества борного ангидрида могут растворяться в сложных эфирах борной кислоты с образованием продуктов, которые следует рассматривать как видоизмененный борный ангидрид. Структуры таких материалов неизвестны, но можно предположить усложнение молекул, так как

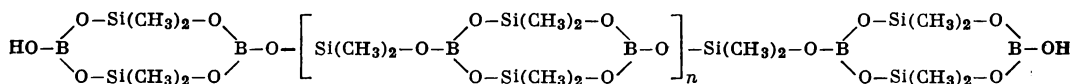




молярное отношение растворенного борного ангидрида увеличивается [реакции (13) и (14)]. Представление о сохранении шестичленных циклов в предполагаемых структурах основано скорее на интуиции, чем на экспериментальных данных. Возможны другие циклические системы в образующихся структурах. Молекулярные структуры по величине могут быть выбраны наугад; они могут достигать предела, зависящего от склонности к кристаллизации из реакционной среды продуктов реакции или реагентов. Эти продукты, подобно боратам гликоля, очень чувствительны к воде.

Это обстоятельство, так же как и возможная лабильность приведенных реакций, затрудняет изучение структуры и свойств полиборатов.

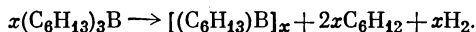
Недавно Вейл [97] изучал полимеры, содержащие связи  $B-O-Si$ . Он приводит сообщения о ранних работах в этой области. Взаимодействием борной кислоты с диметилдихлорсиланом Вейлю удалось получить продукты с молекулярным весом 500—1000, которым приписывается следующая структура:



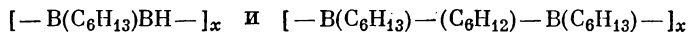
Несмотря на довольно низкие молекулярные веса, полученные вещества обладают интересными термическими и эластическими свойствами. Поперечные связи возникают за счет электронов с высокой энергией, что обеспечивает устойчивость к гидролизу.

## VII. БОРОУГЛЕРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

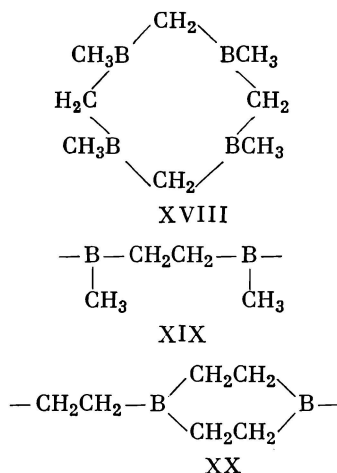
Полимеры, содержащие в цепи только атомы бора и углерода, в настоящее время относительно мало изучены. Разложение триметилбора [42] около  $400^\circ$  дает метан, водород и менее летучие продукты, содержащие бор и углерод. Ожидалось, что потеря метана приведет к ненасыщенному соединению  $\text{CH}_3-\text{B}=\text{CH}_2$ . Однако вещество такого состава в летучих фракциях не обнаружено, выделен его тетрамер 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрабороциклооктан, согласно предположениям имеющий циклическую структуру XVIII. При этом не найдено полимеров с высоким молекулярным весом состава  $(\text{BC}_2\text{H}_5)_n$ . Существование циклического тетрамера ни в коем случае не доказывает течение процесса через промежуточное ненасыщенное соединение со связью  $\text{B}=\text{C}$ , однако дает повод предполагать это. Как показывает анализ, вещества с высоким молекулярным весом, образующиеся при пиролизе триметилбора, являются результатом дальнейшей потери метана и водорода, вследствие чего возникают поперечные связи. Разложение других соединений триалкилбора также сопровождается образованием полимерных материалов. Например, три-*n*-гексилбор при кипячении разлагается по уравнению



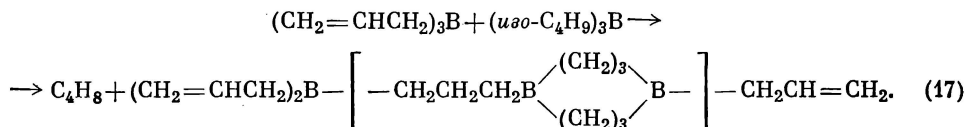
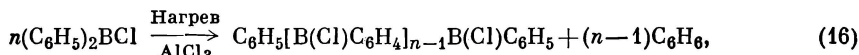
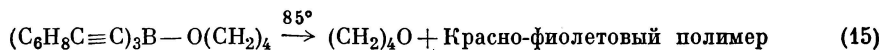
Благодаря побочной реакции образуется 1-*n*-гексил-2-метилборапироксид  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{C}_6\text{H}_{12})$ . Дальнейшее нагревание полимера  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})]_x$  дает твердый продукт темного цвета и вязкую жидкость, для которых анализ подтверждает формулы



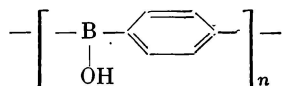
соответственно [110].



Обработка соединения  $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{BCl}_2$  диметилцинка дает соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ , которое при пиролизе выделяет триметилбор и образует вещества со структурами XIX и XX [96]. Уравнениями (15) [48], (16) [33] и (17) [62] представлены другие реакции, которые приводят к продуктам, содержащим цепи из атомов бора и углерода:



В недавно опубликованном патенте [69] описан новый метод синтеза смолообразного полимера из галогенида бора или эфира борной кислоты и симметричного реактива Гриньяра, полученного из *n*-дибромбензола. Предположительно полимеры имеют структуру



Такие полимеры должны иметь поперечные связи, однако они могут иметь интересные свойства. Вортик и Розенберг [105] сообщили, что треххлористый бор и окись углерода в разряде (11 000 в, 160 час) реагируют с образованием полимера, устойчивого к воде и обладающего другими свойствами, характерными для высокополимеров. Такие соединения должны содержать связи бор — углерод.

Полимеры, содержащие связи —B—C—, могут окисляться кислородом воздуха, что является их основным недостатком.

#### VIII. ПОЛИМЕРЫ БОРА СМЕШАННОГО ТИПА

Ряд мономеров бора сополимеризуется с подходящими органическими мономерами. *бис*-(*n*-Винилбензол)-борониевая кислота сополимеризуется со стиролом и другими винильными соединениями, образуя смолы [56]. О сополимеризации  $\beta$ -хлорвинилборониевой кислоты с винильными моно-



ловых спиртов. При этом происходит быстрая обратимая этерификация борной кислоты гликолями. Применение борной кислоты для упомянутой цели описано в обзоре [47]. Свойства «упругой замазки» [60] — силиконового полимера с небольшим количеством борного ангидрида, вероятно, основаны на способности борного ангидрида к быстрому обмену атомов кислорода у атома бора. Таким образом, атом бора может действовать как «лабильный» агент сшивания, но с одной и той же степенью образования поперечных связей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aires R. S., пат. США 2931831 (April 5, 1960).
2. Arnold H. R., пат. США 2402590 (June 25, 1946).
3. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Изв. АН СССР, ОХН, 3, 303 (1957).
4. Atoji M., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., 21, 172 (1953).
5. Aubrey D. W., Lappert M. F., J. Chem. Soc., 1959, 2927.
6. Bamford W. R., Fordham S., доклад на Симпозиуме по пластикам и полимерам, Society of Chemical Industry, London, 1960.
7. Banks R. E., Haszeldine R. N., Advances in Inorg. Chem. Radiochem., 3, 337 (1961).
8. Beachell H. C., Haugh J. F., J. Am. Chem. Soc., 80, 2939 (1958).
9. Bennett H., пат. США 1953741 (April 3, 1934).
10. Bissot T. C., Campbell D. H., Parry R. W., J. Am. Chem. Soc., 80, 1868 (1958).
11. Bissot T. C., Parry R. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 3481 (1955).
12. Booth R. B., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 1415 (1952).
13. Brotherton R. J., McCloskey A. L., Boone J. L., Manasevit H. M., J. Am. Chem. Soc., 82, 6245 (1960).
14. Brotherton R. J., McCloskey A. L., Peterson L. L., Steinberg H., J. Am. Chem. Soc., 82, 6242 (1960).
15. Brown C. A., ONR Contract Nonr 1439(02), Project NR052-355, September 1956.
16. Brown C. A., Laubengayer A. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 3699 (1955).
17. Brown J. F., Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 1219 (1952).
18. Burg A. B., J. Am. Chem. Soc., 79, 2129 (1957).
19. Burg A. B., J. Inorg. and Nuclear Chem., 11, 258 (1959).
20. Burg A. B., J. Chem. Educ., 37, 482 (1960).
21. Burg A. B., Banus J., J. Am. Chem. Soc., 76, 3903 (1954).
22. Burg A. B., Brendel G., J. Am. Chem. Soc., 80, 3198 (1958).
23. Burg A. B., Kuljian E. S., J. Am. Chem. Soc., 72, 3103 (1950).
24. Burg A. B., Randolph C. L., J. Am. Chem. Soc., 71, 3451 (1949).
25. Burg A. B., Randolph C. L., J. Am. Chem. Soc., 73, 953 (1951).
26. Burg A. B., Slota P. J., Jr., J. Am. Chem. Soc., 82, 2145, 2148 (1960).
27. Burg A. B., Wagner R. I., J. Am. Chem. Soc., 75, 3872 (1953).
28. Burg A. B., Wagner R. I., J. Am. Chem. Soc., 76, 3307 (1954).
29. Campbell G. W., Johnson L. F., J. Am. Chem. Soc., 81, 3800 (1959).
30. Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E., J. Chem. Soc., 1954, 351.
31. Dahl G. H., Schaeffer R., J. Am. Chem. Soc., 83, 3032 (1961).
32. Dewing J., Конспекты докладов на Международном симпозиуме по неорганическим полимерам, Nottingham, July (1961).
33. Dandegaonker S. H., Gerrard W., Lappert M. F., J. Chem. Soc., 1959, 2076.
34. Emeleus H. J., Wade K., J. Chem. Soc., 1960, 2614.
35. Finch A., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., 80, 3573 (1958).
36. Gamble E. L., Gilmont P., J. Am. Chem. Soc., 62, 717 (1940).
37. Gardner D. M., диссертация, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (1955).
- 37a. Gee W., Shaw R. A., Smith B. C., Bullen G. J., Proc. Chem. Soc., 1961, 432.
38. Gerrard W., Mooney E. F., Конспекты докладов на Международном симпозиуме по неорганическим полимерам, Nottingham (July 1961); Soc. Chem. Ind. Monograph No 13, 332 Macmillan, New York (1961).
39. Goldsmith H., McCloskey A. L., неопубликованные данные.
40. Gould E. S. et al., Final Report, Contract No DA 36-039s c5492 Department of the Army Project No 3-93-00-500 (April 30, 1952).
41. Gould J. R., пат. США 2754177 (July 10, 1956).
42. Goubeau J., Eppler R., Chem. Ber., 90, 171 (1957).

43. Goubeau J., Keller H., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **267**, 16 (1951).
44. Hamilton W. C., *Acta Cryst.*, **8**, 199 (1955).
45. Henglein F. A., Lang R., Schmack L., *Makromol. Chem.*, **22**, 103 (1957).
46. Hough W. V., Schaeffer G. W., пат. США 2809171 (Oct. 8, 1957).
47. Irany E. P., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1290 (1943).
- 47a. Knoth W. H., Miller H. C., England D. C., Parshall G. W., Muettterties E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1056 (1962).
48. Krüerke U., *Z. Naturforsch.*, **11b**, 364 (1956).
49. Jacobson R. A., Lipscomb W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5571 (1958).
50. Joannis A., *Compt. rend. acad. Sci.*, **135**, 1106 (1902).
51. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И., Ма Жуй-жянь, *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 1287 (1960).
52. Lappert M. F., *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 59.
53. Laubengayer A. W., *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.*, No 15, 78 (1961).
54. Laubengayer A. W., Moews P. C., Jr., Porter R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1337 (1961).
55. Leffler A., Groch R., Teach E., *Abstr. 136th Nat. Am. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City, New Jersey, 1959*, 10N.
56. Letsinger R., Hamilton S., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3009 (1959).
57. McCloskey A. L. et al., *WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept.*, **59-761** (1959).
58. McCloskey A. L. et al., *Abstr. 135th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting Boston, Mass., 1959*, 34M.
59. McCloskey A. L., Goldsmith H., *Abstr. 132nd Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, N. Y., 1957*, 54P.
60. McGregor R. R., Warrick E. L., пат. США 2431878 (Dec. 2, 1947).
61. McLeod E. D., пат. США 2352796 (July 4, 1944).
62. Михайлов Б. М., Тугорская Ф. В., *Изв. АН СССР, ОХН*, **6**, 1127 (1959).
63. Moews P. C., Laubengayer A. W., *Abstr. 136th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City, New Jersey, 1959*, 53N.
64. Morgan W. L., пат. США 2501783 (March 28, 1950).
65. Musgrave O. C., *Chem. and Ind. (London)*, **1957**, 1152.
66. Newsom H. C., English W. D., McCloskey A. L., Woods W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4134 (1961).
67. Niedenzu K., Dawson J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3561 (1959).
68. Nielsen D. R., McEwen W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3081 (1957).
69. Pearce C. A., англ. пат. 858817 (Jan. 18, 1961).
70. Perrine J. C., Keller R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1823 (1958).
71. Pflugmacher A., Diener W., *Angew. Chem.*, **69**, 777 (1957).
72. Quill L. L., Ogle P. R., Kallander L. G., Lippincot W. T., *Abstr. 129th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, Dallas, Texas, 1956*, 40N.
73. Ruigh W. L. et al., *WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept.*, **55-26**, Parts I and II.
74. Ruigh W. L. et al., *WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept.*, **52-26**, Parts III and IV (1956).
75. Rust J. B., пат. США 2366129 (Dec. 26, 1944).
76. Schaeffer G. W., Adams M., канад. пат. 586522 (Nov. 3, 1959).
77. Schaeffer G. W., Adams M. D., Koenig F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 725 (1956).
78. Schaeffer G. W., Basile L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 331 (1955).
79. Schlesinger H. I., Ritter D. M., Burg A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2297 (1938).
80. Schumb W. C., Gamble E. L., Banus J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3225 (1949).
81. Schupp L. J., Brown C. A., *Abstr. 128th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, Minneapolis, Minn., 1955*, 48R.
82. Shapiro I., Williams R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4787 (1959).
83. Sheldon J. C., Smith B. C., *Quart. Revs. (London)*, **14**, 200 (1960).
84. Steindler M. J., Schlesinger H. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 756 (1953).
85. Stock A., *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1933.
86. Stock A., Holle W., *Ber. deut. chem. Ges.*, **41**, 2096 (1908).
87. Stock A., Pohland E., *Ber. deut. chem. Ges.*, **59B**, 2215 (1926).
88. Stone F. G. A., *Chem. Revs.*, **58**, 101 (1958).
89. Stone F. G. A., *Endeavour*, **20**, 61 (1961).
90. Stone F. G. A., Burg A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 386 (1954).
91. Stout L. E., Chamberlain D. F., *WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept.*, **52-192** (1952).
92. Sujishi S., Witz S., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2447 (1957).
- 92a. Turner H. S., Warne R. J., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 69.

93. U p s o n R. W., nat. CIIA 2511310 (June 13, 1950).
94. U p s o n R. W., nat. CIIA 2517944 (Aug. 8, 1950).
95. U r r y G., W a r t i k T., M o o r e R. E., S c h l e s i n g e r H. I., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5293 (1954).
96. U r r y G., K e r r i g a n I., P a r s o n s T. D., S c h l e s i n g e r H. I., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5299 (1954).
97. V a l e R. L., J. Chem. Soc., **1960**, 2252.
98. W a g n e r R. I., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept. **57-126**, Part IV (1960).
99. W a g n e r R. I. et al., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., **57-126**, Part I (1957).
100. W a g n e r R. I. et al., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., **57-126**, Part II (1958).
101. W a g n e r R. I., C a s e r i o F. F., J. Inorg. and Nuclear Chem., **11**, 259 (1959).
102. W a g n e r R. I., C a s e r i o F. F., F r e e m a n L. D., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., **57-126**, Part III (1959).
103. W e n t o r f R. H., J. Chem. Phys., **26**, 956 (1957).
104. W a r t i k T., M o o r e R., S c h l e s i n g e r H. I., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3265 (1949).
105. W a r t i k T., R o s e n b e r g R. M., J. Inorg. and Nuclear Chem., **3**, 388 (1957).
106. W i b e r g E., B o l z A., Ber. deut. chem. Ges., **73B**, 209 (1940).
107. W i b e r g E., B o l z A., Ber. deut. chem. Ges., **73B**, 202 (1940).
108. W i b e r g E., H o r e l d G., Z. Naturforsch., **6b**, 338 (1951).
109. W i b e r g E., R u s c h m a n n W., Ber. deut. chem. Ges., **70B**, 1393, 1583 (1937).
110. W i n t e r n i t z P., C a r o t t i A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2430 (1960).
111. Y o l l e s S., Abstr. 136th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City, New Jersey, **1959**, 9N.
112. З а м я т и н а В. А., Б е к а с о в а Н. И., Успехи химии, **30**, 22 (1961).

# Силиконовые полимеры

*А. Барри и Х. Бек*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В 1863 г. Фридель и Крафтс [160] сообщили о синтезе тетраэтилсилана, первого кремнийорганического соединения, так что дата издания этой книги приблизительно совпадает со столетней годовщиной химии кремнийорганических соединений. Это сообщение [160] возбудило интерес многих исследователей, располагавших лишь скудной информацией о трудоемких методах синтеза, но тем не менее в течение столетия давших науке свыше 27 соединений. Эти силиконовые производные обладали более простой структурой по сравнению с соответствующими соединениями углерода. Работа Киппинга и его сотрудников в Ноттингеме (Англия), ставшая возможной благодаря открытию гриньяровского реактива, весьма способствовала развитию химии кремнийорганических соединений. В течение 1901—1944 гг. Киппинг с сотрудниками опубликовали свыше 50 работ [180], в которых они пытались создать основы химии соединений кремния и представления об оптической активности атома кремния, асимметрия которого все еще не была доказана. Работа оказалась плодотворной, так как в результате опытов по конденсации силанолов они получили полисилоксаны, описанные ими как соединения с большими молекулами с чередующейся главной цепью из кремния и кислорода. Несмотря на правильное понимание цепной структуры ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ) этих соединений, Киппинг [242, 244] назвал соответствующие продукты «силиконами», поскольку он предположил, что удаление воды из силандиолов приводит к образованию силиконов, аналогичных кетонам ( $\text{R}_2\text{Si} = \text{O}$ ). Хотя в то время этим соединениям не придавалось особого значения, они явились «прототипом» ныне практически важных полисилоксановых жидкостей, каучуков и смол; термин «силиконы» продолжает существовать как тривиальное название.

Следующий важный этап в истории химии кремнийорганических соединений охватывает интенсивное изучение высокополимерных силиконов и их практическое использование. Начиная с 1931 г. Хайд с сотрудниками [219] приступили к получению смол для использования их вместе с недавно созданным стекловолокном для производства высокотемпературных электрических изоляционных материалов. Необходимы были термостойкие смолы, и авторы получили органополисилоксановые смолы более термостойкие, чем имевшиеся органические, и с лучшими диэлектрическими свойствами. В качестве побочных продуктов был получен ряд интересных силиконовых жидкостей. К этому добавилась серия полидиметилсилоксановых жидкостей, открытых Мак-Греггором с сотрудниками [274]. Кремнийорганические термостойкие смолы не только удовлетворили военные потребности в 1942 г., но наряду с позже открытыми эластомерами создали перспективы для новой и важной области промышленной химии, предназначенной для удовлетворения задач послевоенного мира. Технология производства была основана на синтезе метилхлорсилана из хлористого

метила и металлического кремния — методе, впервые опубликованном Роховым [353]. В Советском Союзе К. А. Андрианов начал исследования в этой области в 1938 г. [7].

## А. Определение

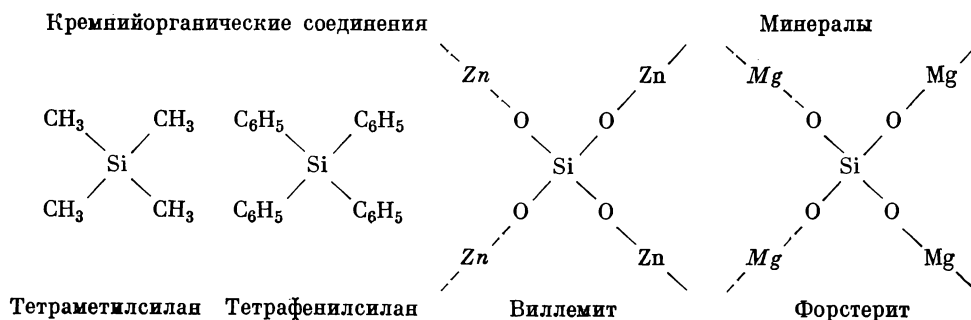
Химическое строение силиконов в общих чертах может быть представлено общей формулой полимеров

$$[R_aSiO_{(4-a)/2}]_n,$$

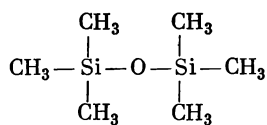
где  $n$  — постоянная величина, величина  $a$  может изменяться от 0 до 4. В предельном случае, если  $a = 0$ , то формула сводится к формуле кремнезема, и полимер становится неорганическим; если  $a = 4$ , то формула представляет тетраорганосилан, являющийся фактически органическим соединением (а не полимером в обычном смысле слова). Трудно решить, следует ли считать полимер неорганическим или органическим между этими предельными случаями. С точки зрения физических свойств силиконы обладают неорганическим характером, поскольку связи Si—O присуща большая степень ионности, и в то же время органическим характером вследствие наличия органических замещающих групп и слабого межмолекулярного взаимодействия из-за экранирования ими силоксанового скелета. Было бы хорошо рассмотреть эти очевидные гибриды в свете обеих линий их родства.

## 1. Как неорганические полимеры

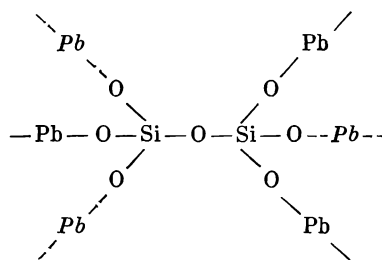
Силиконы охватывают много разнообразных полимеров, характеризующихся цепным или сетчатым чередованием атомов кремния и кислорода. Многие подобные структуры найдены в природных материалах, но в то время как полисилоксановые скелеты в природных минералах спиты посредством металлоксигрупп, соответствующие главные цепи силиконов изолированы замещением органическими группами у кремния. Кремний-содержащие минералы являются сложными спитыми структурами; кусок чистого минерала может быть одной сплошной молекулой — нерастворимой, неплавкой, труднообрабатываемой в пределах достижимых температур. С другой стороны, силоксановые цепи в силиконах с боков блокированы органическими заместителями и могут связываться друг с другом только слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В соответствии с этим силиконы являются жидкостями различной вязкости и летучести или, если они представляют собой каучуки или твердые тела (вследствие чрезвычайно высокого молекулярного веса, кристаллического характера или сетчатой структуры), остаются растворимыми в соответствующих органических средах. В качестве вводной части к подробному изучению их химических и физических свойств рассмотрим с этой точки зрения ряд кремнийорганических полимеров и укажем на их структурные двойники в мире минералов, как показано следующими формулами.



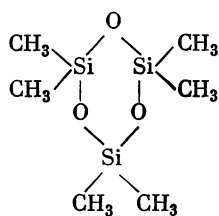




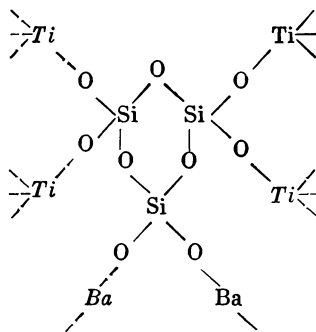
Гексаметилдисилоксан



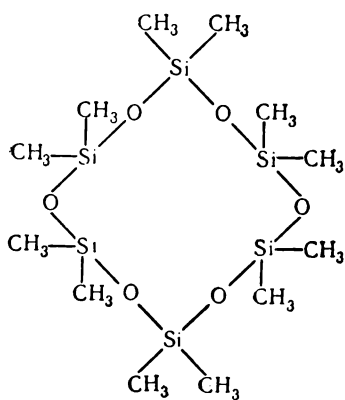
Барисилит



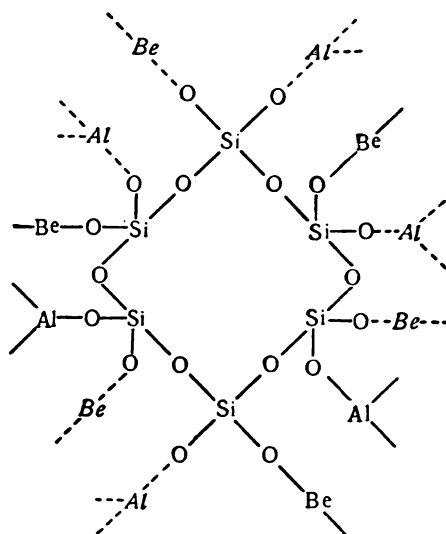
Гексаметилциклотрисилоксан



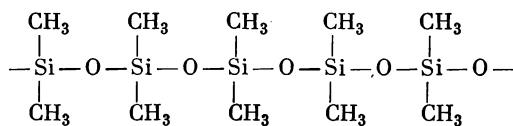
Бенитоит



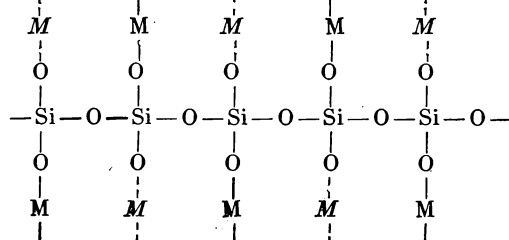
Додекаметилциклогексасилоксан



Изумруд (Берил)



Полидиметилсилоксан



Родонит (M=Mn)  
Энстатит (M=Mg)

Чтобы аналогия была полной, в формулы включено и первое кремний-органическое соединение, хотя оно и является простым силаном, не способным к образованию полимера. Тетраметилсилан — жидкость, кипящая при 25°; аналогичный тетрафенилсилан — твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 236°, кипящее при 430° и растворимое в большинстве обычных органических растворителей. Его природный двойник виллемит представляет собой ортосиликат цинка, кристаллическое вещество, неплавящееся до 1500°, не растворимое ни в каких органических растворителях, за исключением тех, которые могут его разрушить. То же самое справедливо и для форстерита (ортосиликата магния), циркона (ортосиликата циркония) и родственных минералов — оливина и граната.

Первый органосилоксан, представленный в формулах, — гексаметилдисилоксан; в нем каждый атом кремния соединен с тремя заместителями. Это подвижная жидкость (т. кип. 100°). Соответствующая природная структура найдена в пиросиликатах, из которых характерны цинковый минерал (гемиморфит) и свинцовый минерал (барисилит). Силоксановая часть этих минералов содержит 2 атома кремния с одним мостиковым кислородным атомом.

Среди органосилоксанов, имеющих по 2 алкильных или арильных группы на каждый атом кремния, были найдены циклические структуры, простейшая из которых содержит 3 атома кремния и 3 атома кислорода (циклотрисилоксан); распространены силоксаны с 4, 5, 6, 7 и 8 атомами Si и O в кольце. Являются ли они жидкостями или твердыми веществами, зависит от типа органических групп, но независимо от характера заместителей эти циклические соединения одинаково легко растворимы в соответствующих органических растворителях. В то время как пента-, гекса- и октасилоксановые циклические соединения не имеют природных двойников, циклические тримерные, тетрамерные и гексамерные структуры представлены соответственно минералами бенитоитом, аксинитом, изумрудом. Как и следовало ожидать, эти минералы тугоплавки и нерастворимы.

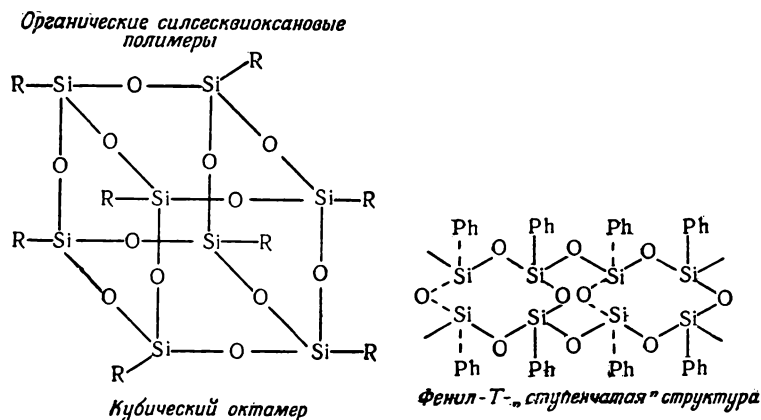
Как уже упоминалось, простые минералы нерастворимы, но многие из них разлагаются соляной кислотой, причем атомы металлов переходят в раствор в виде хлоридов. С разрушением металлоксидного мостика остатки силоксановых групп превращаются в ортокремневую или простые поликремневые кислоты, так что в течение короткого времени минерал полностью растворяется в кислоте, прежде чем кремневые кислоты конденсируются в силикагель. Такая отчасти ограниченная растворимость простых минералов представляет собой физическое проявление их аналогии с низшими органосилоксанами, поскольку в качестве главной цепи рассматри-

вается структура  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—} \end{array}$ .

Линейные диорганосилоксановые полимеры, представленные на стр. 154 полидиметилсилоксаном, являются сравнительно простыми молекулами, если не считать того, что они могут состоять из очень длинных цепей. В зависимости от длины цепи они могут быть различными — от очень подвижных жидкостей до каучуков такой вязкости, что их трудно разрезать на отдельные куски. Однако эти каучуки все еще являются истинными жидкостями и, в противоположность их природным двойникам, полностью растворимы в соответствующих растворителях. Их неорганические аналоги — марганцевый и магниевый минералы — родонит и (клино)-энстатит, не плавятся до 1300° и при обработке кислотами не образуют гелей. Они принадлежат к обширному классу, именуемому «иносиликаты»; приставка «ино», означающая волокноподобный, также подходит для полиорганосилоксанов вытянутой линейной структуры.

В случае органосиликоновых полимеров, имеющих больше одной органической группы на каждый атом кремния, можно ожидать трифункциональ-

ности структурных единиц. В качестве одного из примеров приведем кубический октамер (с регулярным трехмерным расположением) блокоподобной структуры. Другим примером является двухмерная сопряженно-циклическая система, которую образует двухцепной сетчатый полимер, показанный на рис. 37. В обоих случаях высокая способность структурных единиц к сшиванию используется в молекуле наилучшим образом, и полимер остается плавким и растворимым в органических средах. Такие силоксановые структуры не имеют аналогов среди природных силикатов. Когда разветвленность и сшивание распространяются в трех измерениях и встречаются реже, чем в упорядоченном расположении, органосилоксановый полимер



Р и с. 37. Структурная аналогия между органополисилоксанами и силикатными минералами (см. стр. 153, 154). Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

будет смолой с неопределенной сеткой, аналогичной, согласно концепции Уоррена [459], структуре стекла, изображенной справа на рис. 38. Здесь стекло изображено только в двух измерениях и может рассматриваться как плоскость с четырьмя валентностями на каждый кремний, тетраэдрически расположенными ниже или выше плоскости проекции трехмерной структуры. Когда металлоксигруппы в стекле замещаются органическими группами, структура представляет органосилоксановую смолу.

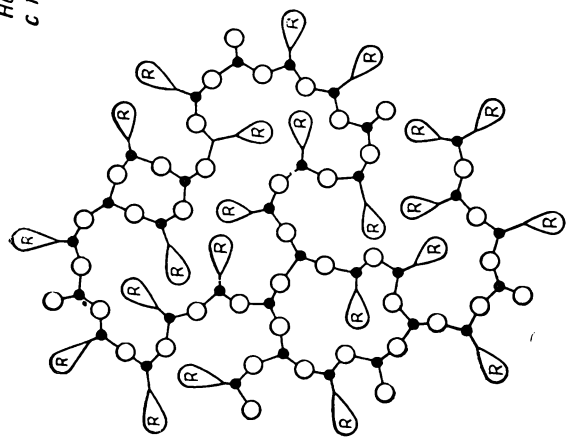
С постепенным уменьшением числа органических групп в структуре смолы, а также с уменьшением числа металлоксигрупп (концевые МО- или подвижные —ОМО-мостики) в стекле, продукт становится богаче мостиками Si — O — Si и, следовательно, более трудно плавящимся и, в конце концов, нерастворимым. В том и другом случае конечный продукт будет какой-либо формой кремнезема. С этой точки зрения химия органосилоксанов и неорганических силикатов имеет много общего.

## 2. Как органические полимеры

Органическая часть семейства силиконов представлена группами, связанными с атомом кремния. Физические свойства и обусловленное ими специфическое использование некоторых органополисилоксанов определяются родом и числом органических групп у каждого атома кремния, а также способом соединения между собой силоксановых структурных единиц.

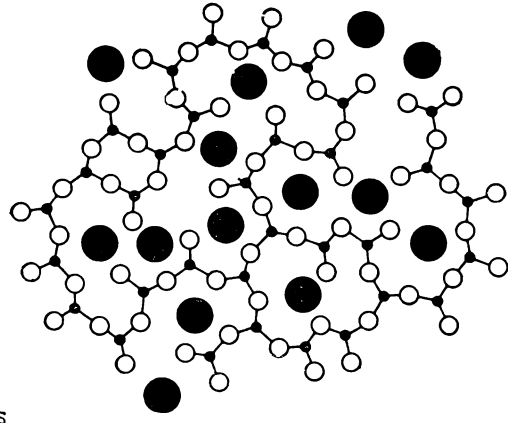
Влияние природы органических групп является очевидным для заместителей, которые приобрели широкое научное и практическое значение: метил, фенил, водород, винил, этил, стеарил и трифторпропил. Сравнение первых

Неупорядоченные структуры  
с поперечными связями



Полисилоксановая смола

• Si  
○ O  
● Na  
⌢ Алкильные и  
арильные радикалы



Натриевое стекло

Р и с. 38. Структурная аналогия между органополисилоксанами и силикатными минералами.

двух групп по их влиянию на физические свойства полимера показывает, что метильные группы способствуют текучести, низкому температурному коэффициенту вязкости, низкой точке плавления и высокой сжимаемости в жидком состоянии, тогда как фенильные группы вызывают противоположные эффекты. Метилполисилоксаны и фенилполисилоксаны имеют характерные параметры растворимости и даже могут быть несовместимы один с другим. При повышении температуры это различие уменьшается и они оба в общем становятся более растворимыми в органических растворителях. Замещение фторалкильными группами имеет следствием устойчивость по отношению к углеводородным растворителям, важную для полимерных мало набухающих каучуков. Указанное и многие другие свойства в сильной степени зависят от молекулярного веса полимера, что характерно для органических полимеров и, таким образом, отражает сходство с ними силиконов.

От числа органических заместителей зависит функциональность мономеров как структурных единиц, а значит линейность или разветвленность полисилоксана. Дизамещенные ячейки  $R_2SiO$  — представляют структур-

ные единицы для линейных полимеров любой длины. Тризамещенные единицы  $R_3SiO$  — являются монофункциональными блокирующими или концевыми группами в полисилоксановых цепях, регулирующими их длину

и молекулярный вес. Монозамещенные единицы  $RSiO$  — и незамещенные

единицы, как правило, увеличивают молекулярный вес полимера, представляя возможность для бокового разветвления цепи и сшивания. Эти факты отмечались в приведенном выше обсуждении сходства структур некоторых органополисилоксанов с их природными двойниками.

Там же было отмечено, что способ, каким силоксановые ячейки связаны вместе, оказывает влияние на окончательную структуру, молекулярный вес и свойства полисилоксана. Таким образом, диорганосилоксановые полимеры, линейная структура которых потенциально может иметь цепи неопределенной длины, путем замыкания циклов могут быть ограничены очень низким молекулярным весом. Характер взаимодействия полимерных цепей проявляет свое влияние в сетчатых структурах, основанных на органосилесквиоксанах, трифункциональность которых создает в полимерах такое высокое сшивание, что они являются, как правило, нерастворимыми, так же как и простые, обычно растворимые кубические октамеры.

Эти замечания важны при фундаментальном и практическом рассмотрении органосилоксановых сополимеров. В то время как сополимеры моно- и дифункциональных ячеек являются линейными молекулами предсказанного характера, сополимеры средней функциональности, больше 2, становятся более сложными. Таким образом, в области эластомеров определенная степень сшивания может обеспечить каучук с хорошей эластичностью — или, по выбору, слабый гель или жесткий пластик; в области смол необходимая большая степень сшивания может привести к продуктам желаемой гибкости. Соединения с подобными формулами могут давать в зависимости от способа сшивания или асфальтоподобные смолы, или, как крайний случай, хрупкие стекла. Эти характеристики типичны также для жидкостей, каучуков и пластиков среди органических высокополимеров.

## Б. Номенклатура

Названия простых кремнийорганических соединений в этой главе соответствуют правилам, рекомендованным ИЮПАК [123]. Эти правила удобны для многих кремнийорганических соединений, но приводят к громоздкой терминологии для полимерных структур. В таких случаях удобно

представлять силиконовые полимеры по широко признанному «стенографическому» методу [203], который определяет функциональность мономерной структурной единицы заглавными буквами:

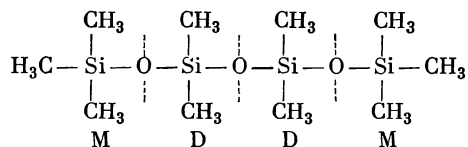
M—монофункциональная  $R_3SiO_{1/2}$ ,

D—дифункциональная  $R_2SiO_{2/2}$ ,

T—трифункциональная  $RSiO_{3/2}$ ,

Q—тетрафункциональная  $SiO_{4/2}$ .

В дробных индексах формул знаменатели показывают, что каждый кислородный атом связан с двумя атомами кремния, а числитель указывает число кислородных атомов. Если не оговорено особо, силиконы являются метильными замещенными. Чтобы проиллюстрировать применение этой системы, мы можем написать линейный декаметилтетрасилоксан



просто как  $MD_2M$ , а гексаметилдисилоксан и два циклических соединения, изображенных на стр. 154, как MM,  $D_3$  и  $D_6$  соответственно. Некоторые силиконовые полимеры могут быть настолько сложными, особенно когда в одной и той же макромолекуле проявляются полифункциональность структурных единиц и разнообразие составляющих групп, что яснее и проще написать их структурные формулы, чем пытаться назвать их.

## II. ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ

### A. Кремнийорганические полупродукты

Полупродукты для приготовления органополисилоксанов можно получать любым из описываемых ниже методов. Можно проводить синтезы с помощью металлоорганических соединений, используя гриньяровские реактивы, натрий-, литий- или калийорганические соединения и алкилы или арилы цинка, ртути, алюминия и кадмия. Эти методы удобны для лабораторных работ, но довольно дороги в любом промышленном масштабе, и только гриньяровский метод признан промышленным методом. Но более важными промышленными методами являются прямые синтезы, которые исключают приготовление металлоорганических полупродуктов:

«Прямой» кремниевый синтез  
 Ароматическое силилирование  
 Силан-олефиновое присоединение

Реакции перегруппировки и диспропорционирования органохлорсиланов и органоалкоксисиланов приводят к практическому способу превращения некоторых из них в более полезные соединения.

#### 1. Производство элементарного кремния

Для получения кремнийорганических полупродуктов в настоящее время применяют элементарный кремний, который представляет собой темное-серое твердое вещество с металлическим блеском. Кремний плавится при  $1410^\circ$ , кипит приблизительно при  $2667^\circ$  и в зависимости от температуры и от формы (кристаллической или аморфной) имеет плотность 2,0—2,5. Получают

его восстановлением кварца или кремнезема коксом в электрической печи при температуре порядка 1500—1600° [уравнение (1)]:



Этот процесс также используют для промышленного производства карбида кремния, контролируя соотношение исходных соединений [уравнение (2)]:



Для повышения выхода элементарного кремния применяют избыток двуокиси кремния [уравнение (3)]:



Обычно чистота применяемого кремния равна 95% и выше, причем основные примеси (железо и алюминий) не препятствуют использованию кремния в процессах, описываемых в этой книге.

Среди простых соединений кремния два хлорида являются основными источниками сырья для кремнийорганических синтезов: тетрахлорид кремния и трихлорсилан. Первый получают хлорированием карбида кремния [уравнение (4)]:



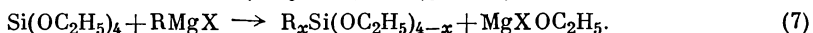
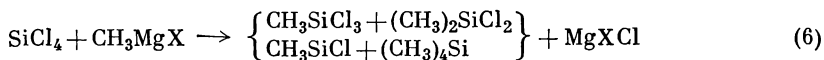
Трихлорсилан готовят по реакции между хлористым водородом и порошкообразным кремнием при 300° [уравнение (5)]:



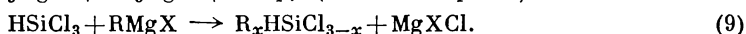
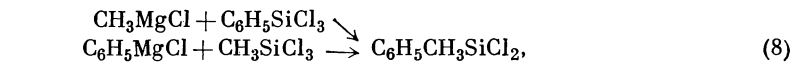
При более высоких температурах реакция частично обратима, что используется в современном производстве сверхчистого кремния, который применяется для изготовления транзисторов, выпрямителей и других полупроводниковых приборов.

## 2. Металлоорганические синтезы

а. *Гриньяровский реактив.* Силиконовая промышленность основана на гриньяровском синтезе. Действительно, синтез кремнийорганических соединений явился первым широким промышленным применением реакции Гриньяра [272]. Этим методом можно готовить различные алкил- и арилхлорсиланы и алкоксисиланы. Обычным исходным сырьем является тетрахлорид кремния, он реагирует с гриньяровским реактивом, давая смесь продуктов, которые можно разделить фракционированной перегонкой. Реакция проходит в несколько стадий [уравнение (6)] [180]. Алкоксисиланы реагируют подобным же образом [уравнение (7)].



Смешанный алкиларилхлорсилан можно приготовить, как показано в уравнении (8).

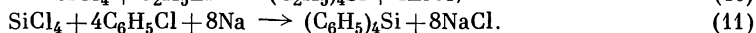
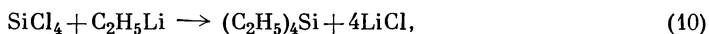


Органохлорсиланы, содержащие связи S — H, получают из трихлорсилана по уравнению (9). Основные продукты, которые получаются в гриньяровском синтезе, зависят от органических групп, содержащихся в исходном соединении, активности металлоорганического соединения, концентрации реагентов, растворителя и температуры. Соединения, способные образовывать координа-

ционную связь, такие, как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или гликолевые диэфиры полиэтилена, обычно используют в качестве растворителей для реакций. Можно проводить синтез непосредственно в момент получения гриньяровского реактива (одностадийный синтез Гриньяра).

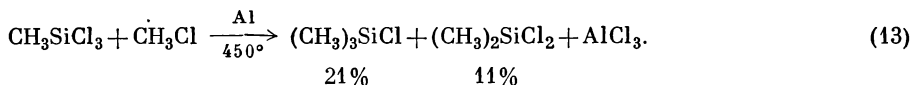
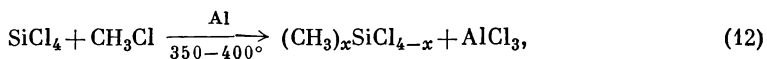
Синтезу Гриньяра присущи некоторые практические недостатки: чувствительность к влаге, низкая эффективность процесса. Смесь необходимо освобождать от полутвердых липких магниевых солей, которые прочно удерживают кремнийорганические соединения; затем необходимо отделять смесь продуктов от растворителя, что делают обычно с помощью отгонки, причем всегда имеется опасность воспламенения. Кроме того, метод неприменим для органических соединений, содержащих такие функциональные группы, как карбонил, нитрил, гидроксил, поскольку они чувствительны к гриньяровскому реактиву. Многих недостатков можно избежать, применяя прямой синтез.

б. *Другие металлоорганические реактивы.* Алкилировать хлорсиланы или алкоксисиланы можно, применяя металлоорганические соединения щелочных металлов, приготовленные отдельно, или осуществляя реакцию в момент образования этих соединений [уравнения (10) и (11)] [331]:

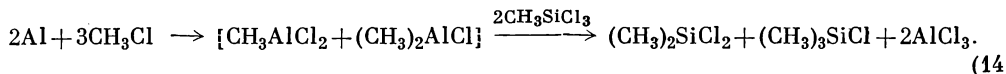


Литийорганические соединения более реакционноспособны, чем гриньяровские реактивы; натрий- и калийорганические соединения реагируют еще более энергично. Использование металлоорганических соединений щелочных металлов для приготовления тетраалкил- и тетраарилсиланов ограничивается трудностью контролирования реакции.

Можно получать органохлорсиланы, пропуская смесь паров галогеналкила и галогенсилана над тонкоизмельченным алюминием или цинком при температуре 300—500° [уравнения (12) и (13)] [204, 206]. Вероят-



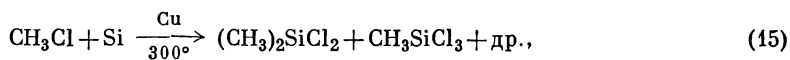
но, реакционноспособными промежуточными соединениями являются алюминий- и цинкалкилы, хотя их и не удалось изолировать:



Первые синтезы кремнийорганических соединений были проведены с помощью диалкилцинка и диарилртути, но в настоящее время их почти не применяют.

### 3. Прямые технологические методы

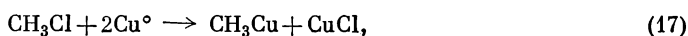
а. *Кремниевый синтез.* Прямой кремниевый синтез является общим для приготовления многих алкилхлорсиланов [39, 210, 353, 359], и, в частности, его применяют для приготовления метилхлорсиланов. При пропускании метилхлорида над порошкообразным кремнием, содержащим медный катализатор, при температуре около 300° получается сложная смесь продуктов, состоящая главным образом из диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана [уравнение (15)].





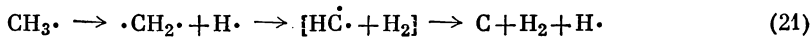
При оптимальных условиях реакция должна давать только диметилдихлорсилан [уравнение (16)], и действительно, когда в качестве катализатора используется медь, основным продуктом реакции ( $> 50\%$  теоретического) является диметилдихлорсилан. Но независимо от того, применяют катализатор или нет, имеют место побочные реакции, в результате которых образуется в основном  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  и незначительные следы других соединений, таких, как  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , углеводородов, полисиланов с общей формулой  $(\text{CH}_3)_x\text{Si}_2\text{Cl}_{6-x}$ , силметиленовых соединений и некоторых высших алкилхлорсиланов. Характер получаемого продукта зависит от температуры реакции, скорости протекания газа (время контакта), концентрации газа или реагентов, типа и количества катализатора и способа, каким он соединяется с кремнием, а также от многих других факторов.

Можно предположить сложный механизм прямого синтеза, так как он включает реакцию пара с твердым веществом, которая катализируется другим твердым веществом. В системе, катализируемой медью, предполагается механизм взаимодействия, основанный на следующей последовательности реакций [210]:



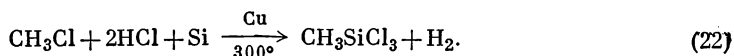
Образующаяся на первой стадии метилмедь является неустойчивой при температуре реакции и разлагается, как показано в уравнении (18), с регенерацией меди, способной в это время реагировать с большей частью хлористого метила и давать метильные радикалы активного метилирующего типа. Поскольку оказалось, что метильные радикалы не реагируют с элементарным кремнием и хлорсиланами, то допускают, что они соединяются с высокореакционноспособными субхлоридами кремния, как показывает последняя стадия реакции. Образование субхлорида в количестве, гораздо меньшем, чем мономолекулярный слой, образующийся на поверхности кремния, может быть объяснено тем, что  $\text{CuCl}$  реагирует с кремнием при температуре около  $265^\circ$  с образованием  $\text{SiCl}_4$  и металлической меди. Как и следовало ожидать, неустойчивый  $(\text{CH}_3\text{SiCl})$ , представленный в уравнении (20), взаимодействует с  $\text{CH}_3\text{Cu}$  и  $\text{CuCl}$  или даже с  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и насыщает остаточные валентности кремния. Следовательно, функции катализатора заключаются в порождении и продлении жизни метильных радикалов и переносе их, так же как и атомов хлора, от хлористого метила к кремнию.

Полная реакция является экзотермической, и, как только она начинается, необходим отвод тепла; оптимальной температурой является самая низкая температура, при которой реакция протекает с достаточной скоростью и экономичностью. Более высокие температуры повышают скорость реакции, но увеличивают выход побочных продуктов, обогащенных водородом и хлором и соответственно обедненных органическими группами. Это приводит к пиролизу некоторого количества свободных метильных радикалов [уравнение (21)], причем пиролиз усугубляется автокаталитическим действием образующегося пирофорного углерода:



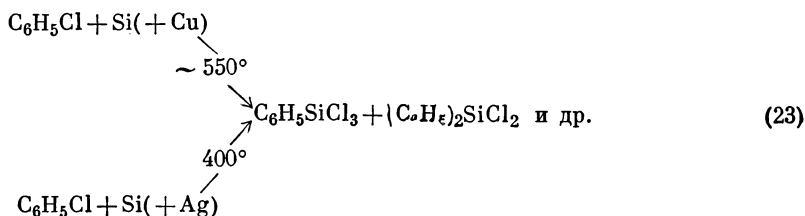
Таким образом, потеря метильных групп приводит к фиксации значительно большего количества полученного хлора и водорода по сравнению с метильными группами, что дает избыточное количество  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  и других силанов. Хлористый метил является дорогостоящим источником хлора и, если основным продуктом является  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , например в производстве

смола, более экономично применять хлор, вводя вместе с  $\text{CH}_3\text{Cl}$   $\text{HCl}$  [уравнение (22)]. Такое изменение приводит также к повышенным выходам  $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$  и других водородсодержащих силанов; разбавление исходного газа водородом дает тот же самый эффект [39].



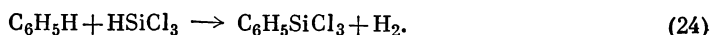
Для приготовления простых метилхлорсиланов кремниевый синтез значительно экономичнее синтеза Гриньяра, так как реакция получения органохлорсиланов из кремния идет в одну стадию, причем вместо дорогостоящего  $\text{SiCl}_4$  используется элементарный кремний и исключается необходимость в дорогостоящем магнии или щелочных металлах. Нет необходимости также в растворителях и фильтрации. Однако из-за того, что получается больше побочных продуктов, чем по методу Гриньяра, требуется более тщательное разделение получающихся продуктов.

Прямой кремниевый синтез может быть распространен на приготовление этилхлорсиланов и высших производных алкилсиланов, но пиролиз и сопутствующие побочные реакции становятся настолько существенными, что метод практически не может быть применен в промышленности. Винил- и аллилхлорсиланы готовят прямым синтезом [205], но лучше их получать другими методами. Реакция кремния с хлорбензолом представляет собой практический метод получения фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана [уравнение (23)] [357]. Процесс протекает при температуре выше  $500^\circ$ , если в качестве катализатора применяется медь; серебряный катализатор допускает более низкую температуру реакции и приводит к лучшим выходам продукта.



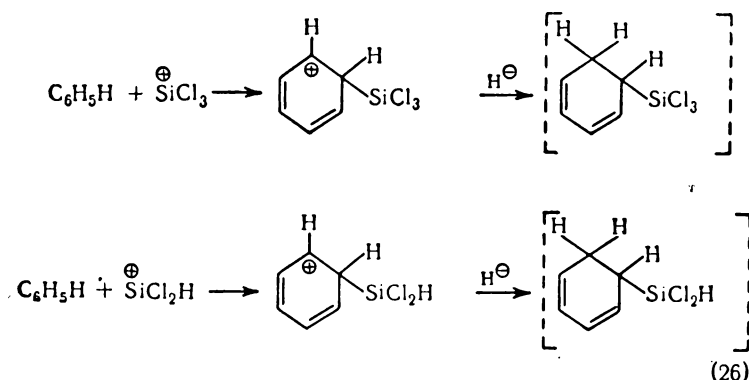
Прямой кремниевый метод непригоден для получения органохлорсиланов со смешанными функциями,  $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ .

6. *Ароматическое силилирование.* Арилхлорсиланы удобно получать при повышенных температуре и давлении по псевдореакции Фриделя — Крафта замещением ароматических углеводородов галогенсиланами, содержащими  $\text{SiH}$ -группу [33, 34, 46—48]. Таким образом, из бензола и трихлорсилана по уравнению (24) может быть приготовлен фенилтрихлорсилан:

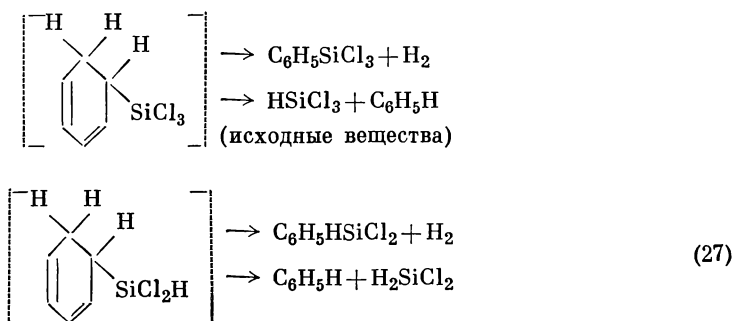


Реакция протекает при аутогенном давлении и температуре около  $400^\circ$  без катализатора или при более низких температурах, порядка  $230^\circ$ , в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафта, такого как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  или  $\text{BF}_3$ . Во всяком случае, температура системы выше критической для любого из реагентов, однако давление пара значительно ниже вычисленного для истинной газовой фазы. Реакционная система представляет собой сильно конденсированный пар, плотность которого во много раз выше плотности неассоциированной газовой смеси. Выход получающегося  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  равен 50% теоретического;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$  являются побочными продуктами наряду с незначительными количествами некоторых других соединений, представляющих собой продукты, которые получаются в результате введения нескольких арильных групп в силан или нескольких силильных групп в ароматическое ядро.

Образование данных продуктов реакции можно объяснить механизмом, включающим атаку силиконовым ионом ароматического ядра; при этом получается неустойчивое циклогексадиеновое промежуточное соединение, которое затем переходит в бензольную структуру через ортоотщепление [46]. Такой механизм диктуется действием катализатора типа Фриделя — Крафта; реакция протекает в квазижидком состоянии, в котором можно предположить вероятным ионный механизм. Таким образом, может происходить гетеролитическая диссоциация  $\text{HSiCl}_3$  с образованием силиконовых ионов [уравнение (25)], которая усиливается электрофильной атакой катализатора на анионы. Не предполагая большого ионного разделения, следует ожидать, что в результате электрофильной атаки силиконовыми ионами бензольных колец образуются карбониевые ионы. Согласованное присоединение водородных анионов (ионы водорода как таковые или в соединении с катализатором) должно дать нейтральные циклогексадиеновые промежуточные соединения [уравнение (26)].

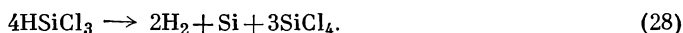


Подтверждением наличия циклогексадиенов является то, что эти промежуточные соединения разлагаются с ортоотщеплением, как показано в уравнении (27), образуя ожидаемое бензольное производное или частично возвращаясь к исходным веществам:

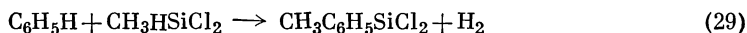


Такие соединения, как  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , *м*- и *п*- $\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_4)\text{SiCl}_2$  и  $(\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$  получаются в результате аналогичных реакций  $\text{HSiCl}_3$  или бензола с продуктами реакции (27). Образование небольшого количества  $\text{SiCl}_4$  как побочного продукта может быть объяснено термическим

разложением  $\text{HSiCl}_3$ , как показано в уравнении (28). Термическое разложение в свою очередь может быть инициировано рекомбинацией ионов  $\text{Cl}^-$  и  $^+\text{SiCl}_3$  в реакции (25).

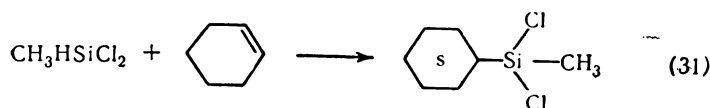


Этот метод можно применять для синтезов широкого круга арилкремниевых соединений, если заменить либо одно, либо оба исходных соединения. Вместо  $\text{HSiCl}_3$  можно использовать органохлорсиланы; таким образом метилфенилдихлорсилан можно приготовить из бензола и метилдихлорсилана по уравнению (29), применяя  $\text{BCl}_3$  в качестве катализатора. Метильное замещение у кремния понижает начальную температуру этой реакции



до  $130^\circ$ , что значительно ниже предела аналогичной реакции с  $\text{HSiCl}_3$ . Дифенилдихлорсилан получается по соответствующей реакции фенилдихлорсилана. Почти все ароматические углеводороды и многие из их производных могут быть использованы вместо бензола, например толуол, этилбензол, ксилол, хлорбензол и многие другие. С нафталином получают нафтильное соединение и, кроме того, гидронафтильные соединения, аналогичные циклогексадиеновым структурам, предполагаемым в реакциях (26) и (27), которые могут быть выделены из продуктов реакции [48]. Реакция хлорбензола с галогенсиланами, содержащими  $\text{SiH}$ -группу, дает соответствующие фенилхлоркремниевые соединения [32]. Несмотря на некоторую ограниченность, прямой синтез является важным промышленным методом, потому что он экономичен в отношении стоимости сырья и получаемого продукта.

в. *Присоединение галогенсиланов к непредельным соединениям.* Третье важное направление прямых синтезов заключается в присоединении галогенсиланов или органогалогенсиланов, содержащих один или более атомов водорода на каждый атом кремния, к ненасыщенным органическим соединениям [40, 49]. Этот синтез представлен уравнениями (30) и (31). В термическом варианте этого синтеза эквимольные смеси олефина и соответствующего хлорсилана нагревают в автоклаве в течение нескольких часов



при температуре  $200-400^\circ$ . Реакция протекает и при более низкой температуре (даже комнатной), но скорость реакции при этом значительно понижается. С другой стороны, температуры выше  $300^\circ$  способствуют разложению получаемых продуктов. Кинетические исследования реакции олефинов с  $\text{HSiCl}_3$  или с  $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$  определяют эту реакцию как бимолекулярную реакцию второго порядка с энергией активации  $19 \text{ ккал}$ . При  $300^\circ$  давление системы достигает максимума  $24,10 \text{ ат}$  для реакции с октадеконом; в реакции с этиленом давление может превышать  $105,5 \text{ ат}$ , но когда реакция приближается к завершению, оно снижается до давления пара  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ . Выходы обычно составляют  $75-95\%$  теоретического значения.

В случае алкенов-1 силильная группа присоединяется к концевому углеродному атому олефина по двойной связи, давая преимущественно нормальный алкилхлорсилан, как видно из уравнения (30); обратное присоединение происходит в незначительной степени, например реакции пропилена и бутена-1 с  $\text{HSiCl}_3$  дают 3 и  $1,4\%$  2-алкилхлорсиланов соответственно.

Реакция с бутеном-2 дает *втор*-бутиладдукт, но одновременно получается равновесное количество нормального изомера, что можно объяснить термической миграцией двойной связи в момент образования. Это явление, более заметное у высших олефинов, может быть сведено до минимума при понижении температуры реакции. Наряду с желаемым продуктом в результате ограниченной полимеризации олефина образуются высококипящие соединения. Таким образом, реакция эквимольных количеств этилена и  $\text{HSiCl}_3$  дает выше 15%  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$  и незначительные количества  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$  и  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$ . На практике образование этих побочных продуктов подавляется применением небольшого избытка хлорсилана.

В этих синтезах используют различные типы углеводородов: нормальные, разветвленные и циклические моноолефины, диолефины, полиолефины, терпены, алкины. Порядок реакционной способности олефинов не установлен, известно только то, что присоединение к концевым связям идет чрезвычайно быстро. Можно использовать разнообразные галогенсиланы. Их реакционная способность зависит от структуры, причем галогенсиланы по реакционной способности по отношению к пропилену при 300° и 77 ат можно расположить следующим образом:



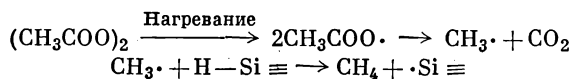
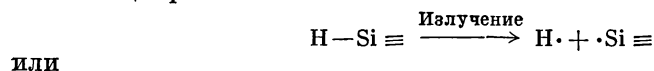
Метильное замещение в хлорсиланах понижает скорость реакции примерно на один порядок с каждой новой группой, но повышает качество образующегося полимера.

Предполагаемый механизм [37] термических синтезов включает: а) образование метастабильного промежуточного продукта присоединения путем взаимодействия способного к отдаче электронов концевого атома углерода олефина с электрофильным атомом кремния силана, б) одновременную или последовательную быструю миграцию иона водорода от пятиковалентного кремния к углероду продукта присоединения с превращением в стабильный конечный продукт. По-видимому, реакция образования силикониевого иона не зависит от прочности связи  $\text{H} - \text{Si}$ , так как  $\text{BCl}_3$  не является катализатором в этих процессах в отличие от реакций с участием бензола. Тот факт, что скорость реакций с метилзамещенными хлорсиланами резко снижается, подтверждает предполагаемый механизм. Так, можно ожидать, что избыток электронов у метильных групп понижает восприимчивость кремния к нуклеофильной атаке олефина.

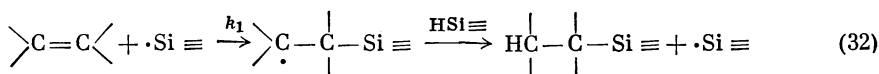
Многие типы инициаторов ускоряют эти реакции при низких температурах и давлениях и к тому же делают более выгодным процесс по отношению к системам, в которых неопредельные органические соединения, взятые в качестве сырья, или продукты их превращений могут быть термически нестабильными. Такими инициаторами являются перекиси [94, 251, 325, 406, 415, 417], азосоединения [264], ультрафиолетовый свет [325, 406],  $\gamma$ -излучение [142], органические основания [303, 304, 319], такие металлы, как палладий и платина (в чистом виде или нанесенные на пористые твердые вещества) [416, 454, 456], а также такие соединения металлов, как платина(IV)хлористоводородная кислота, хлориды платины, рутения или индия [161, 318, 364, 367, 416, 438, 449].

Полагают, что иницируемые перекисью, азосоединениями или излучением реакции представляют собой взаимодействие свободной пары радикалов [уравнение (32)].

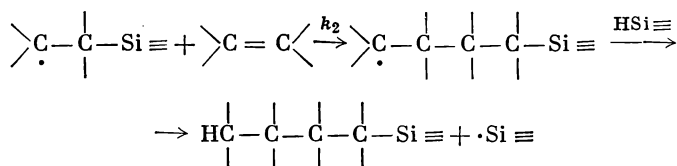
Иницирование:



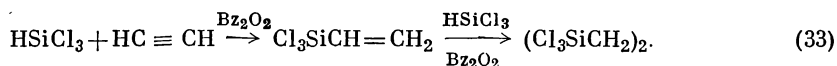
Рост цепи:



Образование теломеров:

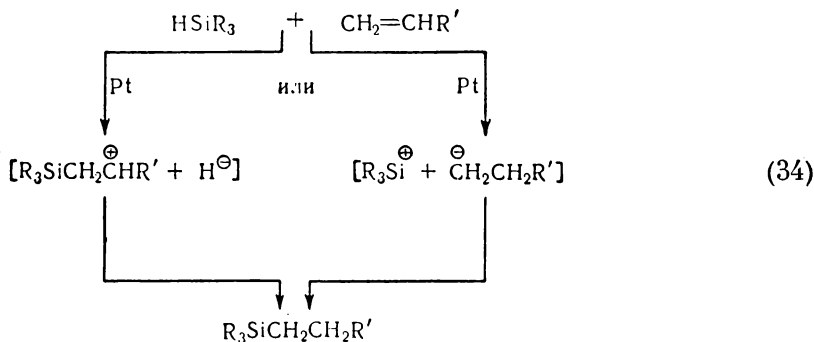


Как видно, образование теломеров обычно нежелательно и будет влиять на выход желаемого аддукта в зависимости от отношения  $k_1/k_2$ . Таким образом, ненасыщенные соединения, которые легко полимеризуются перекисями, например стирол, алкены-1, винилацетат и акрилонитрил, дают в основном теломеры и непригодны для таких реакций. Те олефины, которые полимеризуются с трудом, например циклогексен и 1,2-дизамещенные олефины, реагируют удовлетворительно. Алкенидирование можно довести до конца, используя алкины, при этом получается винилтрихлорсилан или бис-(трихлорсилил)-этан, как показано в уравнении (33) [94]:



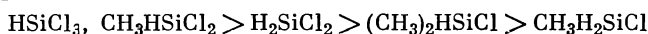
Наиболее важные применения свободнорадикальной реакции—присоединение силана к ундекеновой кислоте [165], простым и сложным алкенилэфирам [412, 417], а также к другим ненасыщенным органическим соединениям [417], которые нестабильны при высоких температурах, необходимых для проведения реакций в отсутствие катализатора. Свободнорадикальная реакция также допускает использование трифенилсилана [165] и, по-видимому, других силанов, не представленных здесь, которые реагируют при нагревании. Гидриды кремния, содержащие алкоксигруппы, реагируют плохо.

Платина и родственные металлы VIII группы являются активными катализаторами реакции присоединения силанов к олефинам, причем применяют их в чрезвычайно небольших количествах (до  $10^{-8}$  моля платины на 1 моль олефина). Обычно эта реакция при температурах порядка  $100^\circ$  протекает быстро.

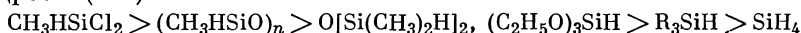


Для реакции (см. в работе [141] стр. 52) был предложен ионный механизм, как показано в уравнении (34). Радикальный механизм считают невозможным из-за отсутствия ингибиторов свободных радикалов для подавления реакции. Реакционная способность некоторых олефинов и силанов установлена на основе полуколичественных измерений [413]:

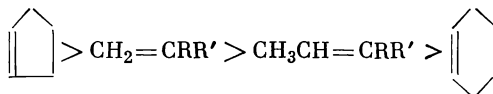
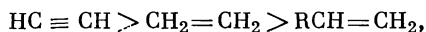
Хлоргидросиланы:



Гидросил(окс)аны:

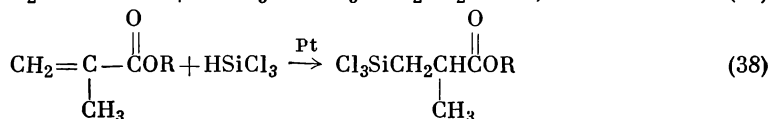
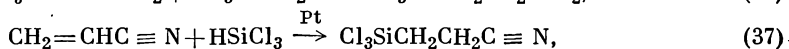
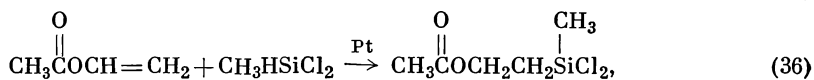
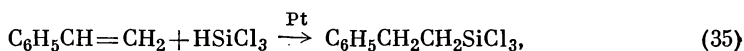


Углеводороды:



В этих реакциях атом кремния присоединяется к концевому атому углерода. Это справедливо как для олефинов с двойной связью у концевого атома, так и внутри молекулы [364]; по-видимому, причиной миграции двойной связи в углеводороде является платина.

Реакции присоединения, катализируемые платиной и родственными металлами, более разнообразны, чем реакции, которые активируются перекисями или только нагреванием. Можно алкилировать почти любой силан, используя наряду с вышеупомянутыми углеводородами стирол, галогенолефины, алкенилцианиды, простые алкенилэфиры, ненасыщенные сложные эфиры и другие ненасыщенные соединения, содержащие органические функциональные группы, что иллюстрируется уравнениями (35)–(38). В таких реакциях, как (37) и (38), включающих сопряженные двойные связи, кремний может присоединяться к  $\alpha$ -углероду; это подавляется замещением, показанным



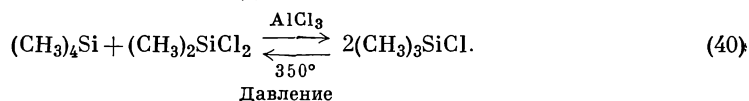
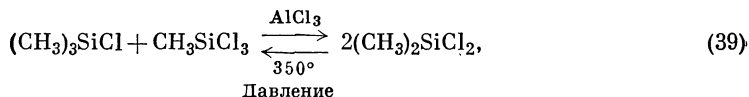
в уравнении (38). Представленные четыре реакции не могут быть реализованы при использовании катализаторов радикального типа, потому что ненасыщенные соединения в этих системах будут полимеризоваться с чрезвычайно большой скоростью. Более того, реакции (36)–(38) невозможны при использовании только термического метода, потому что органофункциональная часть в каждом случае будет разрушаться вследствие пиролиза или по крайней мере восстанавливаться гидросиланом.

Таким образом, термическое и каталитическое присоединения силанов к олефиновым соединениям представляют собой простые методы, в которых используют относительно дешевое сырье. Эти методы дают высокие выходы продуктов и возможность синтеза специальных соединений, которые невозможно получить другими методами.

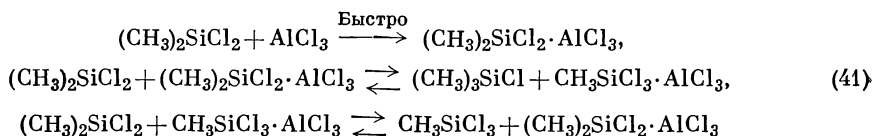
#### 4. Перегруппировка органохлорсиланов и органоалкоксисиланов

Прямые синтезы и реакции Гриньяра дают ряд веществ, в различной степени полезных. Например,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и  $\text{SiCl}_4$  требуются в ограниченных количествах, поэтому излишки их и других хлорсиланов могут быть превращены в более необходимый  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  посредством реакций перегруппировки, катализируемых обычно  $\text{AlCl}_3$  [45, 372, 374, 496] или  $\text{NaAlCl}_4$  [67, 70]. Реакции включают обмен органических групп и галогена, причем

реагирующие вещества содержат одно и то же общее количество связей кремний — галоген и кремний — углерод. Например, в присутствии  $\text{AlCl}_3$  при  $350^\circ$  под давлением в эквимолярной смеси  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  или смеси 2 молей  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и 1 моля  $\text{SiCl}_4$  произойдет перегруппировка с образованием в основном  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  [уравнение (39)] [45, 372]. Тем же самым путем из эквимолярной смеси  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  получится  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  [уравнение (40)].



Предполагаемый механизм [496] включает образование весьма устойчивых промежуточных соединений [уравнение (41)]. Равномерное распределение групп, присоединенных к кремнию, показывает значительное

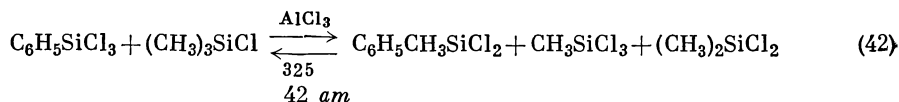


отклонение от случайного распределения, наблюдаемого у метилэтильных соединений [98]. Равновесие значительно смещено вправо, причем с повышением температуры создаются благоприятные условия для этой обратной реакции:

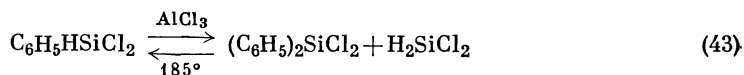
Уравнение	Константа равновесия	
	$350^\circ$	$420^\circ$
(39)	39,9	29,8
(40)	74,3	54,9

Обычно более высокие температуры способствуют разложению и деметилированию, сопровождающемуся образованием метановых и силметиленовых связей.

При соответствующих условиях фенильные группы тоже мигрируют;  $\text{SiCl}_4$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$  дают  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  [302]. Смешанные ариалкилхлорсиланы могут быть приготовлены по реакции перегруппировки в смесях органохлорсиланов, содержащих требуемые органические группы почти в любой комбинации [112, 373]. Например,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  перегруппировываются, давая  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ , а также  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  [уравнение (42)]. Подобным образом по реакции перегруппировки наряду с некоторым количеством  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  получают те же самые продукты



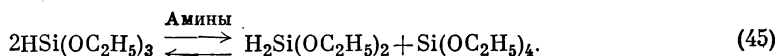
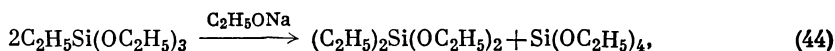
из смеси  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{SiCl}$ . Перегруппировка фенилдихлорсилана, показанная уравнением (43), представляет особый интерес, потому что она происходит обычно при низкой температуре и также потому, что



она иллюстрирует миграцию водорода и фенильных групп от одного атома кремния к другому (см. работу [455], ср. с работой [441]).



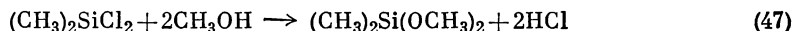
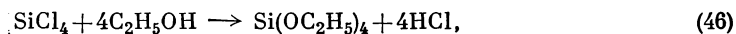
Алкоксисиланы претерпевают подобные реакции перегруппировки в присутствии оснований, таких, как алкоголяты натрия [23, 25] или амины (см. в работе [283] стр. 104):



### 5. Приготовление алкоксисиланов, ацилоксисиланов и силазанов

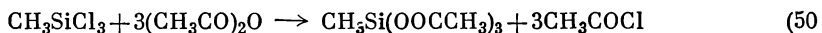
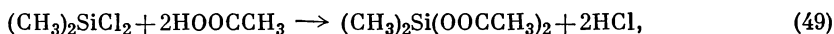
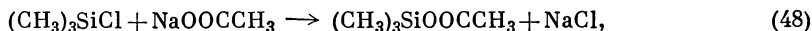
Алкоксисиланы, ацилоксисиланы и силазаны находят лишь ограниченное применение в производстве органосилоксановых полимеров. Тем не менее, они важны в синтезе некоторых кремнийорганических соединений и служат для приготовления целого ряда промежуточных соединений, необходимых для производства полимеров.

Алкокси- и арилоксисиланы легко получают по реакциям спиртов или фенолов с хлорсиланами [уравнения (46) и (47)]. Реакции обратимы, но могут быть доведены до конца при непрерывном удалении хлористого



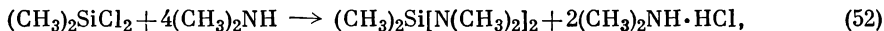
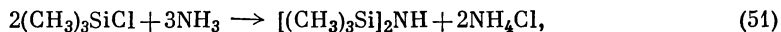
водорода путем пропускания сухого воздуха или азота (особенно в высококипящих растворителях, в которых хлористый водород плохо растворяется), а также при использовании акцептора кислот, такого, как пиридин или триэтиламин. Если концентрация HCl становится слишком высокой, спирт превращается в галогеналкил, причем выделившаяся вода гидролизует хлорсиланы и алкоксисиланы и дает нежелательные полисилоксановые осадки.

Ацетоксисиланы могут быть приготовлены по реакции хлорсилана с ацетатом натрия в безводном растворителе [уравнение (48)], с уксусной кислотой [уравнение (49)] или с уксусным ангидридом [уравнение (50)] [14, 381]. Уравнения (49) и (50) представляют собой обратимые реакции, которые могут быть доведены до конца непрерывным удалением наиболее летучего



продукта посредством отгонки. Акцептор кислот также очень эффективен для удаления выделяющегося хлористого водорода.

Силазаны и силиламины получают следующим образом: хлорсилан реагирует с избытком аммиака или с моно- или дизамещенным органическим амином [уравнения (51)–(53)], причем синтез проводят обычно в растворителях — простом эфире, бензоле или петролейном эфире [147, 308].



### 6. Разделение и очистка

В табл. 11 представлены многие из обычных кремнийорганических промежуточных соединений и их физические свойства. Большинство рассматриваемых методов получения дают смеси, содержащие многие из этих соединений, которые должны быть тщательно разделены фракционной

Таблица 11

Обычные кремнийорганические полупродукты<sup>а</sup>

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Показатель преломления $n_D$	Плотность, г/см <sup>3</sup>
SiCl <sub>4</sub>	—	57,6	1,412 б	1,476 в
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	123	1,368 г	1,018 в
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	—	168	1,383 б	0,933 в
HSiCl <sub>3</sub>	—128	32	1,398 б	1,336 в
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	—78	66,4	1,407 б	1,276 в
CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	103	1,369 б	0,949 в
CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	143	1,381 б	0,891 в
CH <sub>3</sub> Si(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—40	95 (9 мм)	1,408 г	1,165 в
CH <sub>2</sub> =CHSiCl <sub>3</sub>	—	91	1,433 б	1,270 в
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	—106	99	1,426 б	1,235 в
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	—	201	1,524 б	1,321 в
HCH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	—93	41	1,398 б	1,113 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	—76	69,6	1,402 б	1,073 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	82	1,371 б	0,858 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	113	1,381 б	0,848 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	45 (3 мм)	1,404 г	1,052 г
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> )SiCl <sub>2</sub>	—	92	1,427 б	1,080 в
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	100	1,418 г	1,059 в
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	—97	129	1,431 б	1,055 в
HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	185	1,524 г	1,193 в
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	205	1,518 г	1,176 в
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	—	304	1,577 б	1,220 в
H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	—	36	1,382 г	0,870 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	—58	57,7	1,389 б	0,856 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub>	—	57	1,368 г	0,764 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	75	1,371 б	0,752 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOOCCH <sub>3</sub>	—	103	1,388 г	0,894 г
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	—	82	1,414 б	0,874 б
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	—	90	1,404 б	0,875 в
CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	—	119	1,421 г	0,885 в
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	—	146	1,431 г	0,893 в
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl	—	193	1,508 б	1,027 в
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HSiCl	—	176	1,516 б	1,038 в
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl	—	270	1,581 б	1,113 в
(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	—	295	1,573 б	1,107 в
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	94	378		

<sup>а</sup> Более полные таблицы можно найти в исчерпывающих обзорах [141, 179].<sup>б</sup> 25°.<sup>в</sup> Удельный вес (25/15°).<sup>г</sup> 20°.

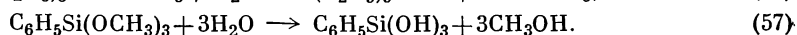
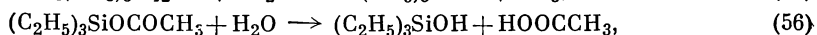
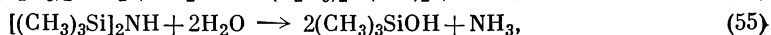
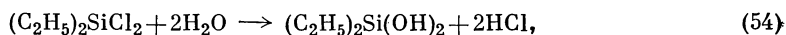
перегонкой, прежде чем они могут быть использованы для приготовления полисилоксанов. Например, прямая реакция метилхлорида с кремнием в присутствии меди дает смесь продуктов; некоторые из них, представленные в табл. 11, кипят между 25 и 70°; два основных компонента, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, кипят в интервале трех градусов. Очевидно, для разделения большого количества хлорсиланов, необходимых для промышленности, требуются высоко эффективные дистилляционные колонны непрерывного

действия. Разделение метилхлорсиланов усложняется из-за их способности образовывать близко кипящие азеотропные смеси с некоторыми углеводородами и друг с другом, например  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  с  $\text{SiCl}_4$  [375]. Некоторые алкоксисиланы также образуют азеотропные смеси [370].

Чистота промежуточных соединений является важным критерием при получении длинных линейных полимеров для силиконовых каучуков. Для этой цели пригоден полидиметилсилоксан с числом звеньев  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  в цепи около 8000, который может быть получен путем гидролиза чистого  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . Однако если последний содержит лишь 0,05%  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , то эта примесь уменьшит необходимую длину цепи полимера вдвое. Кроме того, присутствие чрезвычайно небольших количеств три- и тетрафункциональных примесей ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$ ) обуславливает образование полимеров сетчатой структуры, которые могут оказаться бесполезными гелями.

### Б. Силанольные полупродукты

Несмотря на то что силанолы редко выделяются в чистом виде, они являются наиболее важными полупродуктами для получения полиорганосилоксанов. Их можно получать, проводя осторожно гидролиз галогенидов [91, 131, 172, 243, 267, 279], силанов [147, 370, 393], ацилалкоксисиланов [393] и алкоксисиланов [216, 234, 445] [уравнения (54)–(57)].



Из-за чрезвычайной чувствительности этих соединений к реакции конденсации с силоксанами, катализируемой кислотой или щелочью, гидролиз следу-

Таблица 12

Обычные силанолы<sup>а</sup>

Силанол	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Показатель преломления $n_D$	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$	130	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	101	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	80	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	97	—	—	—
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2$	75	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	Непостоянная <sup>б</sup>	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	—	99	1,388 <sup>в</sup>	0,811 <sup>в</sup>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	—	154	1,434 <sup>в</sup>	0,865 <sup>в</sup>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	151	—	—	—
$[\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	68	—	—	—
$[\text{HOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}]_2\text{O}$	111, 84	—	—	—
$[\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	114	—	—	—

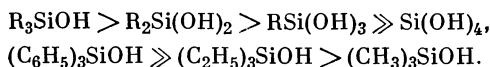
<sup>а</sup> Более полные таблицы кремнийорганических соединений можно найти в исчерпывающих обзорах [141, 179].

<sup>б</sup> 115–155° [431].

<sup>в</sup> 20°.

ет проводить в нейтральных условиях, предпочтительно на холоду. Для связывания HCl, образующегося в результате первой реакции, можно прибавлять бикарбонат натрия или другие соли, для удаления аммиака, получающегося по второй реакции — двуокись углерода или уксусную кислоту. Последняя реакция происходит в нейтральной среде; для ускорения гидролиза можно использовать уксусную кислоту в очень малых количествах.

По-видимому, у силанолов кислотные свойства выражены сильнее, в то время как основные лишь немного слабее, чем у карбинолов аналогичной структуры [476, 477]. Устойчивость силанолов и в соответствии с этим легкость их выделения повышаются с увеличением числа и размеров органических групп у атомов кремния:

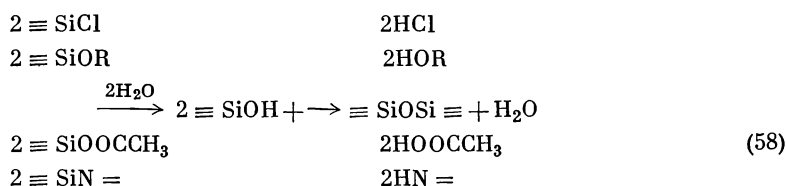


Большое количество силанолов, которые были изолированы и охарактеризованы, представлены в табл. 12.

## В. Простые полисилоксаны

### 1. Приготовление

*а. Конденсация силанолов.* Органополисилоксаны легко получают путем гидролиза хлорсиланов [314], алкоксисиланов [202, 274], ацетоксисиланов или силанов [147] с последующей конденсацией образующихся силанолов [уравнение (58)] [219]. Наиболее важным в промышленном отношении является гидролиз хлорсиланов.

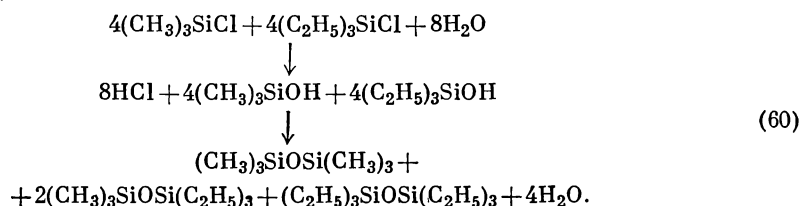


Не требуется принимать никаких мер предосторожности для обеспечения как средних, так и жестких условий, а также не надо изолировать образующиеся промежуточные силанолы, которые быстро вступают в термическую или катализируемую кислотой или щелочью конденсацию с образованием полисилоксанов и воды.

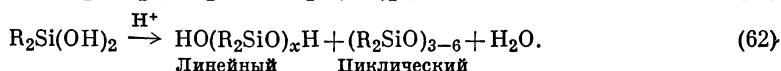
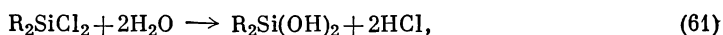
В результате гидролиза монофункциональных силанов получают дисилоксаны. Например, получающийся при гидролизе триметилхлорсилана триметилсиланол конденсируется в присутствии хлористого водорода сразу в гексаметилдисилоксан [уравнение (59)].



Смешанные дисилоксаны можно получать в результате гидролиза смеси двух хлорсиланов и последующей соконденсации образующихся силанов [уравнение (60)].

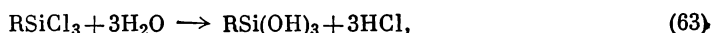


Гидролиз такого дифункционального силана, как диорганодихлорсилан (или другое родственное и легко гидролизующееся соединение), дает соответствующие силандиолы, как показано в уравнении (61). В условиях гидролиза диол подвергают быстрой конденсации [уравнение (62)], при этом получается сложная смесь, состоящая как из линейных, так и из циклических полисилоксанов различных молекулярных весов [201, 202, 219, 274, 314].

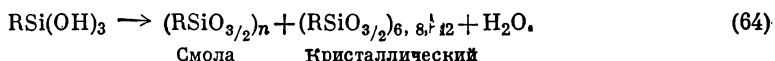


Распределение продуктов зависит от природы и чистоты соединений, подвергшихся гидролизу, и от условий (особенно среды и температуры), при которых протекает реакция. Например, медленное прибавление диметилдихлорсилана к избытку воды при 15–20° дает смесь, содержащую 0,5% гексаметилциклотрисилоксана ( $\text{D}_3$ ), 42,0% октаметилциклотетрасилоксана ( $\text{D}_4$ ), 6,7% декаметилциклопентасилоксана ( $\text{D}_5$ ), 1,6% додекаметилциклогексасилоксана ( $\text{D}_6$ ), 49,2% остатка линейного полимера, а также циклических соединений с более высоким молекулярным весом в количествах слишком малых, чтобы их можно было выделить [314]. В результате гидролиза диметилдиэтилоксисилана образуется большой процент линейных полимеров (см. в работе [272] стр. 272 и [274]) и в соответствии с этим повышается средняя вязкость смеси. Проведение гидролиза в сильноокислой среде или в присутствии растворителя, смешивающегося с водой, благоприятно для образования циклических или линейных полимеров с небольшим молекулярным весом, тогда как в щелочной среде имеет место обратное явление [314]. Гидролиз при повышенных температурах дает полимеры с более высокой вязкостью, причем конденсация силанольных концевых групп, по-видимому, ускоряет гидролиз. Реакции конденсации различных диолов, которые дают сополимеры и смешанные циклы, более подробно обсуждались в разделе II, Г.

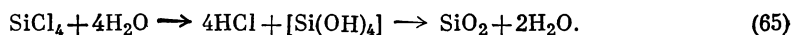
Трифункциональные силаны подвергаются быстрому гидролизу и образуют при этом неустойчивые силантриолы [уравнение (63)]. Подобно диолам, триолы претерпевают быструю межмолекулярную конденсацию



образуя смолоподобные структуры. В зависимости от размера замещающей группы и от условий гидролиза получающиеся в начальной стадии блочные полимеры с гидроксильными группами на концах могут подвергаться внутримолекулярной конденсации, давая упорядоченные кристаллические органосилесквиоксаны относительно низкого молекулярного веса [уравнение (64)] [38, 41, 382, 419] и сетчатой структуры (стр. 154).

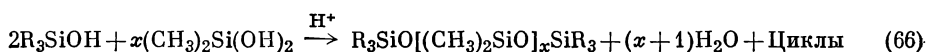


По аналогии следует ожидать, что тетрафункциональные силаны дадут силантетрол или ортокремневую кислоту. Эту кислоту невозможно изолировать, так как она претерпевает немедленную конденсацию с образованием двуокиси кремния или ее гидратированных форм:



Структуру и соответственно области применения полисилоксанов можно широко изменять, проводя соконденсацию силанолов с различной функциональностью. В результате реакции между диолом и силанолом [уравне-

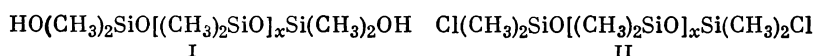
ние (66)] образуется смесь линейных полисилоксанов. Распределение моле-



кулярного веса получившихся при этой конденсации полимеров зависит в большой степени от типа и количества присутствующих концевых монофункциональных групп.

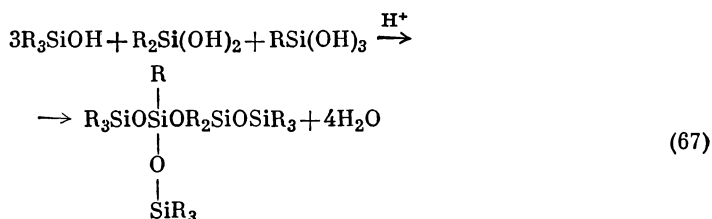
Вообще молекулярные веса полисилоксанов, приготовленных непосредственно путем гидролиза дихлорсиланов, низки, и продукты являются жидкими из-за того, что трудно достигнуть полноты гидролиза и конденсации.

В результате гидролиза дихлорсиланов в присутствии избытка воды получаются полимеры, содержащие несколько силанольных концевых групп (I), тогда как при недостатке воды образуются полимеры, содержащие значительное количество хлорсилильных концевых групп (II) [314]. Подобные соображения применимы и к гидролизу алкоксисиланов. Молекулярные веса

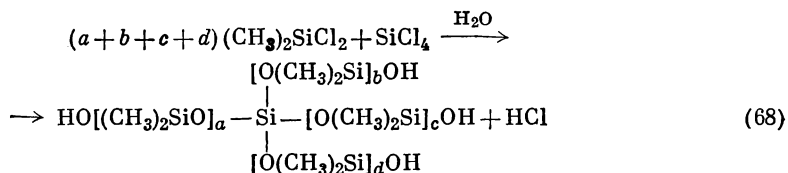


и, следовательно, вязкости таких полимеров непостоянны, поскольку при выдерживании во влажной среде может идти дальнейший гидролиз с последующей конденсацией до полимеров с большим молекулярным весом. Вязкости силоксанов, зависящие от техники проведения гидролиза, можно стабилизировать преднамеренным введением монофункциональных концевых групп. Чтобы использовать образующийся полимер в последующих реакциях, можно вводить такие функциональные концевые группы, как  $H(CH_3)_2SiO$  — или  $CH_2 = CH(CH_3)_2SiO$  —. Перечень этих обычных силоксановых строительных единиц и их свойства можно найти в табл. 13.

Разветвления цепи в полисилоксане достигают соконденсацией три- или тетрафункциональных силанолов (или и тех и других вместе) с другими силаноллами, как показано в уравнении (67). Очевидно, что введение очень небольших количеств три- и (или) тетрафункциональных строительных единиц может сильно изменить пространственную структуру молекулы получае-



мого полимера. Это иллюстрируется посредством гидролиза смешанных хлорсиланов, представленного в уравнении (68). Если бы не присутствие  $SiCl_4$ , в результате гидролиза образовались бы только линейные или циклические полимерные молекулы. Вместо этого показанная крестообразная полимер-



ная молекула не только сама является более разветвленной, но может дать еще большее разветвление с образованием сетчатой структуры при дальнейшей конденсации с другими молекулами того же типа. В конце

## Обычные силоксановые строительные единицы

Единица	x	Т. пл., °C	Т. кип., °C	n <sub>D</sub>	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_x$	3	64,5	134	—	—
	4	17,5	175	1,3935 а	0,9497 а
	5	—44	205	1,3958 а	0,9531 а
	6	—3	236	1,3996 а	0,9613 а
	7	—32	147	1,4018 а	0,9664 а
			(20 мм)		
	8	31,5	168	1,4039 а	1,177 з
$\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{SiO}\}_x$	3	α 45,5 β 100	—	1,540 б	1,106 б
	4	99	—	—	—
$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}\}_x$	3	190	295	—	—
			(1 мм)		
$\{\text{CH}_3\text{HSiO}\}_x$	4	201	335	—	1,185 в
			(1 мм)		
	3	—	94	1,3770 г	0,963 д
	4	—69	135	1,3870 а	0,991 д
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5	108	169	1,3912 г	0,994 д
	6	—	196	1,3944 а	1,006 д
	0	—68	100	1,3748 а	0,761 е
	1	—86	152	1,3822 а	0,818 е
	2	—76	194	1,3872 а	0,852 е
	3	—84	229	1,3902 а	0,871 е
	4	—59	142	1,3922 а	0,887 е
			(20 мм)		
	5	—78	184,5	1,3940 а	0,900 е
			(40 мм)		
	6	—63	202	1,3952 а	0,908 е
			(39 мм)		
	7	—	199	1,3980 г	0,918 г
			(16 мм)		
	8	—	203	1,3988 г	0,925 г
			(10 мм)		
	9	—	202	1,3994 г	0,930 г
			(5 мм)		
$\{\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}_2\text{O}$	—	—	72	1,369 г	0,756 г
$\{\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}_2\text{O}$	—	—	140	1,410 а	0,803 а
$\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}_2\text{O}$	—	<—80	292	1,515 а	0,971 а
$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{Si}\}_2\text{O}$	—	51	418	1,587 ж	1,076 ж
$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}\}_2\text{O}$	—	226	494	—	—

а 25°.

б 20° для переохлажденной жидкости.

в 20—25°.

г 20°.

д Удельный вес (25/15°).

е Удельный вес (25/25°).

ж 25° для переохлажденной жидкости.

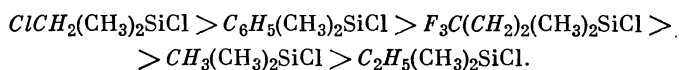
з Для кристаллов.

концов может образоваться бесконечная сетка, но этот процесс ограничен стерическим фактором, в результате чего происходит естественный отрыв силанольных концевых групп. Регулирование конечных структур обеспечивают, вводя соответствующий моноклорсилан в первоначальные смеси, подвергаемые гидролизу. Структуры (от разветвленных полимеров через слабосшитые смолы до жестких твердых тел) могут быть получены в зависимости от относительного числа четырех функциональных типов силанолов, применявшихся для соконденсации.

Гидролиз хлорсиланов до силанолов представляет собой чрезвычайно быструю реакцию. Относительная скорость этой реакции зависит от числа и природы замещающих групп. Для данной группы R скорость гидролиза понижается с повышением числа таких групп [390]:



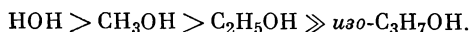
Для данной степени замещения скорость определяется индуктивным влиянием замещающих групп. Это можно проследить, например, в ряду моноклорсиланов; константы равновесия реакций гидролиза моноклорсиланов понижаются с уменьшением электронодонорной способности различных групп [217]:



Степень замещения обычно является доминирующим фактором, но ею можно пренебречь в случае замещающих групп, обладающих высоким индуктивным влиянием. Таким образом, для  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  константы скорости немного выше, чем для  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  [217]. В любом хлорсилане, который содержит 2 или более атомов хлора, первый атом хлора гидролизуетсся гораздо быстрее, чем остальные. Это различие в реакционной способности дает возможность готовить хлорсиланы путем тщательно проводимого гидролиза. Механизм реакции  $S_N2$  представлен уравнением (69) и основан

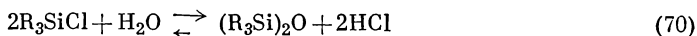


на различиях в скоростях сольватации стерически затрудненных хлорсиланов в различных растворителях [4, 5]. Реакция сильно ускоряется полярными растворителями и зависит от размера присутствующей алкильной группы в ряду



Определяющей скоростью реакции стадией является конденсация силанолов до силоксановых связей [185, 390]. Кислоты и основания катализируют эту конденсацию, причем в метанольном растворе  $\text{HCl}$  увеличивает скорость конденсации по сравнению с  $\text{KOH}$  в 500 раз [185].

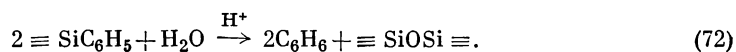
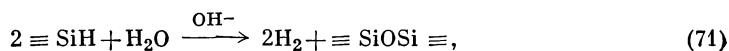
Гидролиз хлорсиланов включает равновесие по уравнению (70) между хлорсиланом, водой, силоксаном и хлористым водородом, которое сдвигается вправо с преобладающим образованием силоксана и кислоты, причем не обнаружено никакого силанола как промежуточного соединения.



Подобно скорости реакции положение равновесия изменяется с природой и числом замещающих групп. Константа равновесия при  $25^\circ$  немного выше, чем при более высоких температурах, однако значительное преимущество низкотемпературного гидролиза заключается в том, что при этом предельно уменьшается потеря групп при расщеплении связи  $\text{R}-\text{Si}$ , кото-

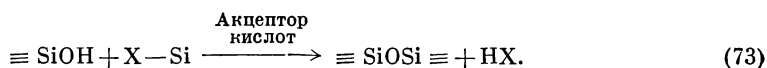


рая частично присуща фенилу и водороду, находящимся у кремния (уравнения (71) и (72)).

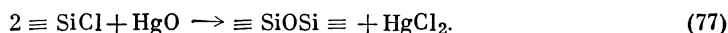
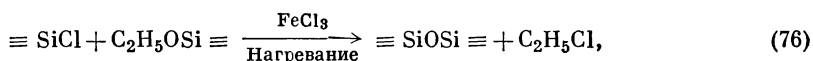
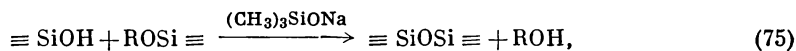
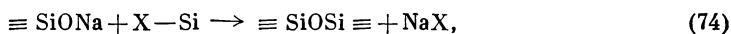


В лабораторных условиях для таких соединений полезны сильное разбавление и присутствие реагента, оказывающего буферное действие; для реакций в более широком масштабе эти факторы имеют лишь ограниченное значение.

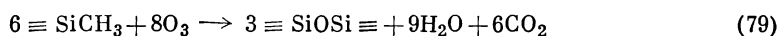
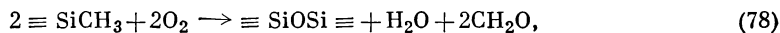
б. *Другие методы конденсации.* Образование силоксановых связей является также результатом реакций силанолов с галогеносиланами в присутствии акцептора кислот, например пиридина:



Подобным образом силанолы щелочных металлов и галогеносиланы дают силоксановые связи [уравнение (74)] так же, как силанолы и алкоксисиланы, в присутствии в качестве катализатора силанолата щелочного металла [уравнение (75)]. Реакции хлорсилана с этоксисиланом в присутствии хлорида железа [уравнение (76)] [386] или с оксидами серебра, ртути, меди, железа, кадмия или свинца [уравнение (77)] подобным образом приводят к образованию силоксановых связей.



Удаление органических групп в присутствии кислого или основного катализатора с образованием силоксанов [уравнения (71) и (72)] представляет не очень эффективный, но иногда все же применяемый на практике метод конденсации. Окисление органических групп у кремния кислородом или озоном, особенно при повышенных температурах, также приводит к образованию силоксановых связей [уравнения (78) и (79)]. Эти реакции не имеют практического значения, их изучают для оценки окислительной

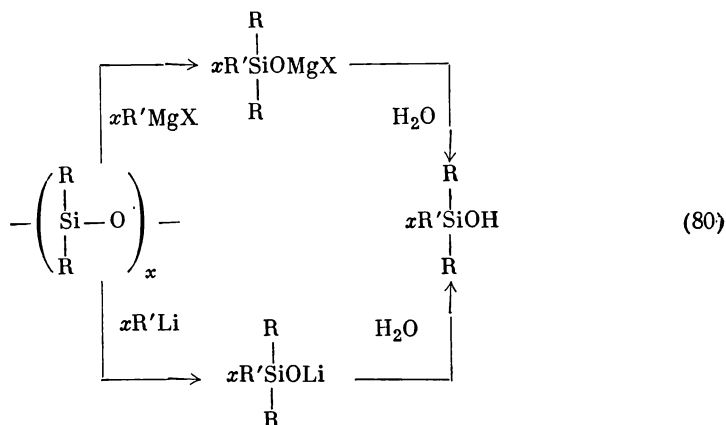


и гидролитической стабильности полисилоксанов и для определения механизма потери групп.

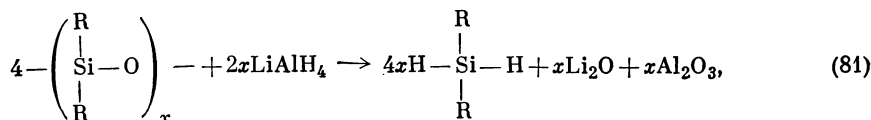
## 2. Химические свойства

а. *Расщепление силоксановой связи.* Металлоорганические соединения, такие, как органические соединения лития или гриньяровские реактивы [370], расщепляют связи кремний — кислород, давая более замещенные продукты, как показано в уравнении (80). Алюмогидрид лития восстанавливает сило-

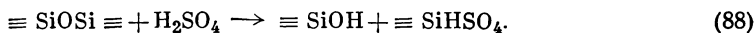
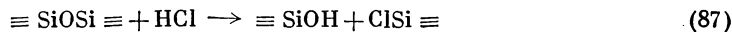
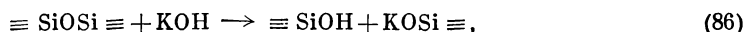
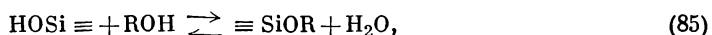
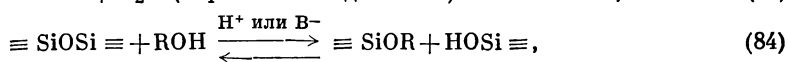
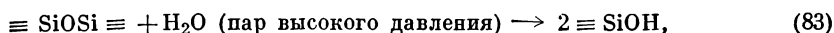
ксаны до силанов [уравнение (81)] [192].



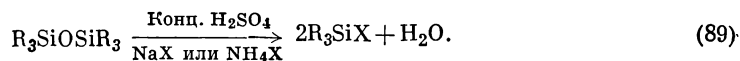
В реакциях с галогенидами алюминия, бора и фосфора образуются галогеносиланы [уравнение (82)] [177, 215, 271, 306, 452, 478].



Силоксаны подвергаются реакциям гидролиза, алкоголиза, особенно в присутствии кислот или оснований. Связь SiOSi может быть разорвана водой при повышенных температурах [уравнение (83)]. Силоксаны обратимо реагируют со спиртами, давая алкоксисиланы [уравнения (84) и (85)]. Силоксаны реагируют со щелочами с образованием силанолов и силанолатов [уравнение (86)], а также с ангидридами или концентрированными кислотами [уравнения (87) и (88)]. Равновесие в реакциях (83) и (86) — (88) сдвинуто гораздо сильнее влево, чем вправо.

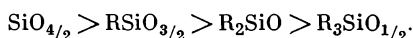


Однако можно изменить направление реакций, меняя условия, в которых они протекают. Таким образом, реакция Флуда [156], используемая для приготовления триалкилхлорсилана действием серной кислоты и галогенида металла на соответствующий дисилоксан [уравнение (89)], является по существу модификацией реакции (87), которая становится почти количественной при улетучивании силана из системы и дегидратации системы с применением большого избытка концентрированной серной кислоты.

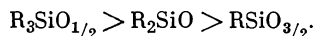


Обычно чем больше заместителей у атомов кремния в полимере, тем менее силоксан подвержен воздействию щелочи. По относительной легкости обра-

зования соли соединения располагаются следующим образом:



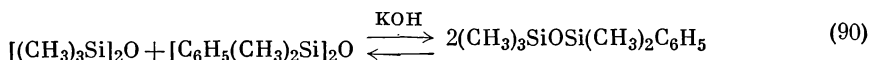
Напротив, при увеличении числа заместителей у кремния полимеры становятся более восприимчивыми к воздействию кислоты; таким образом, реакционная способность по отношению к HCl следующая:



Индуктивное влияние замещающих групп обуславливает обратный порядок чувствительности по отношению к действию щелочи или кислоты [217, 235]. Каждое замещение метильной группы на электронодонорный атом кислорода повышает концентрацию электронов вокруг атома кремния; это мешает нуклеофильной атаке оснований на кремний и облегчает электрофильную атаку кислот на кислород. Это воздействие сильнее для метильной группы, чем для замещающей группы типа фенила или трифторпропила.

в. *Силоксановое перераспределение и установление равновесия.* Чувствительность силоксановых цепей к воздействию как кислот, так и оснований является результатом перераспределения в силоксане, что очень удобно для приготовления очень разнообразных силоксановых структур. Поскольку эти реакции равновесны, необходимо только предусмотреть более чем один вид силанола в правых частях уравнений (86) и (88) и получить смешанный силоксан реконденсацией. При правильно подобранной смеси силоксанов в присутствии кислоты или основания возможно приготовить многие смешанные силоксаны по равновесной реакции. Равновесие определяется как процесс ломки и удаления силоксановых цепей до тех пор, пока не будет достигнуто термодинамическое равновесие. Кислота или основание обычно являются катализаторами равновесных реакций. Такие реакции полезны не только для приготовления смешанных силоксанов, но в отдельных случаях могут быть использованы для изменения размеров молекулы представленных полимеров. Дальнейшее рассмотрение этой методики будет проведено применительно к приготовлению дисилоксанов и низших циклических полисилоксанов в связи с большой ролью в образовании структур высших силоксановых полимеров.

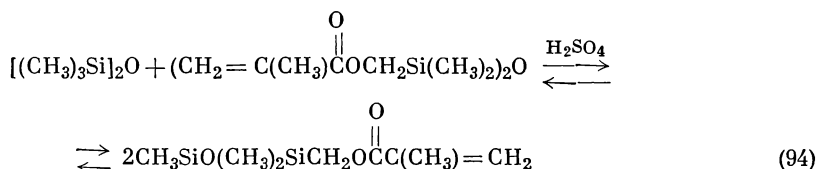
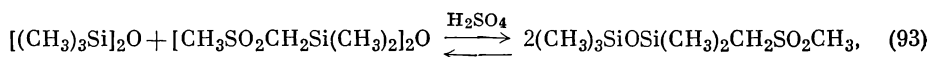
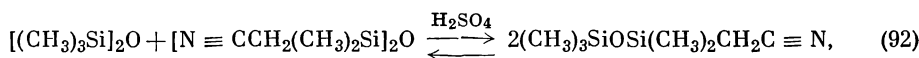
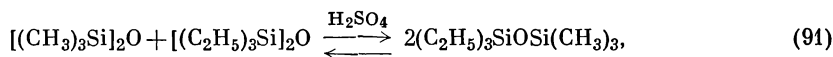
*Приготовление дисилоксанов.* Метод равновесия рекомендуется для приготовления несимметричного дисилоксана из смеси двух симметричных соединений. Так, фенилпентаметилдисилоксан получают из гексаметилдисилоксана и симметричного дифенилтетраметилдисилоксана, как показано в уравнении (90) [131]. После нейтрализации основанием получаемый продукт



обычно выделяют дистилляцией. Практически, распределение продуктов изменяется статистически. Желаемый продукт был получен с 50%-ным выходом из эквимольной исходной смеси по уравнению (90). Количество конечного продукта можно изменять, регулируя первоначальные соотношения реагентов. Нежелательные побочные реакции, например показанные в уравнении (72), конечно, смещают равновесие.

Для равновесных процессов доступен широкий выбор катализаторов, причем наиболее общими являются сильные минеральные кислоты [235, 314, 383], ангидриды неорганических кислот, льюисовские кислоты [383], гидроокиси щелочных металлов [213, 214, 463], силанолаты щелочных металлов, такие, как  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$  или  $[\text{NaO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$  [213, 214], и гидроокись тетраметиламмония [214, 235]. Катализатор следует выбирать, учитывая по возможности чувствительность функциональных групп в соединениях. Тип используемого катализатора может заметно влиять на путь и скорость достижения равновесия, но не на конечное состояние [235].

В уравнениях (91)—(94) [118, 344, 371] показано приготовление по равновесным реакциям отдельных соединений. Эти соединения трудно получить иначе, особенно последние три, так как они содержат органофункциональные группы. Органофункциональный силосан, пентаметилдисилоксанилметилметакрилат [уравнение (94)] можно получить с хорошим выходом из бис-эфира по равновесной реакции с относительно



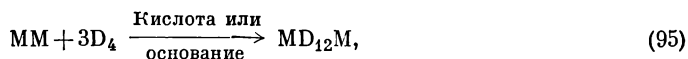
большими количествами гексаметилдисилоксана, избыток которого легко удалить дистиляцией после отмывки катализатора из смеси.

**б. Приготовление циклических силосанов.** Ранее было показано, что циклические силосаны можно получить в результате гидролиза хлорсиланов [уравнение (62)] с последующей фракционированной дистиляцией для отделения от линейных полимеров [201, 314]. Для диметилсилосанов выход циклических структур около 50% и большая часть из них одного типа — циклический тетрамер ( $\text{D}_4$ ). Полимеры большей степени полимеризации, полученные путем гидролиза, могут быть выделены только при нагревании [314] или в присутствии катализатора, предпочтительно гидроокиси щелочного металла [201], причем получают повышенные выходы циклических силосанов, которые можно снова выделить из равновесной смеси дистиляцией. Когда гидролиз и дистиляция протекают одновременно, процесс обычно называют «крекингом». Этот термин уместен, когда процесс ведут при повышенных температурах (350—400°). В этих условиях предпочтительно получают летучие циклические соединения, поскольку они удаляются из смеси по мере того, как образуются, и прежде, чем равновесие может установиться. Крекинг полимерной части [уравнение (62)] проходит со следующими выходами: 44%  $\text{D}_3$ , 24%  $\text{D}_4$ , 9%  $\text{D}_5$ , 10%  $\text{D}_6$  и 13% циклических (большой цикличности, чем гексамер) [314] (ср. с первоначальным распределением в продуктах гидролиза, раздел II, В, 1, а). Любой из этих циклов — полимер или даже первоначальный гидролизат полностью может быть подвергнут «крекингу» для получения в конце концов отдельного циклического вида.

### Г. Получение жидких полисилосанов по равновесной реакции

Жидкие полимеры любой заданной вязкости могут быть получены из равновесных смесей циклического полисилосана и дисилоксана или другого источника монофункциональных групп. Циклический силосан может быть одного вида, обычно от тримера до гексамера ( $\text{D}_3$  —  $\text{D}_6$ ) или смесью циклических полимеров. Источником монофункциональных групп может быть соответствующий дисилоксан (ММ) или короткий линейный полимер с концевыми монофункциональными группами. Средний молекулярный вес и, следовательно, вязкость равновесной жидкости определяются соотношением

присутствующих монофункциональных и дифункциональных групп. Реакция может быть написана, как показано в уравнении (95), но равновесная



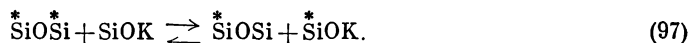
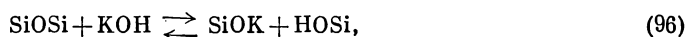
смесь будет все еще содержать некоторое количество первоначальных соединений MM и D<sub>4</sub>, а также и других циклов, образовавшихся в равновесной смеси. Полученный продукт представляет собой смесь полимеров с различной длиной цепи. Несмотря на эти осложнения, после того как катализатор становится неактивным, а низкокипящие силоксаны удалены, конечное соотношение M/D и, следовательно, вязкость и средний молекулярный вес продукта являются функцией соотношения первоначально присутствующих M и D. В табл. 14 представлено распределение продуктов для двух типичных равновесных реакций, начиная с эквимольных смесей [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>O и [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub>, причем одна реакция катализируется кислотой, а другая — основанием.

Таблица 14

Продукты равновесной реакции эквимольных количеств [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>O и [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> (вес. %)

Соединение	Применение конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 25° [383]	Применение (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH при 80° [235]
MM	6,5	8,6
MDM	8,7	8,2
MD <sub>2</sub> M	9,7	8,8
MD <sub>3</sub> M	10,0	8,0
MD <sub>4</sub> M	8,3	8,3
MD <sub>5</sub> M	7,8	7,1
MD <sub>6</sub> M	6,6	—
D <sub>4</sub>	3,1	3,3
D <sub>5</sub>	~0,8	1,3
Полимеры с более высоким молекулярным весом	~38,5	39,6

Реакция перегруппировки, катализируемая основанием, включает две нуклеофильные атаки на кремний: первая — воздействие молекулы катализатора [уравнение (96)] и вторая — дальнейшее участие молекулы катализатора или части ее в перегруппировке [уравнение (97)]. Приблизительно равноценные воздействия едкого кали и силанолята калия как катализаторов показывают, что равновесие реакции (96) сдвинуто сильно вправо.



Предположение, что силанолят-ион является активным центром, подтвердилось кинетическими данными. Установлена сравнительная активность оснований:



Такой порядок реакционной способности объясняется, вероятно, уменьшением ионизации активного силанолятного катализатора с уменьшением размера атома щелочного металла [186, 209, 213, 214].

Полимеризация любой смеси  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ , катализируемая основанием, приводит к максимально вязкому продукту [235]. В начальной стадии вязкость резко повышается до максимального значения и затем падает, достигая значения, полученного в случае реакции, катализируемой кислотой. Наличие максимума вязкости объясняется различиями в реакционной способности связей в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$  и  $-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ . Поскольку кремний более электроположителен в последнем типе соединения, он более чувствителен к нуклеофильной атаке (см. раздел II, В, 2,а), и порядок активности силоксанов по отношению к основаниям следующий: -

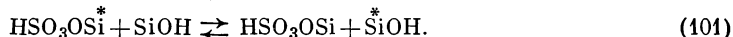
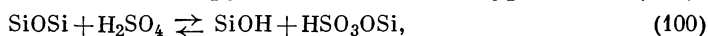


Таким образом, тримеры и тетрамеры полимеризуются до высшей степени полимеризации, прежде чем менее реакционноспособные единицы с дисилоксановыми концевыми группами могут вступить в реакцию, чтобы понизить средний молекулярный вес конечного полимера.

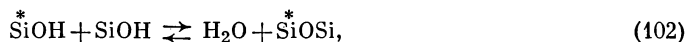
Точный механизм равновесной реакции полимеризации силоксанов, катализируемой кислотой, не так хорошо понятен, как механизм равновесной реакции, катализируемой основанием. Известно, однако, что сильные минеральные кислоты, например серная кислота, действуют на силоксановые связи, давая легко гидролизующиеся сульфатные и бисульфатные концевые группы [340, 404], как показано для гексаметилдисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана в уравнениях (98) и (99) [340]:



Реакция с полисилоксаном, вероятно, дает бисульфатную концевую группировку по уравнению (100) [314], которая может вызывать перераспределение других силанольных концевых групп, как показано в уравнении (101):



Здесь в противоположность перегруппировкам и полимеризации, катализируемым основаниями, силанольные концевые группы, по-видимому, становятся активными промежуточными соединениями [208]. Катализатор можно регенерировать путем гидролиза бисульфатной концевой группы. В результате конденсации двух силанольных концевых групп выделяется вода и образуется новый полимер [уравнения (102) и (103)]. Можно написать



подобные уравнения с хлорными концевыми группами при равновесной реакции с соляной кислотой; многие другие кислотные катализаторы могут участвовать в реакции таким же путем. При полимеризации циклов, катализируемой кислотными катализаторами, максимума вязкости, как и в процессе, катализируемом основными катализаторами, не наблюдается; кроме того, наблюдается обратный порядок реакционной способности:

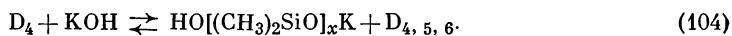


[185, 235]. Явная аномалия высокой реакционной способности циклического тримера объясняется большой величиной напряженности цикла.

#### Д. Высокополимерные органосилоксаны

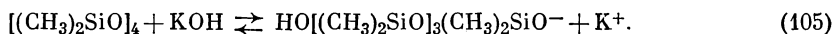
Полисилоксановые каучуки с высоким молекулярным весом могут быть получены по равновесной реакции циклических силоксанов в отсутствие монофункциональных групп. Получающиеся линейные полимеры оказываются блокированными на концах катализатором, как изображено в уравнении (104)

для системы, катализуемой основанием:

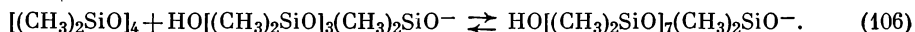


Реакция протекает в соответствии с последовательностью, показанной в уравнениях (105) и (106):

Инициирование:



Рост цепи:



Скорости реакций и средние молекулярные веса получаемых полимеров зависят от многих факторов, например от температуры реакции, природы циклического силоксана, типа и концентрации катализатора. Следующие экспериментальные данные, иллюстрирующие эти отношения, получены при полимеризации циклического диметилсилоксана с использованием в качестве катализатора триметилсиланолята калия или KOH; реакция была заторможена «нейтрализацией» катализатора сухим льдом.

Средний молекулярный вес полученного полимера не зависит от температуры реакции, но изменяется обратно пропорционально концентрации катализатора [220, 463]. Эти наблюдения подтверждаются данными табл. 15. В опытах время реакции менялось, все данные приведены в соответствии с требованиями полного равновесия.

Таблица 15

Зависимость молекулярного веса  
от концентрации катализатора при полимеризации  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> с (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOK [220]

Si/K	Температура, °C	Время	Мол. вес <sup>a</sup>
51,9	120	129 мин	6 400
189	77	70 час	34 800
428	120	122 час	58 800
1230	100	72 час	164 000

<sup>a</sup> Вычислен по характеристической вязкости в соответствии с уравнением Берри [30].

Как и следовало ожидать, скорость полимеризации увеличивается с повышением температуры [220]. Это показано в табл. 16 для реакции превращения октаметилциклотетрасилоксана в полимер.

Таблица 16

Влияние температуры на скорость  
полимеризации  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> с [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOK] [220] <sup>a</sup>

Температура, °C	Время	Степень циклической полимеризации, %
77	6 час	60
77	18 час	86
100	3 час	72
120	45 мин	86
171	5 мин	85

<sup>a</sup> Отношение Si/K ≈ 190.

Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора [186, 254]. Это подтверждается данными табл. 17

Таблица 17

Скорость полимеризации  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$   
с КОН при  $152,6^\circ$  как функция концентрации  
катализатора [186]

Si/K	Константа скорости $k$ , мин <sup>-1</sup>	$C^{1/2}$ а	$k/C^{1/2}$
34 400	0,021	$1,98 \cdot 10^{-2}$	1,06
10 700	0,038	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,09
5 620	0,047	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,979
3 600	0,0625	$6,1 \cdot 10^{-2}$	1,03
2 440	0,076	$7,4 \cdot 10^{-2}$	1,03

а  $C$  — молярная концентрация КОН.

для полимеризации  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  с катализатором КОН. Достаточно повторяющаяся величина получается, когда константы скорости делят на корень квадратный из молярной концентрации катализатора.

Скорость полимеризации зависит также от специфики используемого цикла, вследствие изменения степени напряженности цикла в молекуле, влияния стерических факторов и электронного влияния. Как уже упоминалось, шестичленные циклы, такие, как гексаметилциклотрисилоксан, оказываются значительно более напряженными, поэтому реагируют гораздо быстрее, чем циклы с большим числом атомов в цикле [220, 383].

Данные табл. 18 показывают, что гексаметилциклотрисилоксан более чем в сто раз реакционноспособнее октаметилциклотетрасилоксана.

Таблица 18

Скорость полимеризации диметильных  
циклических соединений при  $77^\circ$  [220]

Циклические соединения	Si/K	Время	Степень, полимеризации, %
$D_3$	188	3 мин	96
$D_4$	190	6 час	60
$D_4$	190	18 час	86

Эффект электронного влияния, так же, как напряженность цикла, показан на примере полимеризации 1,3,5-трифторпропил-1,3,5-триметилциклотрисилоксана  $(F_3CCH_2CH_2CH_3SiO)_3$ , который в сравнимых условиях в четыре-пять раз активнее  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$  и более чем в четыреста раз активнее  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  при полимеризации с основным катализатором [324]. Сильный электронодонорный эффект, обусловленный трифторпропильной группой, способствует нуклеофильной атаке атома кремния (см. также раз-

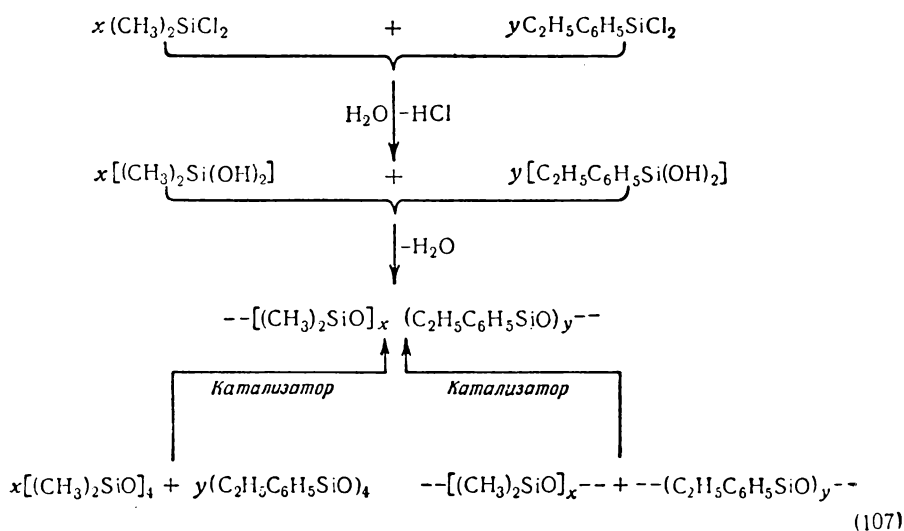


делу II, В, 1, а и 2, а) \*. Дополнительное доказательство влияния электроотрицательных групп на реакционную способность циклов показано при изучении сополимеризации [287]. Например, гексафенилциклотрисилоксан более чем в 25 раз реакционноспособнее, чем гексаметилциклотрисилоксан, при полимеризации с основным катализатором при 25°.

Во многих случаях молекулярные веса смол, блокированных на концах оксигруппами, увеличиваются еще больше при азеотропном удалении воды с толуолом или при нагревании полимера в вакууме. Такие катализаторы, как соли аминов или металлические соли, подобные октоату свинца или дилаурату дибутилолова, также способствуют увеличению молекулярного веса, ускоряя конденсацию.

## Е. Сополимеризация

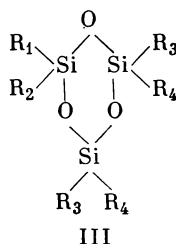
Линейные органосилоксановые сополимеры получают тем же методом, как и гомополимеры, т. е. при прямом гидролизе с последующей конденсацией смеси соответствующих дихлорсиланов или по равновесной реакции смеси циклических силоксанов [218] или смеси линейных полисилоксанов [218], как суммарно показано в уравнении (107). Механизм реакции и факторы, управляющие сополимеризацией, по существу те же самые, что и в процессе образования гомополимеров, но для сополимерной системы характерны два усложнения. Любые упомянутые различия в реакционной способности, обусловленные стерическими эффектами, индуктивным влиянием и напряженностью циклов в соединениях, которые должны участвовать в равновесной реакции, могут приводить к гомополимеризации более реакционноспособных групп, а не к сополимеризации смеси. Таким образом, любая физическая



неоднородность, обуславливающая несовместимость исходных компонентов или выделение второй фазы во время равновесной реакции, может препятствовать образованию сополимеров. Чтобы достигнуть однородности системы, можно использовать напряженность циклов для компенсации слабого индуктивного эффекта или неблагоприятной геометрии замещающих групп [225], или общий растворитель, или повысить температуру реакции.

\* Подобные электронные эффекты наблюдались в силане  $\text{RR}_a\text{R}_b\text{SiH}$ , который содержит электроотрицательные группы. Их щелочной гидролиз протекает со скоростью, пропорциональной способности замещающих групп к отрыву электрона [422, 423].

Наилучший метод получения однородного сополимера состоит в полимеризации циклических смешанных структур (III), содержащих необходимые строительные ячейки.



Исходный материал можно получить различными методами, обычно употребляемыми для приготовления циклосилоксанов [369, 444, 492].

### Ж. Эластомеры

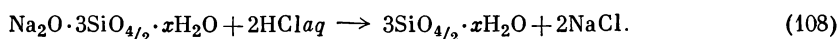
Наиболее широко высокомолекулярные полисилоксановые каучуки используют для приготовления силиконовых эластомеров. Производство силиконовой резины делится по существу на две стадии — составление смеси и сшивание. Первая стадия заключается в тщательном смешивании (вальцевании) сильно измельченного полисилоксанового каучука, наполнителя и сшивающего агента с различными добавками для получения заданных физических свойств. Типичная смесь должна содержать 100 частей растворимого в бензоле полимера, 20—50 частей кремнеземного наполнителя, около 6 частей перекисного вулканизатора и 10 частей (или менее) различных добавок [461, 462, 469, 488]. Вторая стадия включает процессы вулканизации, которые связывают одну молекулу полимера с другой в эластомерную массу с заданными свойствами.

Полисилоксановый каучук должен быть линейным полимером высокого молекулярного веса; предел прочности на разрыв эластомера увеличивается вместе со степенью полимеризации до молекулярного веса 1,5 миллиона, после чего [469] он уже не увеличивается. Для лучшей термической устойчивости каучук должен быть свободен от остатков катализатора. Циклические силоксаны, растворители и любые другие низкокипящие вещества должны быть удалены в стадии удаления летучих веществ.

Наполнители добавляют для усиления каучука, который сам по себе является слабым и мягким веществом даже при высоком молекулярном весе. Чтобы избежать разложения полимера, наполнитель должен быть нейтральным. Наполнители делятся на слабо усиливающие и сильно усиливающие, или активные наполнители. Вещества, содержащие первый тип наполнителей, могут давать резины с прочностью на разрыв от 22,5 до 56,3 кг/см<sup>2</sup>; использование же последнего типа наполнителей может давать резины с прочностью до 84,5—98,5 кг/см<sup>2</sup>.

К числу слабо усиливающих наполнителей относятся природные кремнеземы, двуокись титана, окись цинка, окись железа и карбонат кальция.

Активные наполнители представляют собой синтетический кремнезем, приготовленный двумя совершенно различными методами: мокрым и сухим. В мокром методе процесс начинается с того, что силикат натрия при подкислении образует сначала золь кремнезема, который сгущается, образуя высокогидратированный гель:



Водный гель кремнезема дегидратируется способом, гарантирующим отсутствие разрушения или сжатия структуры. С другой стороны, к силикату натрия можно присоединить хлористый кальций; при этом образуется

сложный гидратированный полисиликат кальция, из которого кальций затем выщелачивают соляной кислотой. Сухой метод включает «сжигание»  $\text{SiCl}_4$  в смеси с водородом и кислородом и по существу представляет собой высокотемпературный гидролиз в паровой фазе [уравнение (109)]. Обоиими методами получают сухие порошки с очень большой площадью поверх-



ности — до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . В продаже их часто называют «кремнеземной сажой». В качестве усиливающего наполнителя используют также газовую сажу.

Механизм действия наполнителя до сих пор не вполне ясен. Взаимодействие между полисилоксаном и активным кремнеземным наполнителем связано со структурой наполнителя, природой его поверхности, в особенности с числом и типом присутствующих в нем реакционноспособных групп, подобных гидроксиду, так же как и с другими возможными факторами, пока еще не установленными. Усиление полимера может включать разрыв полимерной цепи наполнителем, конденсацию силанольных групп наполнителя с такими же группами полимера, силы Ван-дер-Ваальса или, возможно, и другие факторы. Взаимодействие полимер — наполнитель может быть сильным и быстрым настолько, что полезное время жизни в условиях хранения сырых материалов на складе может быть очень коротким из-за старения. Свойства резины появляются до завершения вулканизации.

Чтобы контролировать процесс старения, включают в кремнекаучуковое сырье такие добавки, как дифенилсиландиол или различные пинаколы [188, 487]. Прибавление некоторых других веществ в сырой материал имеет следствием улучшение специфических физических свойств резины. В числе таких смешанных добавок имеются соединения, которые увеличивают термическую устойчивость резины, например окись железа или октоат, соединения, которые уменьшают усадку при сжатии, например окись кадмия, и пигменты (окрашенные неорганические окислы).

Окончательные физические свойства полисилоксана с кремнеземным наполнителем в большой степени зависят от величины сдвига или усилий вальцевания, которым он подвергался. Данные табл. 19 показывают, как

Таблица 19  
Влияние измельчения на свойства  
полисилоксанов с кремнеземным наполнителем [211]

Состав, г		Продолжи- тельность вальцевания, мин	Мол. вес полимера
полимер [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>x</sub>	аэросил <sup>а</sup>		
5	—	—	458 000
5	2	6,5	232 000
5	2	36,5	108 000
5	2	120,0	69 000

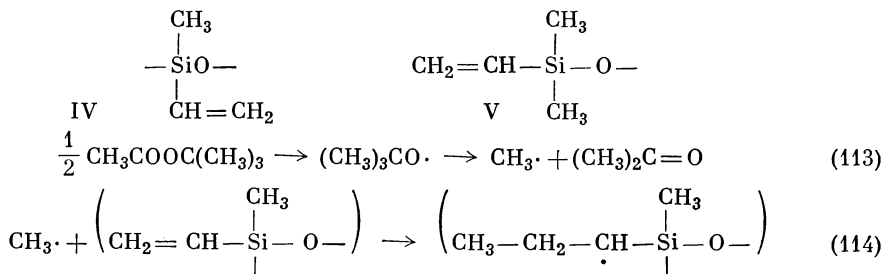
<sup>а</sup> Приблизительно  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ .

сильное измельчение такой смеси вызывает разрушение полимера. Длительное же вальцевание полисилоксанового каучука без наполнителя, напротив, оказывает лишь небольшое влияние на его молекулярный вес.

Наполненная смесь может быть сшита любым из нескольких методов, из которых наиболее общим является действие органических перекисей, обычно перекиси бензоила, перекиси 2,4-дихлорбензола или *трет*-бутилпербензоата. С перекисью бензоила вулканизация доходит до конца при  $120\text{--}130^\circ$ ; замещение двух атомов хлора на бензольное кольцо понижает

$$\left( \text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}- \right)_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\cdot \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot + 2\text{CO}_2 \quad (110)$$

Для улучшения физических свойств эластомера необходимы уменьшение количества перекиси и лучший контроль за процессом сшивания, что достигают, вводя в полимер менее чем 1% винильных групп — дифункциональных (IV) или монофункциональных (V) [239, 278, 333, 338]. Специфическими сшивающими агентами, содержащими винильные группы, являются перекись ди-*трет*-бутила, при которой необходима температура вулканизации 170°, перекись дикумила с температурой вулканизации 150° и новый агент, 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексан. Механизм сшивания с помощью винильных групп чем-то напоминает полимеризацию олефинов. Образовавшиеся при разложении перекиси свободные радикалы [уравнение (113)] реагируют с винилсилоксигруппой, образуя при присоединении новый свободный радикал [уравнение (114)].

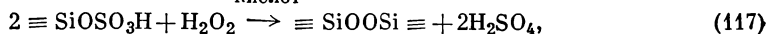
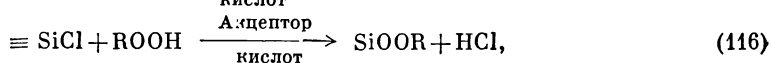
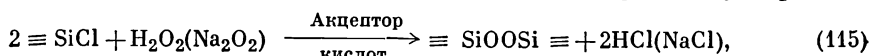


Этот новый свободный радикал может реагировать: а) с другим таким же радикалом, б) с имеющимся силметиленовым радикалом  $\equiv \text{SiCH}_2\cdot$ , в) с  $\text{CH}_3\text{Si} \equiv$  с образованием силметиленового радикала, г) с другой винилсил-

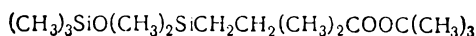
оксигруппой, инициируя цепную реакцию. Каждая из этих реакций в конечном счете приводит к сшиванию; последнее может завершиться, как указано в пп. «а», «б» или «в», давая превосходное сшивание. В зависимости от того, насколько распространяется цепная реакция повторением реакции «г», более или менее эффективно используется катализатор.

Обычно применяется перекись ди-*трет*-бутила из-за того, что она, разлагаясь, образует неокислотные летучие побочные продукты, сама она также сравнительно летуча. Силиконовые каучуки, содержащие винильные группы, можно, подобно органическим каучукам, вулканизировать серой [336]. Для достижения единообразного сшивания вулканизирующие агенты должны быть равномерно распределены или растворены в смеси.

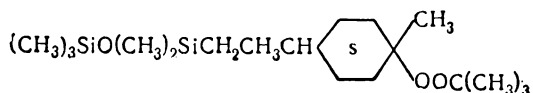
Растворимости можно достигнуть, используя кремнийсодержащие гидроперекиси  $\equiv \text{SiOOH}$ , перекиси  $\equiv \text{SiOOSi} \equiv$ , органопероксисиланы  $\equiv \text{SiOOC}$  и пероксисиликоны  $(\text{>SiOO})_x$  (см. в работе [141] стр. 273), получаемые по реакциям, изображенным уравнениями (115)–(118). Но эти соединения редко используются в качестве вулканизирующих агентов, так как они слишком неустойчивы. Более стойкие органосилилперекиси содержат перекисную группу в заместителе, связанном с кремнием кремний-углеродной



связью [329]. Таким образом, такие соединения, как



и

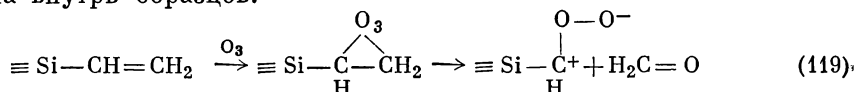


хорошо растворимы в органополисилоксанах и могут быть использованы для вулканизации смесей каучуков с наполнителями до эластомеров, обладающих весьма хорошими физическими свойствами.

Вулканизация каучука начинается при нагревании в соответствующей форме и продолжается 5–15 мин при температуре 150° или выше в зависимости от употребляемой перекиси. После выдерживания в печи при той же самой температуре в течение нескольких часов, чтобы улетучились низкокипящие силоксаны, следы растворителей и остатки катализатора, резину окончательно улучшают при нагревании в течение нескольких часов при 250° или по крайней мере на 25° выше температуры ее предполагаемой эксплуатации, чтобы повысить предел прочности и растяжимость, стабилизировать твердость и свести к минимуму напряженность и остаточную деформацию при сжатии во время использования.

Если в полимере присутствует небольшое число винильных групп [56], агентом для сшивания силиконовых звеньев может служить озон. Полидиметилсилоксаны при комнатной температуре инертны к озону (раздел III, А), но винильные группы, связанные с кремнием, легко подвергаются действию озона, по-видимому, образуя амфотерные ионы [уравнение (119)]. Эти ионы могут затем образовать сшивки. Точный механизм зависит в сильной степени от обрамляющих групп [26, 265]. Образцы обрабатывают обычно избытком озона и затем нагревают до полного разложения

озонидов. Окончательные физические свойства вулканизованных озонм, эластомеров похожи на свойства образцов, вулканизованных с помощью перекисей, и зависят от числа первоначально присутствующих винильных групп. В этом методе не образуется нелетучих или вредных остатков, но, к сожалению, метод ограничен узкой областью применения, так как пригоден для сравнительно тонких пластов вследствие медленной скорости диффузии озона внутрь образцов.

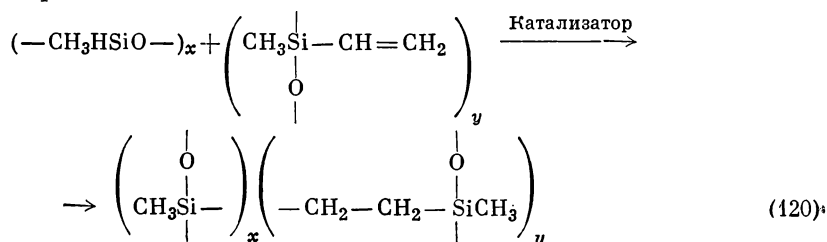


Относительно новым методом вулканизации полисилоксановых соединений является метод облучения. Эластомеры могут быть получены посредством сшивания с применением  $\gamma$ -излучения от  $\text{Co}^{60}$  [149] или облучения ускоренными электронами из генератора Ван-де-Граафа [150]. Сшивание при облучении дает эластомеры, окончательные физические свойства которых аналогичны или даже немного лучше, чем свойства эластомеров, вулканизированных перекисями. К смеси не добавляют никаких инородных материалов, и, таким образом, в готовом продукте не остается никаких вредных примесей. Сшивки могут быть образованы путем кислородных или углеродных мостиков в зависимости от условий облучения и вулканизации. Число сшивок (измеряемое модулем) увеличивается с полученной дозой облучения. Предел прочности зависит от полной дозы, от относительного количества обрывов цепи и существующих сшивок.

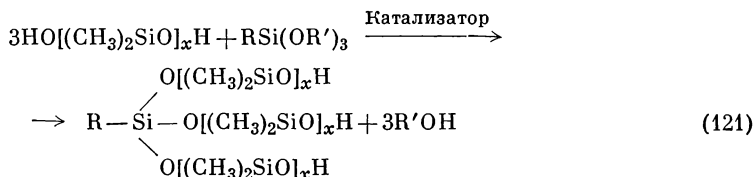
Эффективность сшивания (число сшивок, образованных на единицу облучения) под влиянием  $\gamma$ -излучения строго зависит от состава образца; например, наличие винильных групп у кремния повышает эффективность сшивания, тогда как ароматические группы вызывают противоположный эффект, так же как присутствие воздуха или кристаллических образований внутри образцов. Влияние времени обусловлено наличием устойчивых активных участков, но последующая термическая вулканизация увеличивает эффективность сшивки и приводит к воспроизводимости конечных свойств. Поскольку  $\gamma$ -лучи обладают более высокой проникаемостью, применяя их, можно сшивать сравнительно толстые образцы.

Ускоренные электроны еще более эффективны для образования сшивок в полисилоксанах, чем  $\gamma$ -излучение. Кислородное ингибирование не является проблемой в этом методе, так как сочетание высокой интенсивности, которая может быть достигнута с помощью генератора Ван-де-Граафа, и сильно локализованного нагревания образца дает скорость сшивания гораздо большую, чем скорость диффузии воздуха внутрь образцов. К сожалению, поскольку ускоренные электроны обладают небольшой проникающей способностью, этот метод ограничен применением к относительно тонким образцам.

Реакция присоединения гидрида кремния к винилсодержащим силоксанам (раздел II, А, 3) может также быть использована для сшивания полисилоксанов по уравнению (120) [414]. Гидридные и винильные группы могут находиться у концевых или внутрицепочечных атомов кремния в одной и той же молекуле или в различных молекулах. Катализатором могут служить платина или перекиси.



Технически важным является метод вулканизации при комнатной температуре, в котором используют реакционную способность таких групп, как силанольные или алкоксисилильные [60, 246, 334, 396, 453]. Соответствующие катализаторы, например свинецорганические или оловоорганические соединения, способствуют конденсации силанолов с образованием эластомеров, сшитых посредством силоксановых мостиков. Уравнение (121) иллюстрирует реакцию, способную дать сшитый эластомер при комнатной температуре.



Остающиеся силанольные группы оказываются пригодными для дальнейших подобных реакций со многими молекулами  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ .

### 3. Смолы

Силиконовые смолы характеризуются наличием кольцевых структур и гораздо более высокой плотностью сшивания, чем это установлено для силоксановых эластомеров. В напряженном эластомере молекулярные цепи раскручиваются, вращаясь вокруг силоксановых связей; в смоле такое вращение сильно ограничено, и в ответ на сжатие происходят по большей части изгибание и вытягивание связей.

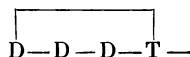
Влияние силоксанового скелета на свойства смолы выражается двумя факторами — функциональностью, определяемой отношением числа замещающих групп к атому кремния  $\text{R/Si}$ , и степенью использования функциональности в сшивке. Когда отношение  $\text{R/Si}$  понижается с 2,0 до 1,0, полимеры становятся постепенно менее текучими, менее плавкими и менее растворимыми в зависимости от эффективности сшивания. При  $\text{R/Si}$ , равном 1,0, если вся функциональность использована в беспорядочном сшивании, может быть получен неплавкий, хрупкий и нерастворимый продукт, в то время как при том же самом отношении  $\text{R/Si}$  специальные методы дают систематически направленные внутримолекулярные связи  $\text{SiOSi}$  сетчатых структур и квазилинейных полимеров [87], показанных на рис. 37 и 38, т. е. могут образоваться гибкие, плавкие и растворимые продукты. Большинство смол имеют отношение  $\text{R/Si}$  в пределах 1,0—1,6 и структуры, подобные тем, которые изображены на рис. 38, аналогичные структуре стекол, с частичным использованием функциональности в образовании циклических структур или сшивок. Соответственно их свойства являются промежуточными между свойствами текучих и сильно сшитых структур с  $\text{R/Si}$ , равным 1,0.

Первые силиконовые смолы получали частичным окислением дифункциональных структур [212, 219], но этот метод представляет теперь только исторический интерес. Доступность отдельных органохлорсиланов в промышленных количествах дает возможность готовить смолы прямым гидролизом определенных смесей  $\text{RSiCl}_3$  и  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  в необходимых отношениях с последующей конденсацией силанольных групп [356]. Процесс может быть кратко изложен следующим образом: хлорсилановую смесь гидролизуют, продукты гидролиза разделяют и органический слой затем отмывают и доводят до заданного содержания твердых веществ. Требуется некоторая обработка, чтобы вызвать дальнейшую конденсацию силанолов.

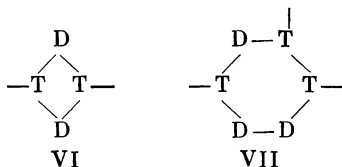
В стадии гидролиза хлорсиланов по большей части используют  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ . Уравнения (67) и (68) (раздел II, В, 1,а) иллюстрируют такую реакцию. Гидролиз смесей хлорсиланов со средней функциональностью больше 2,0 трудно осуществить

по крайней мере без частичного образования гелей из-за быстрой и преждевременной конденсации силанольных групп. Для уменьшения этого процесса смесь медленно гидролизуют прибавлением ее к воде, обычно в присутствии растворителя, причем температуру во время гидролиза контролируют. Присутствие растворителя помогает управлять конденсацией при последующей обработке смолы и облегчает переработку и применение полученной смолы. В качестве растворителей большей частью используют толуол и ксилол.

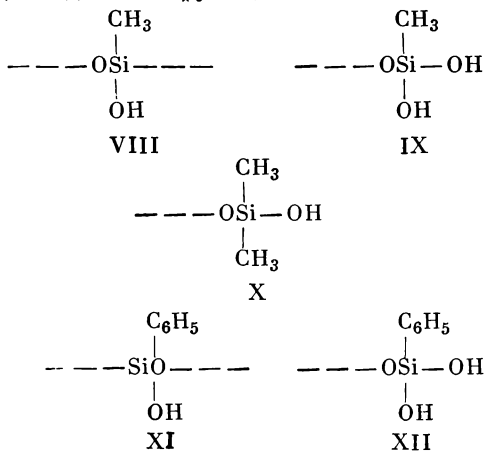
Во время реакции гидролиза около 90% силанольных групп конденсируются в силоксановые звенья. В этом процессе неупорядоченной конденсации должно иметь место замыкание циклов вследствие чрезвычайной гибкости цепей SiOSi. До некоторой степени это может привести к циклическим силоксанам, таким, как D<sub>4</sub> или D<sub>5</sub>, или различным модификациям сетчатых структур, имеющих достаточно низкие молекулярные веса, чтобы они могли улетучиться во время вулканизации. Ясно, что вероятность образования таких веществ велика при низком отношении R/Si. Иногда трифункциональная единица может принимать участие в замыкании следующего кольца:



Такие структуры могут проявлять себя как эффективные монофункциональные компоненты, лимитирующие молекулярные веса смол. Во многих случаях дифункциональные (VI) или полифункциональные (VII) циклы могут образовывать части полимерных цепей, давая циклолинейные



структуры, подобные показанным для стекла на рис. 37 и 38. Таким модифицированным цепям не хватает гибкости, характерной для чисто линейных цепей, но вследствие их присутствия любая силиконовая смола является намного более гибкой, чем гипотетическая смола такой же средней функциональности, когда вся функциональность используется в сшивках.



Оставшиеся 10% силанольных групп конденсируются все медленнее, с возрастающим трудом. С физической точки зрения при уменьшении числа силанольных групп процесс конденсации осуществляется труднее. Статистически происходит меньше эффективных молекулярных столкновений, а возросшая вязкость мешает молекулярному движению. Кроме того, с ростом



длины цепи полимера остающиеся гидроксилы оказываются связанными в сетке слишком разреженно, чтобы конденсироваться одна с другой. Для различных силанольных структур, таких, как VIII—XII, конденсация происходит в общем случае быстрее для ячеек с большей функциональностью и для таких, которые содержат не фенильные, а метильные заместители. Во всяком случае некоторые силанольные группы остаются.

На заключительной стадии гидролиза отделенный органический слой отмывают от хлоридов — как от растворенного HCl, так и от химически связанного хлора. Хотя равновесие сильно сдвинуто вправо, гидролиз хлорсиланов является обратимой реакцией, и поэтому в присутствии HCl блокирование некоторых полимеров хлором сохраняется. Тщательное промывание водой превращает эти остаточные хлорсилановые связи в силанольные. Концентрация этих остаточных силанольных групп, которые образовались как в результате гидролиза, так и при промывании водой, может быть понижена дальнейшей обработкой. В некоторых случаях, в зависимости от состава и от конечного употребления, смолу нагревают при 120—200° с катализатором или без него. На этой стадии некоторое количество силанольных групп конденсируется в силоксановые звенья, что приводит к уменьшению молекулярного веса и вязкости из-за образования большого числа сшивок.

Силанольные группы, остающиеся в полученной смоле, сильно влияют на ее свойства. Они повышают вязкость. Для различных целей требуются смолы различной вязкости — смолы для слоистых пластиков являются обычно относительно менее густыми и потому лучше пропитывающими стеклянное волокно, смола для красок, напротив, должна быть густой, чтобы плотно прилегать к поверхности и не стекать с нее. Силанольные группы также определяют стабильность и срок хранения смолы. При хранении смолы постоянно подвергается реакциям конденсации и сшивания, скорость которых определяется температурой, концентрацией смолы и числом и природой заместителей у кремния. В разбавленных растворах силанольная конденсация происходит более медленно, чем в концентрированных, но в сухой, лишенной растворителя смоле она сводится к минимуму благодаря относительной неподвижности силанольных групп.

С целью улучшения смолы проводят заключительную обработку, при которой проходит реакция остаточных силанольных групп. Их окончательная конденсация происходит после того, как смола начинает использоваться. Конденсацию можно ускорить нагреванием смолы с соответствующими катализаторами. Такими обычно используемыми катализаторами являются металлические соли органических кислот, растворимые в органических средах, особенно 2-этилгексоаты и нафтенаты олова, свинца, кобальта, цинка и железа. Используют также некоторые органические амины и четвертичные соединения. Перекиси вообще не употребляют в процессе отверждения силиконовых смол. Поскольку требуется большое число сшивок, которые не осуществлялись в эластомере, а молекула перекиси может дать самое большое только одну сшивку, то потребовалось бы очень большое количество перекиси, и свойства смолы были бы значительно хуже. Смолы, которые содержат аллильные (в частности, винильные) группы у кремния, могут быть сшиты небольшим количеством перекисей при умеренной температуре.

Свойства силиконовых смол зависят от отношения R/Si, природы R, метода гидролиза и процесса отверждения. С увеличением отношения R/Si и уменьшением количества сшивок могут получаться полимеры от стеклообразных до каучуков. Метильные заместители в дифункциональной части придают получающейся смоле гибкость; таким образом, они непригодны для получения жесткой смолы. Увеличение длины цепи алкильных заместителей делает смолу мягче, увеличивает ее растворимость в органических растворителях, улучшает водоотталкивающие свойства и уменьшает устойчивость смолы к нагреванию; фенильные заместители придают смоле термоустой-

чивость. За исключением сетчатых полимеров, чисто фенильные смолы вообще являются слишком плавкими и хрупкими для большинства практических целей. Улучшенные свойства могут быть получены в сополимерных смолах, которые содержат как фенильные, так и метильные группы.

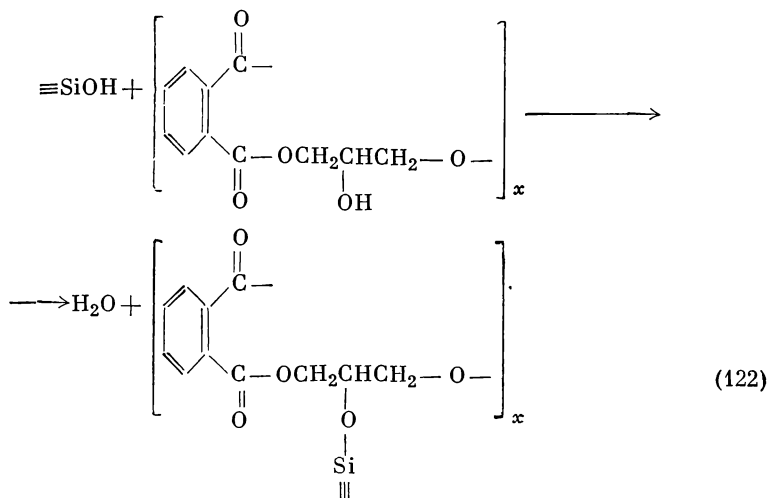
Таблица 20

Общие свойства силиконовых смол

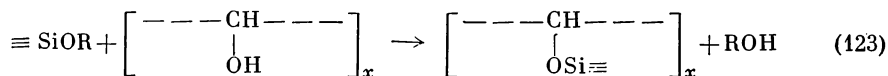
Превосходные	Удовлетворительные	Плохие
Термостойкость Устойчивость к окислению Химическая стойкость Цвет Устойчивость блеска Атмосферостойкость	Влагоустойчивость Эластичность Электрические свойства Блеск	Твердость Упругость Адгезия Стойкость к растворителям

Общие свойства силиконовых смол приведены в табл. 20. Многие из этих свойств являются явно заманчивыми для практических целей, но мы не будем здесь на них останавливаться. Во многих случаях свойства, квалифицированные в таблице «плохими», могут быть улучшены путем смешивания со стандартными органическими смолами, причем другие заданные свойства заметным образом не изменяются. Соответствующий гибрид силиконовой и алкилированной смол может обладать улучшенной жесткостью, прочностью, адгезией и т. д., все еще сохраняя удовлетворительную термостойкость. Некоторые силиконовые смолы, особенно те, которые богаты фенильными группами, совместимы с органическими смолами; эти два типа можно просто смешивать вместе для многих видов применения. Если они несовместимы для получения удовлетворительного продукта, необходима сополимеризация.

Сополимеры могут быть получены в результате реакции остаточных силанольных или алкоксигрупп в полисилоксанах с подходящими функциональными группами в органических смолах или органических соединениях. Например, силанольные группы в силиконовой смоле будут реагировать с гидроксильными группами в органической смоле, как изображено в уравнении (122) для алкилированного глицерина и фталевой кислоты. Две смолы нагревают вместе с растворителем или без него до совместимости и достигают желаемой вязкости. Конденсация силанольных групп с силоксановыми



(вместо Si — O — C) может усложнить этот метод. Эту трудность можно преодолеть, используя вместо гидроксильной группы у атома кремния алкоксигруппу [уравнение (123)]. Применяя этот тип сложнотермического обмена, силиконовые смолы можно сополимеризовать с фенольными, полиэфирными, эпоксидными, целлюлозными и другими функциональными смолами. Ясно, что из нескольких ингредиентов можно получить много модифицированных смол, свойства которых изменяются в зависимости от природы полисилоксана, органических смол, порядка реакции и степени конденсации.



### III. СВОЙСТВА ОРГАНОПОЛИСИЛОКСАНОВ

Органополисилоксаны характеризуются совокупностью химических, механических и электрических свойств, не присущих какому-либо другому классу полимеров. Для полисилоксанов, содержащих метильную и фенильную группы у атома кремния, характерными особенностями являются высокая термическая стабильность и устойчивость к окислению, нерастворимость в воде, сравнительная инертность ко многим ионным реагентам, уникальные реологические свойства, высокая диэлектрическая прочность и малые диэлектрические потери, которые среди других полезных свойств представляют большой интерес как с научной, так и с технологической точки зрения. Эти свойства могут быть объяснены на основании исследования как природы химических связей, так и геометрии рассматриваемых структур.

#### А. Рассмотрение свойств, зависящих от химической связи

##### 1. Общие замечания

Как углерод, так и кремний имеют нормальную валентность 4, но на этом сходство между обоими элементами кончается. В отличие от углерода кремний может дополнять свой октет и в некоторых соединениях, таких, как, например, гексафторсиликат-ион  $\text{SiF}_6^{2-}$ , иметь координационное число 6. Прочность связей, длины связей и ионная природа для соединений углерода и кремния различны. В табл. 21 приведены средние значения энергии для различных связей кремния и углерода. Очевидно, что все связи кремния с кислородом, азотом и галогенами являются более прочными, чем соответствующие связи, включающие углерод. Особенно прочной по сравнению со связью углерод — кислород является связь кремний — кислород, чем частично можно объяснить высокую термическую стабильность полисилоксанов. Связь кремний — углерод является промежуточной по силе между связью кремний — кремний и одинарной связью углерод — углерод, но прочность связи кремний — углерод больше приближается к прочности связи углерод — углерод; разница между ними не настолько велика, чтобы этим можно было объяснить различия в свойствах силиконов и углеводородов. Легкость окисления полисиланов по сравнению с углеводородами объясняется освобождением около 53 ккал/моль при переходе от связи кремний — кремний к связи кремний — кислород, в то время как при переходе от одинарной связи углерод — углерод к связи углерод — кислород выделяется только около 3 ккал/моль. Сравнительно много энергии освобождается при переходе от связей кремний — хлор, кремний — бром или кремний — иод к связи кремний — кислород, что частично объясняет большую чувствительность этих галогенсиланов к гидролизу по сравнению с соответствующими органическими галогенидами. Поглощение энергии

Таблица 21

Энергии связей, ккал/моль [121, 316]

Связь <sup>а</sup>	Энергия	Связь	Энергия
Si—Si	53	C—C	82,6
Si—C	78	—	—
Si—O	106	C—O	85,5
Si—H	76	C—H	98,7
Si—N	— <sup>б</sup>	C—N	72,8
Si—F	135	C—F	116
Si—Cl	91	C—Cl	81
Si—Br	74	C—Br	68
Si—I	56	C—I	51

<sup>а</sup> Трудности в полном окислении до SiO<sub>2</sub> при сжигании в калориметрической бомбе можно объяснить тем, что энергии кремниевой связи являются наименьшими из рассмотренных.

<sup>б</sup> В последней работе считают, что значение связи кремний — азот равно 80—85 ккал/моль.

необходимой для того, чтобы превратить связь кремний — фтор в связь кремний — кислород, равно 29 ккал/моль, что также частично объясняет сравнительную трудность гидролиза фторсиланов по сравнению с другими галогенсиланами.

Кремний в большинстве его соединений является явно электроположительным по сравнению с углеродом и кислородом. Полинг [316] установил относительные электроотрицательности кремния (1,8), углерода (2,5) и кислорода (3,5). На основании предположения, что ионный характер ковалентной связи обусловлен неодинаковым распределением электронов, было предложено два эмпирических уравнения, которые связывают ионный характер связи с различной электроотрицательностью участвующих в связи атомов. В табл. 22 сравнивается ионный характер связей кремния и углерода с другими атомами по Полингу [316] и Хэннею и Смитту [189]. Явно выраженный ионный характер связей кремний—элемент по сравнению с соответствующей связью углерод—элемент очевиден. Заслуживает внимания предсказанный частично ионный характер связи кремний—кислород, составляющий 37—51%, особенно, если сравнивать со связью углерод—кислород, ионный характер которой равен 20—22%, и со связью углерод—углерод, по существу неионной. Предполагают, что большая доля ионного характера связи является причиной многих свойств полисилоксанов, таких, как термическая стабильность, легкость кислотной и щелочной каталитических перегруппировок, оптических свойств [202, 468, 489]. Однако связь кремний—кислород, хотя и значительно более полярная, чем связь углерод—кислород, вероятно, является менее ионной, чем можно было предположить, исходя из существования донорно-акцепторной  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи кремния с кислородом. Последний эффект, который должен быть весьма существенным (см. стр. 9), не учитывается в эмпирическом уравнении, применяемом для установления соответствующего ионного характера связи.

Дополнительное доказательство ионной природы связей кремний—кислород и кремний—углерод в силоксанах может быть получено при рассмотрении длин соответствующих связей. Атомные радиусы кремния 1,17, углерода 0,77 и кислорода 0,66 [316]. Для атомного радиуса кислорода также

Таблица 22

## Частичный ионный характер различных связей кремния и углерода

Связь	$(X_A - X_{Si})$	Ионный характер, %		Связь	$(X_A - X_{Si})$	Ионный характер, %	
		[316] <sup>а</sup>	[189] <sup>б</sup>			[316] <sup>а</sup>	[189] <sup>б</sup>
Si—C	0,7	12	13	—	—	—	—
Si—O	1,7	51	37	C—O	1,0	22	20
Si—H	0,3	3	5	C—H	-0,4	4	7
Si—N	1,2	30	24	C—N	0,5	7	9
Si—F	2,2	70	52	C—F	1,5	43	32
Si—Cl	1,2	30	24	C—Cl	0,5	7	9
Si—Br	1,0	22	20	C—Br	0,3	3	5
Si—I	0,7	12	13	C—I	0	0	0

<sup>а</sup> Процент связи ионного характера  $= 1 - \exp [1/4 (X_A - X_B)^2]$ .

<sup>б</sup> Процент связи ионного характера  $= 0,16 (X_A - X_B) + 0,035 (X_A - X_B)^2$ , где  $X_A$  и  $X_B$  соответствуют значениям электроотрицательности по Полингу.

были опубликованы значения 0,74 Å (см. в работе [293] стр. 135, а также работу [379]). В табл. 23 приведены рассчитанные длины связей кремний —

Таблица 23

## Длина связей

Связь	Длина связи, Å	
	вычисленная	найденная
Si—O	1,83	1,63 <sup>а</sup> ; 1,64 <sup>б</sup> ; 1,65 <sup>в</sup> ; 1,66 <sup>г</sup>
Si—C	1,94	1,88 <sup>а</sup> , <sup>г</sup> , <sup>д</sup> ; 1,92 <sup>в</sup> ; 1,93 <sup>е</sup>
C—O	1,43	1,36—1,47 <sup>ж</sup>
C—C	1,54	1,52—1,55 <sup>з</sup>

<sup>а</sup> В  $[(CH_3)_3Si]_2O$  [490].

<sup>б</sup> В  $Si[OCH_3]_4$  и  $(Cl_3Si)_2O$  [490].

<sup>в</sup> В  $[(CH_3)_2SiO]_4$  [420].

<sup>г</sup> В  $[(CH_3)_2SiO]_3$  [420].

<sup>д</sup> В октаметилспиро-[5,5]-пентасилоксане [362].

<sup>е</sup> В  $(CH_3)_4Si$  (см. в работе [293] стр. 133).

<sup>ж</sup> В насыщенных углеводородах, гетароциклических и ароматических соединениях и эпоксидных смолах [426].

<sup>з</sup> Во многих насыщенных углеводородах (см. в работе [293] стр. 133).

кислород, кремний — углерод, углерод — углерод, исходя из аддитивности атомных радиусов. Значение, найденное для связи кремний — кислород в силоксане, значительно меньше, чем рассчитанное, что можно объяснить наличием ионных или двойных связей или обоих типов связей. Большая интенсивность полос инфракрасного спектра для связи Si — O также

подтверждает ионный характер этой связи [489]. Как и следовало ожидать на основании величин электроотрицательности, слабый ионный характер был определен подобным образом для связи кремний — углерод в нескольких силоксанах, но не в циклическом тетрамере и не в симметричном соединении  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Хотя не было описано ни одного соединения, в котором у кремния имеется двойная связь  $r_\pi$ ,  $r_\pi$ , частично двойной характер связи  $d_\pi$ ,  $r_\pi$  должен быть приписан связям в галогенсиланах, чтобы можно было объяснить различие между рассчитанными и определенными длинами связей (см. в работе [316] стр. 310 и сл.).

## 2. Высокотемпературные свойства

а. *Термическая устойчивость и огнестойкость.* Выдающаяся термическая стабильность является одним из наиболее важных свойств полисилоксанов. Сравнение энергий связей, представленных в табл. 24, наводит на мысль, что полисилоксановый «скелет» полимера способствует большой термической стабильности полисилоксанов. Наличие связи кремний — кислород, носящей в большой степени ионный характер, приводит к термической стабильности. В высоком вакууме или инертной атмосфере очень чистые полисилоксаны являются стабильными до  $350\text{--}400^\circ$ , когда силоксановые связи разрушаются с образованием летучих продуктов. Например, чистый полидиметилсилоксан, помещенный в платиновый контейнер, после 8 час выдержки при  $363^\circ$  в высоком вакууме может дать потерю в весе менее 10% [261]. Однако практически термическая стабильность значительно ниже. Например, промышленный сорт полидиметилсилоксанов с вязкостью 100 *сст* и более в течение длительного времени устойчив при температуре около  $200^\circ$ . Практическая термическая стабильность зависит не только от энергии и степени ионного характера связей, но также и от плотности сшивки полимера (т. е. жидкий полимер, эластомер или смола), от окружающей среды и от временного предела стабильности. Окружающая среда включает ряд таких факторов, как влага (гидролитическая стабильность), кислород и другие окислители (ингибиторы окисления), катализаторы реакций перегруппировки или следы примесей [261, 262]. Фенильные заместители у кремния вместо метильных улучшают термостабильность полимера [296].

Температуры вспышки и температуры самовоспламенения для некоторых жидких силоксанов представлены в табл. 24. Даже самые простые силоксаны в обычных условиях нелегко горят. Они обладают определенными температурами вспышки, но неопределенными температурами воспламенения, т. е. для их горения должно постоянно подводиться тепло. Поэтому не слишком неожиданно мнение некоторых авторов, что кремний в полисилоксане наполовину уже окислен до  $\text{SiO}_2$ . Полисилоксаны с большим молекулярным весом сами не горят, но подвергаются термической деполимеризации с образованием более летучих, способных гореть силоксанов. Замещение водорода на метильные группы значительно повышает легкость горения, на что указывает воспламеняемость симметричного тетраметилдисилоксана.

б. *Температуры кипения и летучесть.* Низшие члены полисилоксанового ряда — летучие жидкости. Их легко разделять дистилляцией при атмосферном давлении (табл. 13, стр. 176). Температуры кипения циклических полимеров несколько ниже, чем температуры кипения соответствующих линейных силоксанов, содержащих то же самое число атомов кремния. Это различие, вероятно, объясняется не различием в форме молекул, а несколько большим молекулярным весом (на 14 единиц для каждой линейной молекулы). На рис. 39 сравниваются температуры кипения в зависимости от изменения молекулярных весов для углеводородов и диметилсилоксановых полимеров. Из полимеров одного и того же молекулярного

Таблица 24<sup>а</sup>

Температуры вспышки<sup>б</sup> и температуры самовоспламенения диметилсилоксанов<sup>в</sup>

Силоксан	Вязкость при 25°, <i>сст</i>	Минимальная температура вспышки, °C	Температура самовоспламенения	
			объем г	°C
MM	0,65	— 1	д	—
MDM	1	43	10	418
MD <sub>2</sub> M	1,5	71	—	—
MD <sub>3</sub> M	2	79	3	430
—	3	102	3	438
—	5	135	0,5	443
—	10	163	0,5	452
—	20	271	0,5	476
—	50	279	0,5	488
—	100	302	0,5	> 490
—	>100	316	—	—

<sup>а</sup> Основана на данных фирмы «Дау корнинг корпорейшн» для 200 жидкостей.

<sup>б</sup> Метод открытой чашки, ASTM D 92-33.

<sup>в</sup> ASTM D 286-30.

<sup>г</sup> Наименьший объем в миллилитрах, который воспламеняется при температуре самовоспламенения.

<sup>д</sup> Испаряется до воспламенения.

веса полидиметилсилоксан имеет более низкую температуру кипения. По сравнению с углеводородными полимерами силиконовые полимеры обладают наименьшим коэффициентом повышения температуры кипения в зависимости от молекулярного веса. Для низших силоксановых полимеров получены кривые давления пара [479]:

для циклических D<sub>n</sub>, где n = 4—8, а температура T дана в °K,

$$\lg P_c = 7,07 - \frac{1190}{T} + \left[ 0,265 - \frac{294}{T} \right]_n,$$

для линейных силоксанов MD<sub>n-2</sub>M, где n = 5—11,

$$\lg P_l = 6,28 - \frac{1030}{T} + \left[ 0,443 - \frac{360}{T} \right]_n;$$

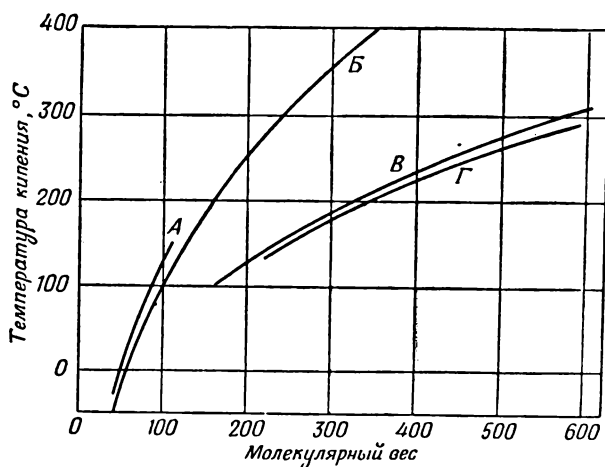
определены скрытые теплоты парообразования (ккал/моль):

$$\text{для циклических } D_n \quad \Delta H_{\text{пар}} = 5,45 + 1,35n,$$

$$\text{для линейных } MD_{n-2}M \quad \Delta H_{\text{пар}} = 4,70 + 1,65n.$$

С повышением числа диметилсилоксигрупп точки кипения различных линейных полимеров сближаются и разделить их становится гораздо труднее. Полимерные смеси обозначают согласно их вязкости. Жидкости с вязкостью 10—50 *сст* перегоняются с трудом даже в очень высоком вакууме. Те полимеры, вязкость которых выше 50 *сст*, практически не летучи и не имеют истинных точек кипения. Прежде чем достигаются температуры кипения, происходит деполимеризация до более летучих частиц. Рис. 40

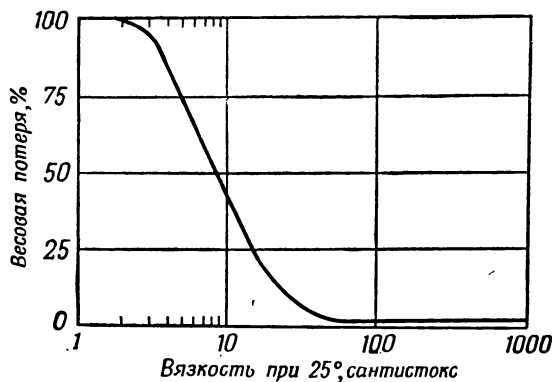
показывает зависимость между относительной летучестью и вязкостью для линейных полисилоксанов вплоть до вязкости, равной 1000 *сст*. Представляет интерес резкое снижение летучести с повышением вязкости; полимеры,



Р и с . 39. Зависимость температуры кипения от молекулярного веса [202].

А — циклические алканы; Б — нормальные углеводороды; В — линейные  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; Г — циклические  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ .

обладающие вязкостью выше 50 *сст*, имеют незначительную упругость пара и по существу не летучи. Полисилоксаны с вязкостью от 30 000 и выше 1 000 000 *сст* при 25° теряют в весе меньше 2% за 48 час при 200°, вероятно, благодаря оставшимся в них летучим циклическим соединениям.



Р и с . 40. Зависимость летучести от вязкости для полидиметилсилоксанов. Образец весом 35 г в стакане емкостью 150 мл с площадью дна 19,4 см<sup>2</sup>. Весовые потери определены после выдерживания в течение 48 час.

Интересно проследить влияние атома кислорода на температуру кипения кремниевое соединения и сравнить с влиянием других групп. Данные, представленные в табл. 25, показывают изменение точек кипения при замещении атомов кислорода в дисилоксане амино-, метил-, фениленгруппами и серой. Очевидно, что замена кислорода любыми другими группами повышает температуру кипения [402, 441], что может быть объяснено спиральным строением молекул силиконов и ослабленным действием внешних силовых полей [468].



в. *Теплоемкость*. В табл. 26 представлены теплоемкости нескольких силоксановых полимеров, а также воды и некоторых органических жидкостей. Между 0 и 100° теплоемкости диметилсилоксановых полимеров

Таблица 25

Влияние изменений цепи соединений  
на точки кипения  
 $[(CH_3)_3Si-X-Si(CH_3)_3]$

X	Точка кипения при 760 мм рт.ст., °C
—O—	100
—	113
—NH—	126
—CH <sub>2</sub> —	134
—S—	163
o-, m- и p-Фенилен	~ 230—240

с вязкостью, равной 0,65—50 сст, лежат между 0,32 и 0,35 кал/г·град. Для тех полимеров, вязкость которых 100—1000 сст, теплоемкости лежат в интервале между 0,35 и 0,37 кал/г·град [434]. Эти значения приблизительно равны  $\frac{1}{3}$  теплоемкости воды и несколько ниже теплоемкости обычных спиртов и углеводородов.

г. *Тепловое расширение*. Коэффициенты объемного теплового расширения полисилоксанов понижаются с увеличением вязкости, как показано на рис. 41; они являются величинами одного порядка с коэффициентами теплового расширения бензола и этанола, но значительно выше соответствующих коэффициентов ртути и воды. Замещение фенильными группами приблизительно половины метильных групп понижает коэффициент теплового расширения, что иллюстрируется кривой 7 на рис. 41. Этильное замещение оказывает такое же действие [158]. На рис. 42 показано понижение коэффициента расширения с повышением вязкости линейных диметил-

г. *Тепловое расширение*. Коэффициенты объемного теплового расширения полисилоксанов понижаются с увеличением вязкости, как показано на рис. 41; они являются величинами одного порядка с коэффициентами теплового расширения

Таблица 26

## Теплоемкости жидкостей

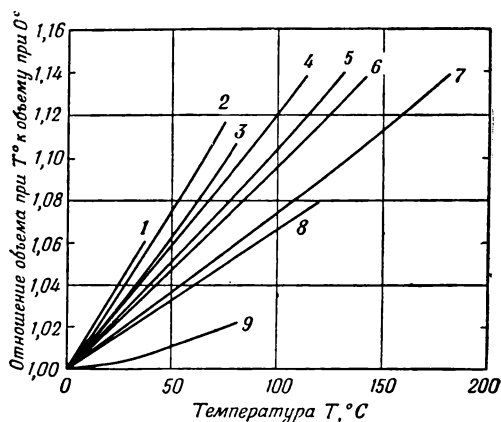
Вязкость полидиметил- тилсилоксана [51] <sup>a</sup> , сст	Теплоемкость, кал/г·град	Соединение [194]	Теплоемкость, кал/г·град
2	0,323	Вода	0,9988 <sup>20°</sup>
10	0,360	CH <sub>3</sub> OH	0,600 <sup>20°</sup>
100	0,352	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,581 <sup>25°</sup>
350	0,340	Глицерин	0,57 <sup>25°</sup>
1000	0,349	Алифатические углеводороды	0,49—0,60
		Ароматические углеводороды	0,39—0,41

<sup>a</sup> При комнатной температуре.

силоксановых полимеров. Резкое понижение коэффициента расширения заметно с увеличением вязкости до 100 сст, выше этого значения коэффициент расширения с повышением вязкости понижается лишь незначительно. Такое поведение может служить для иллюстрации влияния на вязкость «разбавления» триметилсилоксановых концевых групп [51, 202, 203].

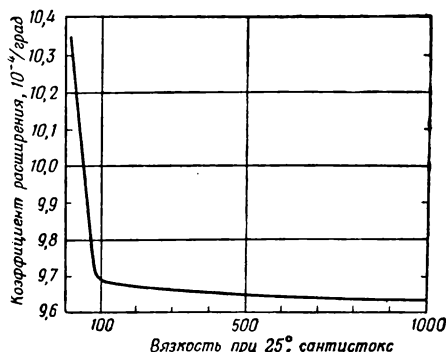
е. *Удельная теплопроводность*. Удельная теплопроводность полидиметилсилоксанов возрастает с увеличением вязкости до 200 сст. С дальнейшим повышением вязкости удельная теплопроводность становится постоянной,

минимум ее лежит при вязкости, равной 350 сст. На рис. 43 представлено изменение удельной теплопроводности с изменением вязкости [51,



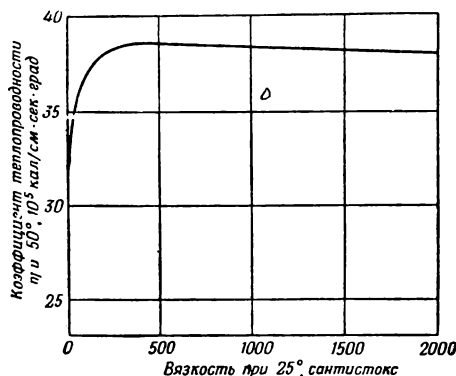
Р и с. 41. Объемное расширение полисилоксановых и других жидкостей.

1 — пентан; 2 —  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ ; 3 — бензол; 4 — полидиметилсилоксан жидкий, 3 сст; 5 — полидиметилсилоксан жидкий, 50 сст; 6 — полидиметилсилоксан жидкий, 100—1000 сст; 7 — полиметилфенилсилоксан жидкий, 475—525 сст; 8 — полидиэтилсилоксан жидкий, 158 сст; 9 — вода.



Р и с. 42. Изменение коэффициента расширения в зависимости от вязкости для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при 25—100°.

71]. Удельная теплопроводность жидких полидиметилсилоксанов с вязкостью, 0,65—12 500 сст равна  $2,36 \cdot 10^{-4}$  —  $3,86 \cdot 10^{-4}$  кал/см·сек·град



Р и с. 43. Изменение коэффициента теплопроводности полидиметилсилоксанов при 50° в зависимости от вязкости.

при 50° и может быть вычислена по следующему эмпирическому<sup>1</sup> уравнению для удельной теплопроводности как функции вязкости и температуры:

$$K_{t\gamma} = \left[ 0,2387 \left( \frac{4,66 + \gamma_{25} - 0,000003\gamma_{25}^2}{8,00 + \gamma_{25}} \right) (1663 - t^\circ\text{C}) \right] 10^{-6} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град},$$

где  $\gamma_{25}$  — кинематическая вязкость при 25° в сантистоксах [51]. Значения для удельной теплопроводности других жидкостей представлены в табл. 27. Таким образом, удельная теплопроводность диметилсилоксановых полимеров — величина одного порядка с удельной теплопроводностью бензола, несколько меньше удельной теплопроводности обычных спиртов и составляет

только  $\frac{1}{4}$  удельной теплопроводности воды. Теплопроводность силиконового каучука равна удвоенной величине удельной теплопроводности обычного каучука (см. в работе [283] стр. 60). Температурный коэффициент

Таблица 27

Удельная теплопроводность обычных жидкостей  
[194]

Жидкость	Температура, °C	K, кал/см·сек·град
Вода	20	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Бензол	5	$3,33 \cdot 10^{-4}$
Метиловый спирт	—	$4,95 \cdot 10^{-4}$
Этиловый спирт	—	$4,23 \cdot 10^{-4}$
Глицерин	9—15	$6,37 \cdot 10^{-4}$

удельной теплопроводности диметилсилоксановых полимеров меньше, чем температурные коэффициенты удельной теплопроводности других сопоставляемых жидкостей, а для тех полимеров, вязкость которых лежит в пределах 0,65—12 500 сст, температурные коэффициенты удельной теплопроводности относительно постоянны и составляют  $-0,06\%$  на  $1^\circ$ .

### 3. Гидролитическая и химическая стабильность

Энергии связей, представленные в табл. 21, показывают последовательный порядок устойчивости связей кремний — элемент:  $\text{SiF} > \text{SiO} > \text{SiCl} > \text{SiC}, \text{SiH}$ . Этот порядок показывает, что связи кремний — галоген более стабильны, чем связи кремний — углерод, что происходит гомолитический разрыв связей и наблюдается относительная термическая стабильность, но не объясняет гидролитической или химической стабильности полисилоксанов. В табл. 28 представлены энергии ионных связей для связей крем-

Таблица 28

Энергии ионной связи [140, 391]

Связь	Энергия ионной связи, ккал/моль	Связь	Энергия ионной связи, ккал/моль
Si—H	245,8	Si—S	187,0
Si—C	235,2	Si—Cl	186,9
Si—O	228,4	Si—Br	172,4
Si—F	220,0	Si—I	162,2

ний — элемент. Эти величины являются показателем относительной легкости гетеролитического расщепления. Таким образом, полученный порядок стабильности хорошо согласуется с наблюдаемой химической устойчивостью:  $\text{SiH} > \text{SiC} > \text{SiO} > \text{SiF} > \text{SiCl}$ . Например, хлорсилан гидролизуетс значительно легче, чем фторсилан, который, в свою очередь, гидролизуетс легче, чем силоксан или силкарбеновая связь. Из некоторых несоответствий в энергиях описанных ионных связей можно сделать только качественные выводы.

Резко выраженный ионный характер силоксановой связи, так же как и способность кремния к расширению его валентной оболочки, делает

полисилоксаны восприимчивыми к воздействию определенных реагентов. Например, сильные основания и концентрированные кислоты, такие, как серная, фосфорная и хлорная, вызывают деполимеризацию. Вода при высоких температурах и давлении (особенно в присутствии катализатора) также вызывает деполимеризацию. Некоторые твердые соли, например хлориды алюминия и железа, расщепляют как силоксановые, так и кремний-углеродные связи, вызывая повышение вязкости с последующим образованием геля. Другие реагенты в определенных условиях также расщепляют связь углерод — кремний; например, концентрированная азотная кислота полностью окисляет полимер, особенно при повышенных температурах. Отщепление ароматических групп концентрированной серной кислотой может быть причиной последующего образования геля. Сухой хлор воздействует на органические группы у кремния. Вязкость хлорированных силиконов повышается из-за увеличения молекулярного веса и взаимодействия между цепями, причем стабильность резко понижается.

Полисилоксаны сравнительно инертны по отношению к большинству химических соединений, за исключением указанных выше. В общем, любые водные растворы оказывают незначительное воздействие на полисилоксаны. Такое поведение, вероятно, объясняется больше нерастворимостью воды в силиконах и плохой смачиваемостью последних (раздел III, Б, 5), чем инертностью силоксановых или кремний-углеродных связей по отношению к растворенным веществам. Таким образом, разбавленные кислоты, растворы солей металлов, разбавленная перекись водорода и раствор аммиака оказывают незначительное действие на полимеры. Слабые кислоты и основания, например уксусная кислота, фенол, жирные кислоты и жидкий аммиак, также оказывают лишь малое воздействие. Двуокись серы, углеводороды, хлорированные растворители, спирты, кетоны также не оказывают химического воздействия на полисилоксаны, хотя многие из органических жидкостей могут вызывать набухание или растворение полимера (раздел III, Б, 3). Вообще полисилоксаны не взаимодействуют с металлами при повышенных температурах и не оказывают коррозионного действия на металлы при этих температурах. Влияние различных металлов и сплавов на стабильность полидиметилсилоксанов определялось в течение семидневной выдержки при 200° на воздухе; наблюдалось изменение вязкости и количества выделяющихся формальдегида и муравьиной кислоты [20]. Медь и селен препятствуют изменениям вязкости, а медь, свинец и селен препятствуют окислению. Теллур ускоряет окисление при 200°, но действует как ингибитор при 225°. Сурьма, кадмий, никель, платина, серебро, олово, цинк, дюралюминий, сталь холодного проката и нержавеющая сталь не оказывают воздействия. Подобные испытания при 225° с полиметилфенилсилоксаном показывают, что свинец, селен и теллур ускоряют окисление, а медь, сурьма, дюралюминий, серебро, никель, сталь, цинк и олово не оказывают влияния [296].

Исследование релаксации напряжения является чувствительным методом изучения химических реакций различных соединений с полисилоксанами в различных условиях, при которых не наблюдается заметных изменений силоксанов. Такие тонкие методы используют для обнаружения реакций остаточной полимеризации и сшивающих катализаторов, двуокиси углерода, воды и наполнителя в полисилоксановых эластомерах (см. [228, 307], а также в работе [437] стр. 260).

#### *4. Стабильность по отношению к кислороду, азоту и коронному разряду*

В полной согласованности с термической стабильностью (раздел III, А, 2) находится стабильность к окислению, так как в большинстве слу-

чаев полисилоксаны используются в присутствии кислорода. Так же как ранее было установлено для термической стабильности, стабильность к окислению зависит от типа связей, типа полимера, среды и от временного предела стабильности и должна быть определена исходя из стандартного испытания.

В общем, полисилоксаны вполне устойчивы к воздействию кислорода. В полидиметилсилоксанах при 175° [20] не происходит никаких заметных изменений вследствие окисления, но, судя по изменению вязкости и образованию формальдегида и муравьиной кислоты, при 200° все же имеет место окисление; высокомолекулярный полимер при этом изменяет вязкость меньше чем на 10% через 16 час [434]. Выше 200° чувствительность к окислению значительно увеличивается с ростом температуры и при 250° жидкий диметилсилоксан сшивается до каучукоподобного геля в течение нескольких часов. В сравнимых условиях смола претерпевает значительно менее заметное изменение вследствие того, что она уже сильно сшита.

Стабильность к окислению полисилоксанов в большой степени зависит от органических частей молекул. Ароматические группы, замещающие метильные, увеличивают стабильность к окислению [12, 296]. Так, не выявляется заметных изменений при окислении полиметилфенилсилоксанов при 225°, но при 250° вязкость увеличивается и выделение летучих продуктов окисления становится заметным [296]. Состав летучих продуктов показывает, что взаимодействуют преимущественно не фенильные, а метильные группы. Устойчивость к окислению уменьшается у полисилоксанов с возрастанием длины цепи алкильных заместителей. Винильный и водородный заместители также приводят к неустойчивости при окислении.

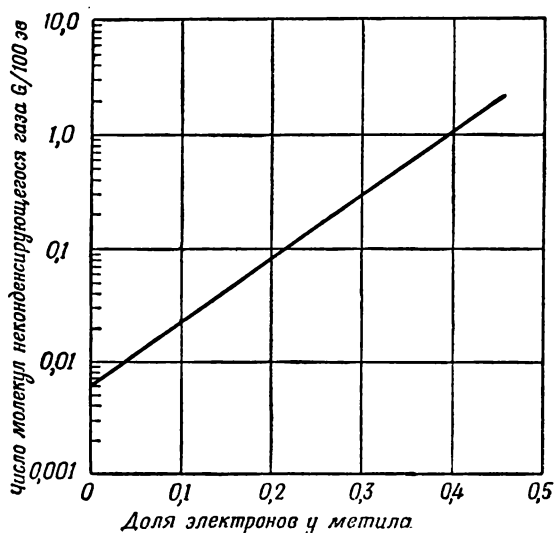
Другие факторы также могут оказывать влияние на устойчивость при окислении. Оказалось, что скорость окислительной деструкции некоторых силиконовых смол пропорциональна скорости диффузии кислорода в образец и степени сшивки поверхности [138]. Окислительная деструкция может быть задержана на некоторое время добавлением к полисилоксану небольших количеств противокислителей, причем их вероятная функция как «гасителей» свободных радикалов или обрывателей цепи (агенты передачи цепи) заключается в прекращении автокаталитической деструкции, прежде чем она разовьется до такой степени, что значительно изменит заданные физические свойства полимера. Хелатные соединения, например медное хелатное соединение ацетоуксусного эфира [429], различные амины и многоатомные спирты [275] являются примерами таких веществ.

Полидиметилсилоксаны устойчивы к воздействию озона. Полимеры на их основе заметно не изменяются в течение 20 час при температурах 40—50° [56] при обработке кислородом, содержащим 1 об. % озона (10<sup>4</sup> частей на миллион). Выше этой температуры озон начинает действовать. Разрушение, обнаруживаемое по измерению прочности при растяжении и набуханию, увеличивается с возрастанием температуры. Скорость воздействия озона на твердые образцы зависит также от скорости диффузии озона внутрь образцов. Из-за различного механизма взаимодействия с озоном (раздел II, Ж) и с кислородом ароматические группы не повышают устойчивости к озону, как это наблюдается по отношению к кислороду. Озон легко реагирует с полиметилфенилсилоксанами при комнатной температуре, вероятно в результате разрушения ароматического кольца. Как и следовало ожидать из электрофильного механизма действия озона [26], заместители в фенильном кольце, являющиеся акцепторами электронов, приводят к торможению взаимодействия с озоном, а группы, являющиеся донорами электронов, приводят к усилению этого взаимодействия. Винил и водород у кремния чувствительны к воздействию озона, причем первый быстро реагирует с озоном даже при —55°.

Диметилсилоксановые полимеры устойчивы к коронному разряду. Их устойчивость почти такая же, как у слюды. Полимеры с кремнеземным наполнителем, используемым в качестве уплотнения в озонаторе, подвергались ионизации при 15 000 в при комнатной температуре в течение нескольких лет без заметного изменения свойств.

### 5. Устойчивость к излучению

Излучение высокой энергии действует на полисилоксаны, причем степень воздействия зависит от типа полимера, дозы излучения и других переменных [73, 103, 148, 259]. Увеличение молекулярного веса и образование сшивок являются преобладающими из наблюдаемых реакций. Вязкость



Р и с. 44. Изменение устойчивости к излучению полисилоксанов в зависимости от состава.

Неконденсирующиеся газы — главным образом водород и метан. Доля электронов у метила равна отношению числа электронов всех атомов метильных групп к общему числу электронов атомов всей молекулы.

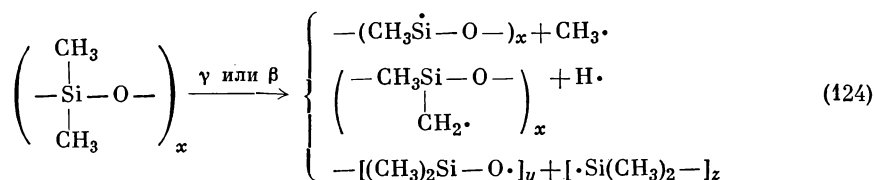
жидких полимеров повышается, и они в конечном счете превращаются в гели; эластомеры и высшие полимеры сшиваются поперечными связями, на что указывают уменьшение удлинений и возрастание модуля. Пределы прочности при растяжении вначале возрастают, а затем при длительной выдержке резко уменьшаются [149, 150, 443, 464]. Используются различные источники излучения, такие, как циклотрон [464],  $\gamma$ -излучение  $\text{Co}^{60}$  [149, 151, 464], рентгеновские лучи [464],  $\beta$ -лучи или быстрые электроны [29, 88, 134, 150, 259, 288, 290, 464],  $\gamma$ -излучение и быстрые и медленные нейтроны [103].

Чувствительность полисилоксанов к радиационному воздействию зависит от типа замещающих групп у кремния [148, 149, 151, 168, 190, 247, 425, 464, 494]. Полимеры, содержащие метильные, винильные или трифторпропильные группы или атомы водорода, сравнительно легко разрушаются при облучении, в то время как полимеры, содержащие фенильные или другие ароматические группы, значительно более устойчивы к облучению. Некоторые исследователи [151, 494] показали, что между логарифмом  $G$  (неконденсирующийся газ) и долей электронов у метила для жидких полисилоксанов существует линейная зависимость в области положительных значений (рис. 44). Другими словами, стабильность силоксанов к облучению возрастает с увеличением числа фенильных групп в полимерной молекуле.

В результате сравнения стабильности при облучении показано, что диметилсилоксановые полимеры несколько более устойчивы к поперечному сшиванию при облучении электронами с энергией 2 Мэв, чем полиэтилен при облучении электронами с энергией 0,8 Мэв [464]. В образце  $(C_6H_5CH_2SiO)_x$ , который получил 186 мрэф, образуются поперечные связи в той же степени, что и в образце  $[(CH_3)_2SiO]_x$ , который получил 10 мрэф. Это значительное различие в чувствительности полимеров сделало возможным использование облучения для вулканизации эластомеров, в результате которой получают силиконовые каучуки с важными физическими свойствами [149, 150, 464], а также применение их в источниках излучения очень высокой энергии [148, 464].

Число поперечных сшивок, появляющихся при облучении, пропорционально полученной дозе и не зависит от молекулярного веса (за исключением масел с очень низкой вязкостью) [88, 103, 259]. Степень действия излучения также определяется, хотя и в несколько меньшей мере, типом используемого наполнителя [148], присутствием «антирад» [148], температурой, дозой излучения, степенью кристалличности (т. е. физическим состоянием), типом излучения (т. е. относительной энергией, проникающей способностью и механизмом) и присутствием кислорода [138, 149, 150, 258, 259, 288, 289, 425, 464].

Многие реакции, которые вызываются облучением органического вещества, имеют место и при облучении полисилоксанов: выделение газов, разрыв цепи, образование поперечных связей и разветвление [102, 134, 241, 464]. При облучении полисилоксанов в отличие от полисиланов [56] преобладает не разрыв цепей, а процесс сшивания [88, 134, 135, 289]. Реакция протекает с разрывом гомолитической связи, и следует ожидать, что предпочтительно будут рваться более слабые связи (табл. 21). При облучении углеводородов, таких, как полиэтилен, выделяется водород, и в конечном счете полимер полностью разрушается, так как наиболее слабой связью является связь углерод — углерод, составляющая основу макромолекул [290]. Самая слабая связь в полидиметилсилоксанах, связь углерод — кремний, разрывается раньше силикоановой связи. Сшивание преобладает над разрывом цепи, и в выделяющихся газах наряду с водородом обнаруживают метан и этан [134, 135, 288, 368, 464]. В результате облучения образуются радикалы [см. уравнение (124)] [134]:



В некоторых случаях их обнаруживают масс-спектрометрически [135] или методом электронного парамагнитного резонанса [442, 443, 494].

Эти радикалы могут соединяться различными способами. Наблюдалось образование следующих связей и соединений:  $SiSi$ ,  $SiCH_2Si$ ,  $SiCH_2CH_2Si$ ,  $SiOOSi$  (особенно в присутствии кислорода), водорода, метана и этана. При облучении ММ  $\beta$ -лучами образуются  $SiCH_2Si$ ,  $SiSi$  и  $SiCH_2CH_2Si$  в отношении 2 : 1 : 0,6 [134], тогда как при облучении  $D_4$  те же самые продукты получаются в отношении 2 : 1 : 0 [88]. По реакциям уравнения (124) также могут образовываться связи  $SiOCH_3$ ,  $Si(CH_3)_3$ ,  $SiOH$ ,  $SiH$ ,  $SiOCH_2Si$ ,  $SiOSi$  (в присутствии кислорода  $SiOOH$ ); некоторые из них чувствительны к дальнейшим воздействиям. Оставшиеся активные участки, особенно при низких температурах, могут быть использованы для образования поперечных связей

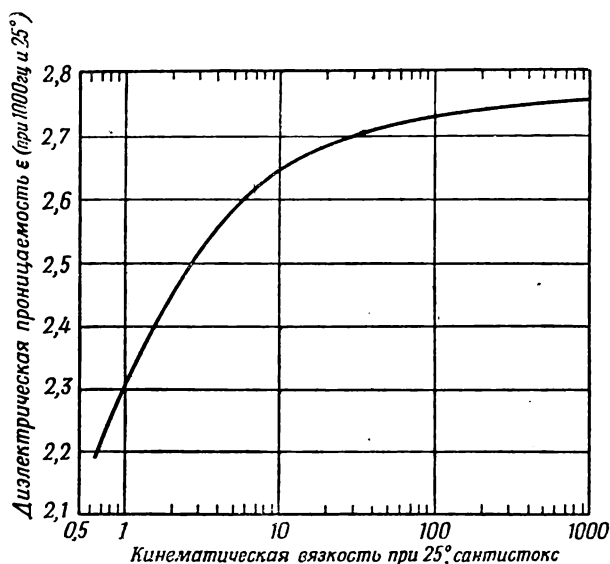
при нагревании [149]. Несомненно, что такие участки можно использовать и для получения привитых сополимеров (часть IV, А, 4).

Величина  $G$  (определенная ранее) служит мерой чувствительности соединения к воздействию излучения. Высокие значения  $G$  определяют очень малую устойчивость в отношении излучения, низкие величины  $G$  указывают на значительную устойчивость к излучению. В литературе опубликованы следующие значения  $G$  для полидиметилсилоксанов [29, 88, 103, 134, 288, 289, 368, 464]:  $G$  для сшитых 2,2—3,1;  $G$  ( $H_2$ ) 0,65—0,7;  $G$  ( $CH_4$ ) 1,0—1,4;  $G$  ( $C_2H_6$ ) 0,4—0,46. Незначительные отклонения можно отчасти объяснить применением различных видов излучения.

Деструкцию полидиметилсилоксанов может вызвать и ультразвук [58, 59]. Скорость деструкции зависит от частоты ультразвука, типа растворителя, среды (воздух или аргон) и концентрации раствора.

## 6. Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства [27, 50, 129, 191, 376, 430, 434, 493] полидиметилсилоксанов вместе с другими положительными свойствами обусловили их широкое применение в качестве электроизоляторов. Диэлектрическая проницаемость полидиметилсилоксанов является мерой регенерируемой

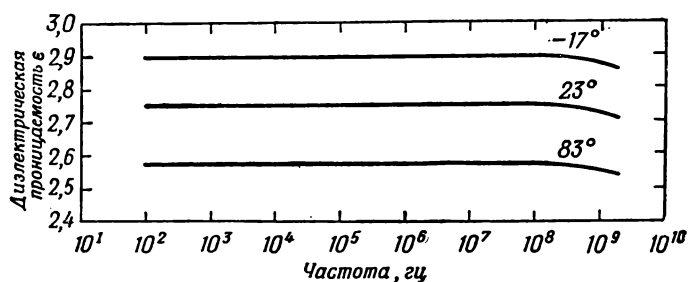


Р и с. 45. Изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в зависимости от вязкости для полидиметилсилоксанов [27, 50, 376, 434, 493].

энергии, заключенной в полимере, а коэффициенты мощности — мерой энергии, как заключенной в полимере, так и рассеянной в виде тепла. Диэлектрическая проницаемость линейных полидиметилсилоксанов зависит от молекулярного веса и температуры и в очень небольшой степени — от частоты. Значения  $\epsilon$  в интервале 20—25° возрастают с увеличением вязкости от 2,17 для ММ до 2,82 для соединений с вязкостью 12 500 *сст* (рис. 45). Для высокополимеров с вязкостью от 30 000 до 1 000 000 *сст*  $\epsilon$  лежит в интервале между 2,63 и 2,77 [434]. Циклические соединения  $D_n$ , где  $n = 4 \div 8$ , имеют диэлектрическую проницаемость от 2,39 до 2,74 [376]. Так, у полимеров типа  $[(CH_3)_2SiO]_x$  диэлектрическая проницаемость значительно ниже диэлектрической проницаемости воды (80) и метанола (33), почти равна



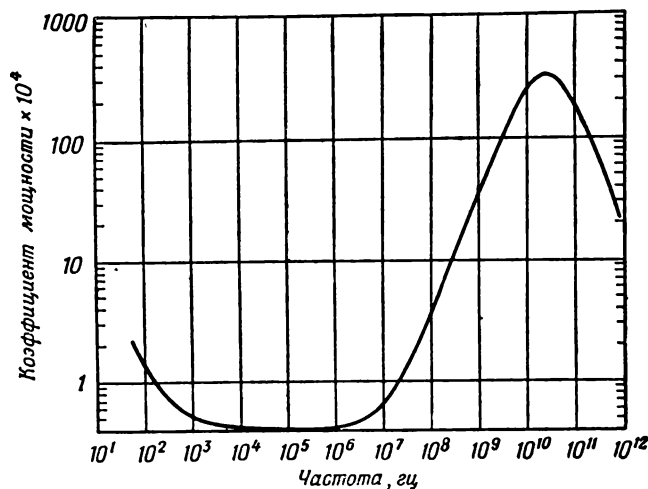
значениям для бензола (2,28), толуола (2,39) и трансформаторного масла (2,24) и несколько выше диэлектрической проницаемости гексана (1,87) и октана (1,96) [194]. Диэлектрические проницаемости уменьшаются с повы-



Р и с. 46. Изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в зависимости от температуры и частоты для полидиметилсилоксанов с вязкостью 1000 сст.

шением температуры, вероятно благодаря незначительным изменениям плотности и вязкости (рис. 46), и сохраняются практически постоянными с изменением частоты до  $10^8$  Гц. Было отмечено небольшое понижение диэлектрической проницаемости при увеличении частоты выше  $10^8$  Гц.

Коэффициенты мощности полидиметилсилоксанов имеют небольшие значения, они ниже коэффициентов мощности обычных трансформаторных



Р и с. 47. Влияние частоты на коэффициент мощности полидиметилсилоксанов с вязкостью 1000 сст при 20°.

масел [50]. При частотах  $10^3$ — $10^7$  Гц и при температурах от  $-35$  до  $+150^\circ$  коэффициенты мощности по существу равны нулю (обычно меньше  $10^{-4}$ ), в то время как при 50 Гц они составляют  $3 \cdot 10^{-4}$  [191]. При частотах выше  $10^7$  или  $10^8$  Гц наблюдается значительное возрастание коэффициента мощности благодаря сильному поглощению в микроволновой области линейных силоксановых систем [191]. Пик, по-видимому, лежит при  $10^{10}$ — $10^{11}$  Гц (рис. 47). Коэффициенты мощности несколько изменяются с температурой и длиной цепи полимера, но эти изменения незначительны по сравнению с изменениями, обусловленными изменением частоты [50, 191].

## 7. Светопропускание

Полидиметилсилоксаны обладают 100%-ной проницаемостью по отношению ко всем видимым световым волнам и в ближней инфракрасной области до 1000 мк ( $10\,000\text{ см}^{-1}$ ). Проницаемость по отношению к ультрафиолетовому свету уменьшается с уменьшением длины волны и при 280 мк доходит до 50%. Спектры поглощения в ультрафиолете полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов как для чистых жидкостей, так и в изеооктане характеризуются четырьмя-шестью пиками в области между 246 и 270 мк [95].

Таблица 29

Поглощение в инфракрасной области для полисилоксанов <sup>а</sup>

Группа	Длина волны <sup>б</sup> , см <sup>-1</sup>
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1250, 841, 756—754
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1259, 814—800
SiCH <sub>3</sub>	1259, около 800
SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1429, 1130—1090
SiOSi (циклич.)	Тримеры 1020—1010 Тетрамеры 1090—1080 Бóльшие циклы 1080—1050 (сильные)
SiOC и SiOSi (открытая цепь)	1090—1020
SiH	2300—2100

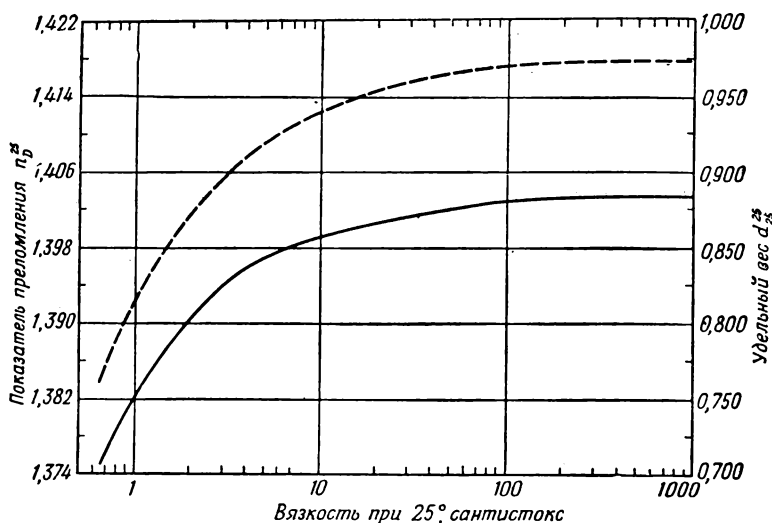
<sup>а</sup> Из работы [57].<sup>б</sup> Все полосы поглощения очень сильные.

Беллами [57] опубликовал исследования и подробное обсуждение инфракрасных [115, 125, 250, 253, 350, 395, 436, 489, 492] и рамановских [99, 253, 294, 295, 377, 394, 446, 470] спектров поглощения полисилоксанов. В табл. 29 приведены основные частоты поглощения для простых полисилоксанов. Полисилоксаны характеризуются очень сильным поглощением при 9,5 мк ( $1053\text{ см}^{-1}$ ) вследствие удлинения силоксановой связи. Это поглощение примерно в 5 раз сильнее поглощения связи углерод — кислород [489]. Увеличение размера цикла или увеличение длины цепи линейного полимера является причиной небольшого, но устойчивого bathochromного сдвига в силоксановых связях, тогда как соединения с разветвленной структурой обнаруживают небольшое гипсохромное смещение. Представляют также интерес полосы поглощения в области 1259 и 814—800 см<sup>-1</sup>, характерные для группы Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и при 1250, 841 и 756—754 см<sup>-1</sup> — для группы Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> у полидиметилсилоксанов. Полосы поглощения при 841 и 756—754 см<sup>-1</sup> меняют интенсивность с изменением концентрации и, следовательно, могут быть использованы для установления длины цепи полимеров с триметилсилильными концевыми группами. Относительные интенсивности связей CH<sub>3</sub> — Si и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — Si около 1263 и 1435 см<sup>-1</sup> могут быть использованы для количественного определения отношения CH<sub>3</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> в полисилоксанах [18, 256].

## 8. Аддитивные и конститутивные свойства

а. *Показатель преломления.* Показатели преломления при 25° для диметилсилоксановых полимеров изменяются от 1,394 до 1,404 для цикличе-

ских (от тетрамера до октамера) и от 1,387 до 1,395 для линейных (от димера до гексамера) [201, 202]. С увеличением молекулярных весов показатели преломления линейных полимеров увеличиваются, приближаясь асимптотически к значению 1,4035 (рис. 48). Замещение метильных групп



Р и с. 48. Изменение показателя преломления и удельного веса линейных полидиметилсилоксанов в зависимости от вязкости.

— — — показатель преломления; — — — удельный вес.

другими группами приводит к повышению показателя преломления, как и в случае замещения атомов кислорода метиленовыми группами [402, 441]. Оптические исследования напряжений в полисилоксанах показывают, что двойное лучепреломление зависит от природы полимера, от прилагаемой нагрузки и может иметь положительные или отрицательные значения [321, 322].

**б. Плотность.** Плотности полисилоксанов почти не отличаются от плотностей органических соединений и лишь немного выше плотностей соответствующих силметиленовых соединений [402, 441]. Циклические полимеры  $D_{4-7}$  имеют плотности от 0,950 до 0,966 при 25° [201]; эти значения несколько выше плотностей соответствующих линейных полимеров, содержащих равное число атомов кремния. Удельные веса линейных полисилоксанов изменяются от 0,761 для гексаметилдидисилоксана до 0,908 для  $MD_6M$  [202]. С возрастанием молекулярного веса удельные веса полимеров увеличиваются аналогично показателям преломления (см. рис. 48).

Найдено, что молярные объемы полидиметилсилоксанов велики [203, 376]. Тот факт, что молекулы имеют сравнительно большой объем, согласуется со слабым межмолекулярным взаимодействием. Было рассчитано, что средний молярный объем для линейной единицы  $(CH_3)_2SiO$  равен 75,5 мл [203]. Постоянное увеличение на концевую группу  $[CH_3 + Si(CH_3)_3]$  равно 137,3 мл. Таким образом, молярный объем полимера  $MD_xM$  при 20° может быть вычислен из уравнения

$$V = 137,3 + 75,5(x + 1).$$

Сама кольцевая структура немного увеличивает молярный объем циклических полимеров (от 8,0 мл в  $D_4$  до 4,8 мл в  $D_7$ ). Для нескольких полисилоксанов были сделаны попытки установить связь между удельным объемом и вязкостью путем использования уравнения Бачинского [уравне-

ние (125) [52]:

$$\eta = c/(V + w), \quad (125)$$

где  $c$  и  $w$  — константы.

в. *Парахор*. Парахор для кремнийорганических соединений изучен подробно [154, 158, 201, 202, 291, 471]. Использование парахора представляется громоздким и ненадежным (особенно по сравнению с использованием рефракций связей) вследствие изменения парахоров связей с различными заместителями у кремния и изменения парахора связи углерод — углерод при различных алкильных группах у кремния [291]. Эквиваленты парахора кремния были определены для ряда полисилоксанов и простых кремнийорганических соединений; они составляют от 25 до 38,2 с нерегулярным изменением в зависимости от структуры.

г. *Рефракции связей*. Сравнение наблюдаемых молярных рефракций, легко вычисляемых из измерений плотности и показателей преломления, и молярных рефракций, рассчитанных по рефракциям связей, не дает надежного доказательства для определения структур кремнийорганических соединений. Было составлено несколько систем рефракций связей для соединений

Таблица 30

Рефракции связей <sup>а</sup>

Связь	Рефракция связи, мл/моль	Связь	Рефракция связи, мл/моль
Si—O	1,75	C—O	1,51
Si—Si	5,65	C—C	1,25
Si—C <sub>алиф</sub>	2,50	C <sub>аром</sub> —C <sub>аром</sub>	2,73 <sup>б</sup>
Si—C <sub>аром</sub>	2,56	C <sub>нафт</sub> —C <sub>нафт</sub>	2,78 <sup>в</sup>
Si—H	3,20	C—H	1,69
Si—F	1,50	C—F	1,72
Si—Cl	7,20	C—Cl	6,53
Si—Br	10,20	C—Br	9,37
—	—	C—I	14,55
Si—N	2,00	C—N	1,54
Si—S	6,25	C=O	3,38
N—H	1,81	O—H	1,73
C=C	4,16	C≡C	6,40

<sup>а</sup> Работы [132, 460].

<sup>б</sup> В бензоле и его производных.

<sup>в</sup> В нафталине и его производных.

кремния и углерода [132, 371, 450, 460], а также для соединений углерода, олова, свинца, германия и ртути [450]. В табл. 30 представлены рефракции связей, найденные для соединений кремния [460], и рефракции связей, установленные для органических систем [132]. Данные основаны на изучении 72 соединений и скорректированы в пределах средней ошибки, равной 0,62%.

Средний состав полимера типа  $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}_{(4-x)/2}$  может быть определен из уравнения (126) [371]:

$$x = \frac{60,06R_D - 7,005}{5,822 - 7,034R_D}, \quad \text{где} \quad R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}. \quad (126)$$

Если предполагается, что в полимере присутствуют только диметил- и триметилсилоксановые единицы, то молекулярный вес с некоторыми ограничениями можно вычислить [460].

д. *Дипольные моменты.* Для полисилоксанов с низким молекулярным весом были определены дипольные моменты [27, 116, 162, 187, 196, 255, 376]. Дипольные моменты линейных полидиметилсилоксанов  $MD_nM$ , где  $n$  может иметь значения от 0 до 4, колеблются в пределах от 0,73 до 1,58  $D$ , а дипольные моменты для циклов  $D_n$ , где  $n$  может быть от 4 до 8, изменяются от 1,09 до 1,96  $D$ , причем величины дипольных моментов в обоих рядах увеличиваются с повышением молекулярного веса [376]. Дипольные моменты линейных полимеров  $MD_nM$  согласуются с уравнением

$$\mu = 0,70 (n + 1)^{1/2},$$

в то время как значения дипольных моментов больших циклических полимеров, по-видимому, выше значений, предсказываемых этим уравнением [376]. Следует заметить, что эти значения завышены, так как в используемых методах не может быть исключена атомная поляризация, которая очень высока для этих соединений. Например, дипольный момент гексаметилдисилоксана определен равным 0,73—0,80  $D$  [162, 187, 255, 376], но методы, которые позволяют исключить атомную поляризацию, дают значение, равное 0,43—0,46  $D$  [27, 196]. Значения, определенные для высших линейных полимеров, показывают нерегулярное изменение с изменением молекулярного веса [27].

е. *Магнитная сила вращения.* Полидиметилсилоксаны вращают плоскость поляризации света при помещении их в магнитном поле (эффект Фарадея). Постоянные Верде изменяются от  $16,23 \cdot 10^{-3}$  до  $16,93 \cdot 10^{-3}$  мин/гаусс·см для жидкостей с вязкостью от 0,65 до 1000 сст, будучи измерены при температуре 25° и линии D натрия (5893Å) [257]. Несколько более высокие значения наблюдались при использовании линии ртути (5461Å). Постоянная Верде увеличивается с повышением молекулярного веса и стремится к асимптотическому значению, равному  $16,9 \cdot 10^{-3}$ . Для сравнения приведены постоянные Верде для этанола, воды и бензола; они равны соответственно  $11,12 \cdot 10^{-3}$ ,  $13,08 \cdot 10^{-3}$  и  $29,7 \cdot 10^{-3}$  [194].

ж. *Диамagnetная восприимчивость.* Диамagnetная восприимчивость также является аддитивным свойством. Были получены значения диамagnetной восприимчивости для низших полидиметилсилоксанов [19, 280, 281, 282, 310]. Атомная восприимчивость кремния  $\chi_{Si}$  для некоторых циклических и линейных полимеров с низким молекулярным весом была определена равной от  $-12,4 \cdot 10^{-6}$  до  $-12,78 \cdot 10^{-6}$  в единицах CGS. Однако значения  $\chi_{Si}$  несколько изменяются, понижаясь с увеличением длины цепи полимера, количества атомов кислорода у кремния и длины цепи алкильных заместителей у кремния.

## Б. Свойства, зависящие от структуры макромолекул

### 1. Общие замечания

Многие из наблюдаемых физических свойств полисилоксанов, такие, как сжимаемость, небольшие температурные коэффициенты вязкости и поверхностные свойства, приписываются более или менее правильно ориентированным («спиралевидным») структурам макромолекул, образующих «клубки» [30, 158, 298, 315, 468], и незначительным силам взаимодействия между ними [201, 358, 360, 362]. Низкотемпературный коэффициент вязкости для полидиметилсилоксанов объясняют тем, что молекулы свернуты

в клубок — структура, которая выражена более резко при низких температурах, когда незначительное молекулярное взаимодействие обуславливает относительно низкую вязкость. При повышении температуры цепи, входящие в клубок, распрямляются и взаимодействие усиливается. Это проявляется в повышении вязкости, причем это повышение частично компенсируется обычным понижением вязкости, вызванным усиленным тепловым движением молекул, и, таким образом, вязкость жидкости изменяется сравнительно мало с изменением температуры [30]. Последовательное замещение группами большого объема все более затрудняет свертывание в клубок и может быть причиной больших температурных коэффициентов вязкости, действительно наблюдаемых для высших фенилсодержащих полисилоксанов [126].

Уменьшение межмолекулярного взаимодействия у полисилоксанов при свертывании цепей в клубок можно приписать внутренней компенсации диполей и наружной ориентации метильных групп, способных только к слабому взаимодействию с группами соседних молекул. Как и следовало ожидать, повышенная температура и высокое давление компенсируют это действие вследствие разворачивания молекул и увеличения взаимодействия между ними.

Способность полисилоксанов к свертыванию в противоположность аналогичным нормальным углеводородам или полимерам другого типа, обладающим относительно жесткой структурой, можно объяснить большим диаметром атома кремния по сравнению с атомом углерода [158]. Кроме того, образование спирально свернутой структуры, несомненно, облегчается «гибкостью» углов между связями в силоксане. Углы между связями у кремния фактически постоянны и хорошо известны [2, 362, 420, 426, 490]. Угол  $O - Si - O$ , по-видимому, постоянен и равен  $108-110^\circ$ , но для  $D_3$  он несколько выше и составляет от  $110$  до  $120^\circ$ ; угол  $C - Si - C$  обычно лежит между  $106$  и  $118^\circ$ . С другой стороны, имеются сообщения о значениях для угла между связями  $Si - O - Si$ , определенных с помощью дифракции электронов, рентгеновских лучей, инфракрасных и рамановских спектров и измерениях дипольных моментов [2, 125, 157, 159, 162, 176, 196, 266, 268, 277, 354, 360—362, 376, 420, 426, 490], в пределах  $104-180^\circ$ . Широкий интервал значений отражает большую гибкость этого легко деформируемого угла и может быть объяснен для связи кислород — кремний образованием  $\pi$ -связи между  $p$ - и  $d$ -электронами и относительно большой полярностью связи.

Высказывались возражения против спиралевидной структуры исходя из следующего: 1) для того чтобы были достигнуты наблюдаемые свойства полисилоксановых эластомеров в спиралевидной структуре, на каждый виток требуется столько силоксановых единиц, чтобы расстояние между витками и цепями было заполнено; 2) вязкость жидких полисилоксанов изменяется не только с температурой, но и с длиной цепи, так что термический коэффициент разворачивания цепей должен был бы регулярно изменяться с длиной цепи; 3) хотя молярный объем звеньев  $(CH_3)_2SiO$  в небольших циклах тот же, что и в линейных молекулах, спиралевидная структура не может быть применена к ним, даже если они обладают температурными коэффициентами вязкости, подобными (несколько более высокими) температурным коэффициентам вязкости линейных полимеров [358]. Возражение против спирального расположения на том основании, что оно «представляет невероятно высокую степень упорядоченности (низкая энтропия)» [283, стр. 18], кажется слабо обоснованным, если принять во внимание многие встречающиеся в природе спиральные структуры [317, 327].

Слабое межмолекулярное взаимодействие можно объяснить не только спиральной структурой, но также большим молярным объемом группы  $(CH_3)_2SiO$  и возможностью свободного вращения вокруг связей кремний — углерод и кремний — кислород. Так как силы притяжения между молекулами изменяются обратно пропорционально расстоянию, разделяющему их, все, что способствует увеличению межмолекулярного расстояния и, следо-

вательно, увеличению молярного объема, будет заметно уменьшать силы притяжения. Молярный объем определяется в большой степени выступающими метильными группами [358, 360, 362, 420]. Исследования методом ядерного магнитного резонанса показывают, что метильные группы вращаются вокруг связи кремний — углерод подобно зонтику с необычной степенью свободы и что это движение все еще продолжается даже при  $-195^\circ$ , в то время как аналогичные органические соединения представляют собой жесткую решетку при значительно более высоких температурах [358]. Из-за этого вращения метильных групп требуется больше пространства, чем для невращающихся групп, и, следовательно, метилсилоксановые полимеры имеют большой молярный объем и соответственно меньшее межмолекулярное притяжение. Исследования октаметилспиро-[5,5]-пентасилоксана показывают, что метильные группы свободно вращаются вокруг связи кремний — кислород подобно шаровому шарнирному соединению. Этот тип вращения не допускает плотной упаковки полимерных цепей [360, 362].

## 2. Низкотемпературные свойства

Точки замерзания чистых циклических диметилсилоксанов  $D_{3-8}$  и линейных полимеров с концевыми триметилсилоксигруппами  $MD_{0-6}M$  можно найти в табл. 13. Точки замерзания циклических полимеров изменяются

Таблица 31

Низкотемпературные свойства полисилоксанов

Силоксан	Вязкость при $25^\circ$ , сантистокс	Температура застывания, $^\circ C$ <sup>а</sup>	Силоксан	Вязкость при $25^\circ$ , сантистокс	Температура застывания, $^\circ C$ <sup>а</sup>
$(CH_3)_2$	3	$-65$	$(CH_3)_2$	10 000	$-46$ в
$(CH_3)_2$	5	$-65$	$(CH_3)_2$	30 000	$-44$ г
$(CH_3)_2$	10	$-65$	$(CH_3)_2$	100 000	$-46$ в
$(CH_3)_2$	20	$-60$	$(CH_3)_2$	30 000—10 <sup>6</sup>	От $-40$ до $-45$ <sup>д</sup>
$(CH_3)_2$	50	$-55$	10% $C_6H_5CH_3$	100	$-62$ е
$(CH_3)_2$	100	$-55$	25% $C_6H_5CH_3$	100—150	$-50$ е
$(CH_3)_2$	200	$-53$	45% $C_6H_5CH_3$	500	$-22$ •
$(CH_3)_2$	500	$-50$	Хлорированный $C_6H_5CH_3$	40—60	$-73$ •
$(CH_3)_2$	1000	$-50$			
$(CH_3)_2$	2000	$-48$ б			

<sup>а</sup> Температура застывания ASTM D97-39, части 5—7[434].

<sup>б</sup> Температура замерзания [51].

<sup>в</sup> Температура замерзания [283, стр. 20].

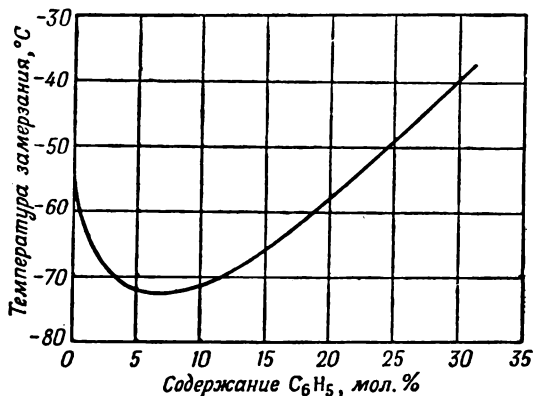
<sup>г</sup> Температура затвердевания [434].

<sup>д</sup> Температура замерзания [434].

<sup>е</sup> Работа [283, стр. 22].

от  $+65$  до  $-44^\circ$ , а линейных полимеров от  $-59$  до  $-86^\circ$ . Способность этих соединений к переохлаждению затрудняет получение точных значений точек замерзания. Вообще линейный полимер замерзает при более низкой температуре, чем соответствующий циклический, содержащий то же количество атомов кремния. В противоположность точкам кипения, это различие, вероятно, объясняется различиями скорее в форме молекул, чем в моле-

кулярных весах. Не наблюдалось никакой закономерности изменения точки замерзания при переходе от одного члена к другому в каждом гомологическом ряду. Точки плавления низших полисилоксанов изменяются с изменением давления аномально. Эта аномалия объясняется большим переохлаждением, связанным с ненормально высоким повышением их вязкости при увеличении давления [84].



Р и с. 49. Понижение температуры замерзания полидиметилсилоксанов.

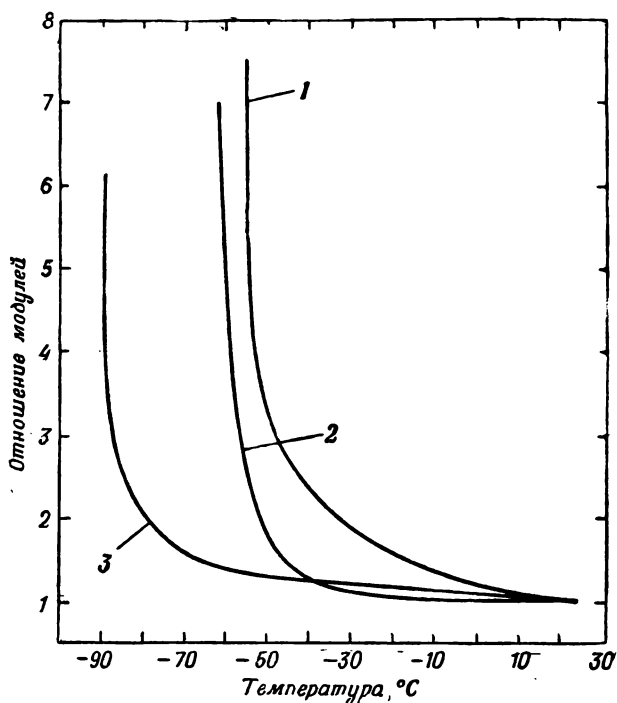
В табл. 31 представлены данные по температурам застывания, замерзания и затвердевания для некоторых полидиметилсилоксанов и четырех полимеров, содержащих фенильные и хлорфенильные группы. С увеличением вязкости температуры затвердевания медленно повышаются до температур от  $-40$  до  $-45^\circ$  при вязкости 30 000—1 000 000 *сст*.

Данные в табл. 31 и на рис. 49 показывают влияние замещающих фенильных групп на точку замерзания полисилоксанов. Рис. 49 показывает влияние замещения фенильными группами нескольких метильных групп на точку замерзания полидиметилсилоксана среднего молекулярного веса около 2000. Введение небольшого количества больших по объему фенильных групп нарушает регулярность силоксановой цепи и задерживает кристаллизацию. Однако увеличение количества фенильных групп сверх определенного предела увеличивает вероятность их взаимодействия, что вызывает повышение точки замерзания сополимера [335]. Подобное же влияние на точку замерзания оказывают также этильная, хлорметильная и другие концевые группы большого объема [77, 468].

Низкотемпературные характеристики силоксановых жидкостей отражаются и на свойствах полисилоксановых эластомеров. При охлаждении многие силиконовые каучуки сетчатой структуры стремятся к кристаллизации. Кристаллизация представляет идущий во времени процесс, который включает фазовое превращение и резкое изменение или разрыв непрерывности первоначальных термодинамических свойств полимера при температуре кристаллизации [485]. Переход второго рода подразумевает изменение при температуре стеклования таких свойств, как твердость, хрупкость, коэффициент теплового расширения, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость и теплопроводность, что видно по изменению наклона кривых на графике зависимости этих величин от температуры [75, 486]. Переход второго рода включает либо фазовое превращение, либо изменение молекулярной ориентации. Оно заканчивается, как только достигается равновесие при температуре, достаточно низкой для того, чтобы сильно затруднить или воспрепятствовать вращению групп или молекулярных сегментов макромолекул. Таким образом, при температуре стеклования состояние полимера может изменяться



от вязкого или каучукоподобного до твердого хрупкого — стеклообразного. Показано, что отношение температуры стеклования к точке плавления для линейных полидиметилсилоксанов равно 0,70, а для натурального каучука — 0,67 [55]. Среднее значение  $T_g/T_m$  для восьми полимеров, включающих и указанные выше два, равно 0,665. Температура стеклования полидиметилсилоксанового каучука равна  $-123^\circ$  (это самое низкое значение из уже известных [335, 472, 486]), температура стеклования натурального



Р и с. 50. Изменение отношения модулей в зависимости от температуры.  
1 — натуральный каучук; 2 — полидиметилсилоксановый каучук; 3 — модифицированный введением фенильных групп силиконовый каучук.

каучука  $-72^\circ$ , бутилкаучука (полиизобутилена)  $-70^\circ$ . При замещении групп  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  группами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiO}$  в полидиметилсилоксанах температура стеклования с повышением температуры медленно повышается до предельного значения  $-86^\circ$  [335].

Замещающие группы у атомов кремния в полисилоксановых каучуках оказывают определенное влияние на их поведение при кристаллизации [248, 335, 337, 472]. Полидиметилсилоксановые каучуки кристаллизуются быстро без переохлаждения при  $-54^\circ$ . Замещение небольшого количества метильных групп на объемистые фенильные группы нарушает регулярность полимерной молекулы и таким образом препятствует кристаллизации. Например, полидиметилсилоксановый каучук, содержащий 3,5 мол. % групп  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiO}$ , кристаллизуется при  $-70^\circ$ ; при содержании 7,5 мол. % групп  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiO}$  каучук совсем не кристаллизуется. Когда в молекуле каучука имеются фенильные группы, наблюдается заметная тенденция к переохлаждению. На рис. 50 показана зависимость модуля от температуры для натурального каучука, полидиметилсилоксанового каучука и модифицированного фенильными группами низкотемпературного силиконового каучука. Замещение групп  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  на группы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiO}$  вызывает пони-

жение коэффициента теплового расширения от  $9,44 \cdot 10^{-4}$  для полидиметилсилоксана до  $4,6 \cdot 10^{-4}$  для 99,858 мол.% полиметилфенилсилоксана [335].

Кристалличность и ориентация кристаллитов в напряженном, наполненном двуокисью кремния полидиметилсилоксановом каучуке были исследованы при низких температурах рентгеновским методом [305]. По мере растяжения образца температура кристаллизации повышается, и предпочтительная ориентация кристаллитов в направлении растяжения возрастает. Кристалличность повышается с понижением температуры и, по-видимому, не зависит от удлинения при температурах ниже  $-60^\circ$ . Полная кристаллическая фракция 0,42 была измерена при  $-60^\circ$  и степени растяжения 6,3. Кристаллизация при низких температурах в силиконовом каучуке является причиной возрастания растяжения в противоположность натуральному каучуку [465]. Это явление приписывается способности элементов цепи в силиконовом каучуке к кристаллизации в любых состояниях ориентации в противоположность натуральному каучуку, который кристаллизуется лишь тогда, когда сегменты цепи ориентированы в направлении растяжения.

Способность силиконового каучука к кристаллизации без изменения ориентации сегментов цепи, скорость кристаллизации, низкая температура замерзания и наличие перехода второго рода объясняются слабым межмолекулярным взаимодействием в полимерах, гибкостью и свободой вращения вокруг связей, а также низким температурным коэффициентом вязкости [335, 337, 465, 468]. При низких температурах молекулы силиконового каучука относительно подвижны из-за низкого температурного коэффициента вязкости (часть III, Б, 4); после зарождения центров кристаллизации образуются кристаллы, которые быстро растут, причем равновесие достигается быстро. Молекулы натурального каучука, наоборот, обладают малой подвижностью при низких температурах, и поэтому каучук кристаллизуется медленно. Полная кристалличность не достигается ни в одном полимере, поскольку сегменты отдельных макромолекул принадлежат нескольким различным кристаллитам, причем их рост вызывает появление напряжений в некристаллической части полимера и тем самым ограничивает образование кристаллов.

### 3. Растворимость

Полидиметилсилоксаны проявляют растворимость, свойственную неполярным жидкостям. Некоторые обычные растворители и нерастворяющие соединения перечислены в табл. 32. Растворимость изменяется отчасти

Таблица 32  
Растворимость полидиметилсилоксанов в различных растворителях

Смешивающиеся	Частично растворяющие	Нерастворяющие
Бензол	Ацетон	Вода
Толуол	Диоксан	Метанол
Диэтиловый эфир	Этанол	Циклогексанол
Метилэтилкетон	Изопропанол	Этиленгликоль
Четыреххлористый углерод	Бутанол	Диметилфталат
Хлороформ		Целлозольв
Тетрахлорэтилен		Карбитол
Керосин		

с изменением длины цепи полимера, причем низшие полимеры более растворимы в данном растворителе, чем высшие. В присутствии небольших количеств воды в растворителе растворимость понижается. Замещение метильных групп у кремния большими алкильными или арильными группами повышает растворимость полисилоксана в неполярных растворителях; присутствие полярных групп, таких, как трифторпропильная или цианэтильная, понижает растворимость в неполярных растворителях.

От растворимости полисилоксанов сильно зависит степень набухания силиконовых эластомеров, приготовленных из полисилоксанов. Во многих случаях практическое применение эластомера обуславливается незначительным его набуханием в обычных жидкостях. Набухание эластомера представляет сложное явление, зависящее от многих факторов: от взаимодействия растворитель — полимер, частоты поперечных связей, типа и количества используемого наполнителя, температуры, времени контакта и др. Первый из этих факторов — наиболее важный.

Связь между структурой полимера и растворителем может быть выражена количественно через энергию когезии и параметры растворимости. Плотность энергии когезии (ПЭК) измеряется силой сцепления в единице объема жидкости; она определяется как молярная энергия испарения, деленная на молярный объем. Параметр растворимости  $\delta$  определяется как корень квадратный из плотности энергии когезии [уравнение (127)]. В табл. 33 приведены параметры растворимости для нескольких групп растворителей.

Таблица 33

Параметры растворимости для различных растворителей <sup>а</sup>

Растворитель	$\delta$
Линейные полидиметилсилоксаны <sup>б</sup>	4,97—5,90
Фторуглероды <sup>в</sup>	5,5—8,2
Алифатические углеводороды	6,7—7,6
Ароматические углеводороды	8,5—9,5
Простые эфиры	7,4—9,9
Хлорированные углеводороды	8,2—10,0
Кетоны	7,8—11,0
Сложные эфиры	7,8—14,7
Спирты	8,9—16,5
Вода	24,2

<sup>а</sup> Работы [90, 437].

<sup>б</sup> От 2 до 11 атомов кремния.

<sup>в</sup> Алифатические и ароматические.

Параметр растворимости для полимера нельзя вычислить из уравнения (127):

$$\delta = \sqrt{\text{ПЭК}} = \sqrt{E_{\text{исп}}/V}, \quad (127)$$

но его можно определить экспериментально по степени набухания, проявляемой эластомером сетчатой структуры в растворителях с различной плотностью энергии когезии. Строят график зависимости степени набухания от параметра растворимости, который представляет собой гауссовскую кривую распределения, причем максимум на этой кривой отвечает параметру растворимости полимера.

В табл. 34 представлены плотности энергии когезии, параметры растворимости и температуры фазового перехода второго рода для нескольких эластомеров. Несовпадение квадрата известных параметров растворимости и найденных плотностей энергии когезии отражает частичную зависимость

Таблица 34

**Плотность энергии когезии, параметры растворимости и температуры стеклования для эластомеров**

Эластомер	Плотность энергии когезии, кал/см <sup>3</sup> <sup>а</sup>	$\delta_p$ <sup>б</sup>	$T_g$ , °C <sup>в</sup>
Политетрафторэтилен	—	6,2	> +20
Полидиметилсилоксан	54	7,3	—123
Полиизобутилен	60	7,8	—70
Полиэтилен	62	7,9	~ —85
Натуральный каучук	64	8,1	—72
Бутадиенстирольный каучук <sup>г</sup>	65,5	8,1	—
Полистирол	80	8,6	+100
Буна <sup>д</sup>	88	8,9	—
Поливинилхлорид	90	9,5	+82

<sup>а</sup> Работа [468].

<sup>б</sup> Параметр растворимости полимера [437, стр. 66].

<sup>в</sup> Работы [437, 486].

<sup>г</sup> 75% бутадиена — 25% стирола.

<sup>д</sup> 75% бутадиена — 25% акрилонитрила.

этих значений от переменных, указанных ранее (т. е. наполнителя, плотности сетки и т. д.). Измерение внутреннего давления диметил- и фенилметилсилоксановых полимеров наводит на мысль, что в уравнении ПЭК =  $\delta^2$  недооценивается межмолекулярная когезия цепей [6]. Очень низкие значения для параметра растворимости и плотности энергии когезии полидиметилсилоксанов соответствуют небольшим межмолекулярным силам и низкой растворимости этих полимеров в неполярных растворителях [468]. Только тефлон обладает еще более низким параметром растворимости. Данные табл. 34 показывают, что полимеры с низкими параметрами растворимости обычно имеют низкие температуры перехода второго рода; особое поведение тефлона объясняется, по-видимому, затрудненным вращением вокруг связи углерод — углерод. Зависимость температуры стеклования от параметра растворимости, длины цепи и жесткости и свобода вращения обсуждались ранее [437] (см. гл. 1).

Таким образом, можно ожидать, что у полимеров, содержащих полярные группы, например  $(F_3CCH_2CH_2CH_2SiO)_x$  и  $(NCCH_2CH_2CH_2SiO)_x$ , больше параметры растворимости, выше плотности энергии когезии, больше межмолекулярное взаимодействие и жесткость, более ограниченное вращение вокруг силоксановой связи и выше температура фазового перехода второго рода по сравнению с полимерами типа  $[(CH_3)_2SiO]_x$ .

В табл. 35 даны приближенные величины растворимости некоторых газов в полидиметилсилоксанах при 25° по сравнению с водой. Азот и воздух растворяются в силиконовых полимерах в 10 раз легче, чем в воде, тогда как двуокись углерода имеет одинаковую растворимость в обоих случаях.

Таблица 35

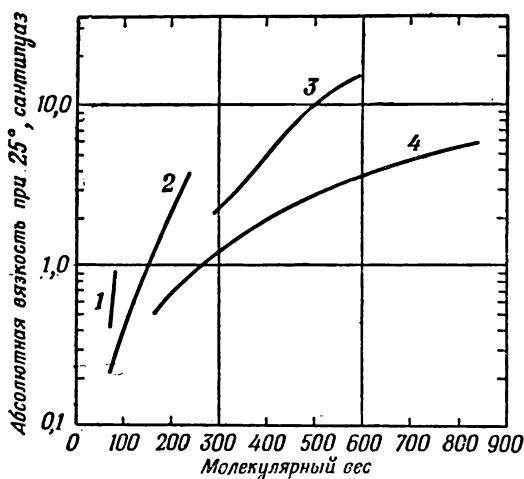
Растворимость газов в воде и полидиметилсилоксанах

Газ	Растворимость при 25°, мл газа/мл жидкости	
	в воде <sup>а</sup>	в силиксане <sup>б</sup>
Азот	0,0143	0,163—0,172
Двуокись углерода	0,759	1,00
Воздух	0,0171	0,168—0,190

<sup>а</sup> Работа [194].<sup>б</sup> Работа [272].

## 4. Реологические свойства

Некоторые из наиболее важных и полезных свойств полисилоксанов связаны с их реологическими свойствами. Их низкие вязкости, небольшие температурные коэффициенты вязкости, высокая сжимаемость и высокое сопротивление напряжению сдвига уникальны для полимеров подобных молекулярных весов. Причины, обуславливающие эти свойства, обсуждались ранее; к ним относятся слабое межмолекулярное взаимодействие, структура типа свернутой спирали и свобода вращения связей [468].



Р и с. 51. Зависимость между вязкостью и молекулярным весом для полидиметилсилоксанов и углеводородов.

1 — циклические алканы; 2 — нормальные алканы; 3 — циклические полидиметилсилоксаны  $D_n$ ; 4 — линейные полидиметилсилоксаны  $MD_nM$ .

Низшие члены циклических и линейных полидиметилсилоксанов обладают вязкостью, значительно более низкой, чем вязкость углеводородов сравнимого молекулярного веса [201, 202]. Это показано на рис. 51. Вязкость низших диметилсилоксановых полимеров связана со степенью полимеризации, что выражается следующими уравнениями [479]:

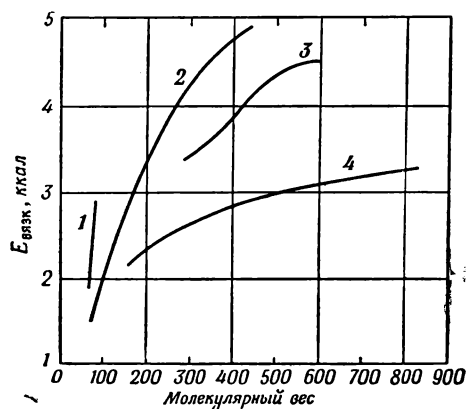
для циклических  $D_n$ , где  $n = 4 \div 8$  и температура выражена в °K,

$$\log \eta_c = -2,13 + \frac{214}{T} - \left[ 0,04 - \frac{866}{T} \right] \log n;$$

для линейных  $MD_{n-2}M$ , где  $n = 2 \div 11$ ,

$$\log \eta_l = -2,04 + \frac{380}{T} + \left[ 0,37 + \frac{326}{T} \right] \log n.$$

Эти уравнения эмпирические и не могут быть обоснованно экстраполированы за указанные пределы  $n$ .



Р и с. 52. Зависимость между энергией активации вязкого течения  $E_{\text{вязк}}$  и молекулярным весом для полидиметилсилоксанов и углеводов.

1 — циклические алканы; 2 — нормальные алканы; 3 — циклические полидиметилсилоксаны  $D_n$ ; 4 — линейные полидиметилсилоксаны  $MD_nM$ .

Для высших полимеров из линейных полидиметилсилоксанов установлено следующее соотношение между объемной вязкостью и средним молекулярным весом [30]:

$$\log \eta_{25^\circ} = 1,00 + 0,0123 \sqrt{M}.$$

Это выражение применимо к полимерам с молекулярными весами выше 2500 и согласуется с уравнением Флори, связывающим вязкость расплава и молекулярный вес в степени  $1/2$ , что справедливо для многих полимерных систем.

Энергии активации вязкого течения полисилоксанов тщательно изучались в работах [201—203]. Для линейных и циклических диметилсилоксановых полимеров найдено, что значения  $E_{\text{вязк}}$  увеличиваются с повышением молекулярного веса, как показано на рис. 52. Кроме того, очевидно, что эти величины значительно ниже величин  $E_{\text{вязк}}$  для углеводов соответствующих молекулярных весов, представленных для сравнения на этом же рисунке. Низкие энергии активации вязкого течения, наблюдаемые в полисилоксанах, объясняются присутствием атомов кислорода в скелете полимера [402]; это становится очевидным при сравнении значений  $E_{\text{вязк}}$  для соответствующих полисилоксанов и полисилметиленов (см. табл. 36). Значения энергии активации вязкого течения полисилоксанов можно также изменить, меняя заместители у атомов кремния.  $E_{\text{вязк}}$  как мера межмолекулярных сил в полимере повышается при замещении метильной группы у атома кремния

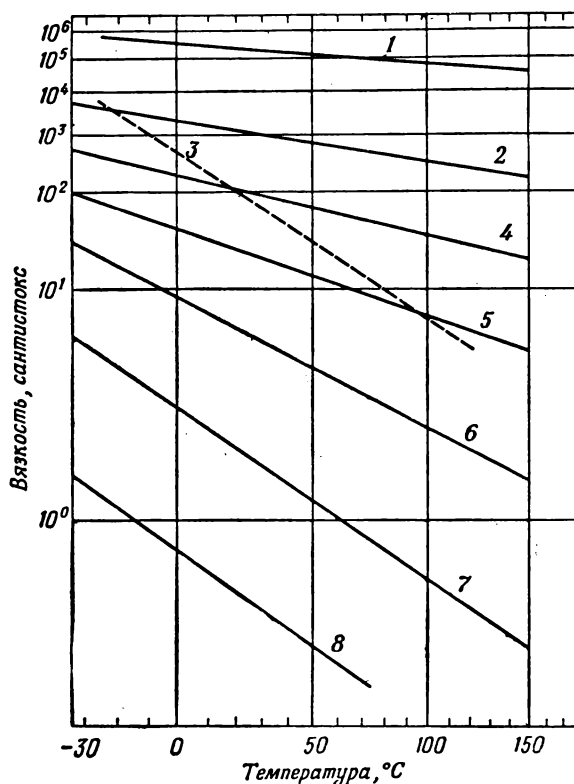
Таблица 36

Энергии активации вязкого течения для  $CH_3[(CH_3)_2SiX]_nSi(CH_3)_3^a$

n	$E_{\text{вязк}}, \text{ ккал}$	
	X = $-CH_2-$	X = $-O-$
1	2,32	2,17
2	3,13	2,45
3	3,83	2,67
4	4,42	2,78

<sup>a</sup> Работа [402].

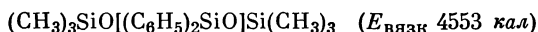
почти любой другой группой вследствие ряда причин: 1) стерического или объемного эффекта большей группы; 2) дипольного притяжения и взаимодействия полярных заместителей; 3) влияния замещающего атома



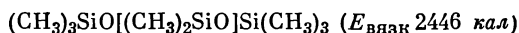
Р и с. 53. Зависимость между вязкостью и температурой для полидиметилсилоксанов, основанных на жидкостях «Дау Корнинг 200».

1 — жидкость, 200 000 сст; 2 — жидкость, 1000 сст; 3 — нефтепродукт SAE 10; 4 — жидкость, 100 сст; 5 — жидкость, 20 сст; 6 — жидкость, 5 сст; 7 — MD<sub>2</sub>M; 8 — ММ.

металла на свободу вращения метильных групп [389]. Влияние больших групп на повышение  $E_{\text{вязк}}$  становится очевидным при сравнении



и



[203]. Влияние дипольных и стерических факторов на повышение  $E_{\text{вязк}}$  было установлено, например, в полидиметилсилоксанах с концевыми этокси-группами [30], карбалкоксиалкильными [399, 407], хлорфенильными [93], салицилоксиметильными [286], винилэтоксисилокси-группами [9], тиоцианметильными [117] и хлорметильными группами [409]. Очень важны положение и концентрация полярных групп при определении их влияния на  $E_{\text{вязк}}$ . Например,  $E_{\text{вязк}}$  для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{ClO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  больше, чем для  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , тогда как  $E_{\text{вязк}}$  для  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{ClO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  еще выше [409]. Установлено, что в соединениях типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{RSiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $E_{\text{вязк}}$  изменяется с изменением радикала (R) в следующем порядке [389]:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 > \text{ClCH}_2 > \text{CH}_3$ . Установлено, что в ряду углерод — кремний — германий — олово влияния

дипольного и стерического взаимодействий и свободы вращения вокруг металла противодействуют друг другу и таким образом ограничивают наблюдаемые изменения энергии активации.

Энергии активации вязкого течения влияют на температурные коэффициенты вязкости, которые обычно используют для характеристики высших жидких полимеров и смазок. Температурный коэффициент вязкости (ТКВ), определяемый по уравнению

$$\text{ТКВ} = 1 - \frac{\text{Вязкость при } 99^\circ}{\text{Вязкость при } 38^\circ},$$

часто используют для практических сравнений. Полидиметилсилоксаны выделяются среди жидких полимеров тем, что значения их температурного коэффициента вязкости чрезвычайно малы [346, 347]. Это показано на рис. 53, иллюстрирующем изменение вязкости с температурой для диметилсилоксановых полимеров с различными вязкостями; для сравнения включена одна кривая для парафинового масла. Значения температурных коэффициентов для некоторых полисилоксановых жидкостей представлены в табл. 37. Как видно из данных в первой колонке, температурный коэффициент вязкости для диметилсилоксановых полимеров повышается с увеличением молекулярного веса от 0,31 для димера до максимального значения — около 0,62 — для высших полимеров, асимптотически приближаясь к этому пределу при вязкости приблизительно 1000 сантистокс [434].

Таблица 37

Зависимость температурного коэффициента вязкости полисилоксанов от заместителей <sup>а</sup>

Заместитель	Вязкость <sup>б</sup>	Температурный коэффициент вязкости <sup>в</sup>	Заместитель	Вязкость <sup>б</sup>	Температурный коэффициент вязкости <sup>в</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ММ)	0,65	0,31	10% C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	42	0,61
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MD <sub>3</sub> М)	2,0	0,48	50% C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	115	0,78
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	0,57	100% C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	482	0,88
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	0,60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1300	0,71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	0,62	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	800	0,90
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 000	0,61	CH <sub>3</sub> N	~25	0,50
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100 000	0,61	n-(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>3</sub>	55 г	0,84
Минеральное масло	110 г	0,91			

<sup>а</sup> Работы [43, 93, 126, 283, 434].

<sup>б</sup> Выражена в сантистоксах при 25°.

<sup>в</sup> Температурный коэффициент вязкости = (V<sub>38°</sub> - V<sub>99°</sub>)/V<sub>38°</sub>.

<sup>г</sup> Выражено в сантистоксах при 38°.

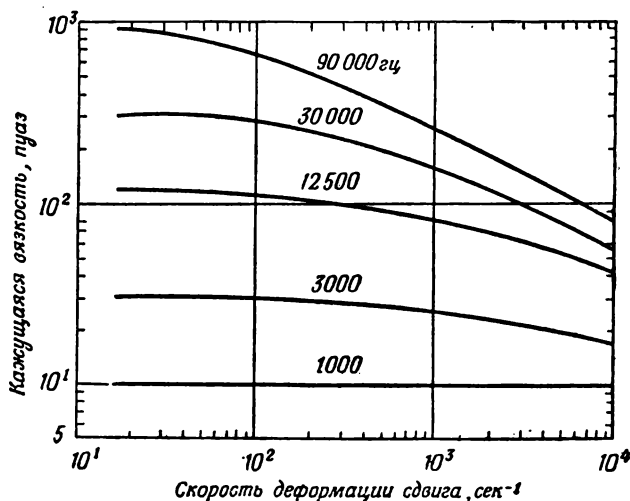
Большой коэффициент вязкости для минерального масла указывает на большую чувствительность вязкости масла к изменению температуры по сравнению с полидиметилсилоксанами.

Как показано в правой колонке табл. 37, температурный коэффициент полидиметилсилоксанов становится меньше при замене метильных групп водородом и больше — при замещении их более объемистыми группами. В табл. 36 показано изменение  $E_{\text{вязк}}$  с удлинением цепи. Температурный коэффициент вязкости полисилоксанов, содержащих полярные группы,



например *n*-хлорфенильную (табл. 37) или другие, упоминаемые при обсуждении энергии активации вязкого течения, повышается.

Исследование вязкости полисилоксанов в растворе привлекает большее внимание, чем изучение вязкости самих полисилоксанов, особенно для определения молекулярных весов. Измерения вязкости растворов возможны



Р и с. 54. Зависимость деформации сдвига от вязкости для полидиметилсилоксанов.

для полимеров с очень большим молекулярным весом, настолько большим, что их растворы могут проявлять неизмеримую скорость течения. Среднечисловой молекулярный вес полидиметилсилоксана можно определить, измеряя характеристическую вязкость толуольного раствора полимера по уравнению [30]

$$[\eta] = 2,00 \cdot 10^{-4} M_n^{0,66}.$$

Для диметилсилоксановых полимеров предлагается также несколько других уравнений в общей форме, различающихся константами:

$$[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M_n^{0,65}, \quad [59]$$

$$[\eta] = 3,0 \cdot 10^{-4} M_w^{0,62}, \quad [392]$$

$$[\eta] = 8,0 \cdot 10^{-4} M_n^{0,5}. \quad [157]$$

Первые два уравнения даются для толуольных растворов, последнее было предложено для полимерных фракций в растворителе  $\theta$  — бутаноне-2.

Ниже приводятся характеристические вязкости полидиметилсилоксанов:

$$\text{в хлорбензоле [392] } [\eta] = 3,0 \cdot 10^{-4} M_w^{0,62},$$

$$\text{в толуоле [227] } [\eta] = 3,66 \cdot 10^{-5} M^{0,78}.$$

Были сделаны попытки определить молекулярные веса смол [342, 343] и жидкостей с сетчатой структурой [241] как функции их характеристических вязкостей.

Вязкости полисилоксанов значительно повышаются с увеличением давления [83]. Это будет обсуждаться ниже в связи со сжимаемостью полисилоксанов (раздел III, Б, 6).

По сравнению с другими полимерами полидиметилсилоксаны обладают достаточным сопротивлением деформации сдвига. Для полисилоксанов характерно переменное понижение вязкости со сдвигом; многие другие жидко-

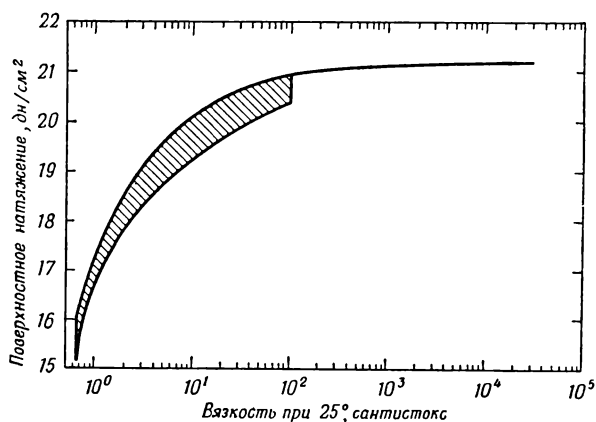
сти показывают постоянное понижение вязкости при пропускании через небольшие отверстия под давлением. На рис. 54 показано изменение кинематической вязкости со сдвигом для полидиметилсилоксанов различного молекулярного веса. Очевидно, что зависимость вязкости от сдвига становится значительнее с увеличением длины молекулы. Полимеры с вязкостью меньше 1000 *сантипуаз* подчиняются закону вязкости Ньютона, полимеры с вязкостью больше 1000 *сантипуаз* проявляют псевдопластическое течение, т. е. для этих полимеров зависимость логарифма кинематической вязкости от скорости сдвига нелинейна. Зависимость вязкости от сдвига для высших полисилоксанов приписывается понижению вязкости, вызванному выпрямлением макромолекул под влиянием сдвига с большими скоростями. Низкие скорости сдвига сравнительно неэффективны в распутывании молекул и их выпрямлении [127, 229]. Сопротивление сдвигу, проявляемое полимерами с низкой вязкостью (ниже 1000 *сантипуаз*), также подтверждается на практике в гидравлических системах [152].

### 5. Поверхностные свойства

Поверхностные свойства полисилоксанов проявляются в их нерастворимости в воде, в сильном водоотталкивании и низких величинах поверхностного натяжения, что дает возможность использовать их как водоотталкивающие покрытия на тканях, стекле и коже [311], а также в качестве средств, облегчающих разъем прессформ, и пеногасителей. Для полидиметилсилоксановых покрытий на стекле характерны краевые углы от 90 до 110° с жидкой водой, тогда как краевые углы для парафина (который обычно считается очень гидрофобным веществом) равны 105—111° [158, 200, 418]. Силиконовые пленки на стеклянных поверхностях более стабильны после непродолжительного нагревания, по-видимому, благодаря удалению из стекла адсорбированной воды, что приводит к ориентации полимерной цепи таким образом, что атомы кислорода располагаются на поверхности стекла, а метильные группы ориентируются наружу. Подобная ориентация наблюдается и на воде, причем нерастворимые тонкие пленки полидиметилсилоксанов атомами кремния и кислорода расположены на поверхности раздела с водой, а метильными группами — на поверхности раздела с воздухом. Полимеры с полярными концевыми группами, например с гидроксильными, принимают окончательную конфигурацию в результате действия двух противоположных сил, а именно: 1) притяжения диполя ОН водой и стремления ориентироваться перпендикулярно поверхности и 2) притяжения атомов кремния и кислорода водой [299]. Увеличение длины алкильной цепи, присоединенной к кремнию, отчасти повышает водоотталкивание (в то время как термическая стабильность понижается) и понижает коэффициент трения. Важно отметить, что полисилоксановые пленки являются водоотталкивающими по отношению к жидкой воде, но не к водяному пару. Таким образом, ткани и кожа, пропитанные силиконами, предохраняют от проникновения жидкой воды, но обеспечивают нормальное дыхание или прохождение воздуха и водяного пара. По тем же причинам силиконовые пленки сами не защищают металлические поверхности от ржавления и коррозии.

Необычно низкие величины поверхностного натяжения полидиметилсилоксанов определяют их высокую поверхностную активность. Значения поверхностного натяжения для циклов  $D_{3-7}$  лежат между 17,3 и 18,3 *дин/см* при 25° и немного повышаются с увеличением размера цикла [201]. Поверхностное натяжение линейных полимеров изменяется от 15 *дин/см* для гексаметилдисилоксана до 21—22 *дин/см* для жидкости с вязкостью  $10^5$  *сантипуаз* (рис. 55) [158, 202, 432, 434]. Некоторый разброс величин поверхностного натяжения для органополисилоксанов (рис. 55, заштрихованная поверх-

ность), вероятно, можно объяснить чрезвычайной чувствительностью поверхностного натяжения к силанольным концевым группам и следам загрязнений. Поверхностное натяжение полисилоксанов гораздо ниже поверхностного натяжения воды (72,8), бензола (28,9), толуола (28,5) и ксилолов (28,4—30,1). Только несколько низших алканов, аминов и спиртов имеют



Р и с. 55. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от вязкости для линейных полидиметилсилоксанов при 25°.

столь же низкие значения поверхностного натяжения [194]. Фенильные и этильные заместители несколько повышают поверхностное натяжение [158, 349]; концевые блокирующие этоксигруппы изменяют поверхностное натяжение очень мало [154]. Как и следовало ожидать, поверхностное натяжение полисилоксанов понижается с повышением температуры, и для полидиметил- и полидиэтилсилоксанов  $dy/dt$  равно  $-0,07$  дин/см·град, а для полиметилфенилсилоксанов составляет от  $-0,08$  до  $-0,12$  дин/см·град [158]. Полимеры с низким поверхностным натяжением, такие, как полидиметилсилоксаны, стремятся «расползтись» по металлическим поверхностям, тогда как у полиметилфенилсилоксанов эта тенденция выражена менее резко [349].

## 6. Сжимаемость

Многие органополисилоксаны характеризуются очень высокой величиной сжимаемости в жидком состоянии. Это особенно характерно для силоксанов, содержащих водород или метильные группы у атомов кремния. Кроме типа замещающей группы, длина цепи молекулы также играет важную роль в этом свойстве. Сравнение сжимаемости различных жидкостей можно провести по данным, представленным в табл. 38 [83]. Как и для других полимер-гомологических рядов, сжимаемость полидиметилсилоксанов понижается с повышением молекулярного веса — от 10,04% для гексаметилдисилоксана — и приближается асимптотически к 7,3% для очень вязких жидкостей. Для сравнения в табл. 38 приведена величина сжимаемости гептана (низшего парафинового углеводорода), которая равна только 8,35%, несмотря на то что его молекулярный вес ниже молекулярного веса гексаметилдисилоксана; значение от 4,45 до 4,85%, взятое из нескольких источников, представляет вероятную асимптоту для высших парафинов. Ароматические углеводороды обладают довольно низкой сжимаемостью, несмотря на низкие молекулярные веса некоторых из них. Исключение может быть отмечено среди фторуглеродов, для которых характерен низкий

предел сжимаемости (около 4,9%) для их масел, однако получено исключительно высокое значение (10,7%) для «легких» членов, иным путем не охарактеризованных.

Таблица 38

Сжимаемость некоторых жидкостей при 1000 кг/см<sup>2</sup>

Полидиметилсилоксаны	Сжимае- мость, об. %	Органическое соединение	Сжимае- мость, об. %
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	10,04	Гептан	8,35
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	9,21	Октан	7,51
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8,64	Декал	6,83
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8,62	Додекан	6,09
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8,00	Парафиновое масло	4,45—4,85
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	7,80	м-Ксилол	6,02
Жидкость с вязкостью 100 сст	7,34	Хлорбензол	5,43
Жидкость с вязкостью 350 сст	7,42	Хлороформ	6,82
Жидкость с вязкостью 1000 сст	7,36	Амиловый эфир	6,81
Жидкость с вязкостью 12 500 сст	7,29	Этилацетат	7,39
		Фторуглеродное масло	4,93

Сжимаемость полисилоксанов в значительной степени зависит от природы боковых групп, что проиллюстрировано данными табл. 39 [137]. Если в метилсодержащих полимерах одна метильная группа у каждого атома кремния замещается атомом водорода, то происходит изменение объема, который при 1400 кг/см<sup>2</sup> повышается с 11,9% для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  до 12,5%

Таблица 39

Сжимаемость силоксанов при 1400 кг/см<sup>2</sup>

Жидкий полисилоксан	Сжимае- мость, об. %	Дисилоксаны	Сжимае- мость, об. %
$[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n$	9,32	$[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_2\text{O}$	12,5
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	9,05	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	11,9
$(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{SiO})_n$	7,50		
$(\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{SiO})_n$	6,80		
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_n$	5,45		

для  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  и от 9,0% для диметилсилоксанового полимера  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  до 9,3% для монометилсилоксанового полимера  $(\text{CH}_3\text{HSiO})_n$ . С другой стороны, если метильные группы замещаются большими алкильными группами, сжимаемость постепенно понижается с увеличением размера заместителя.

Для диметилсилоксановых полимеров проявляется неожиданно сильная зависимость вязкости от давления [83]. При давлении 5000 кг/см<sup>2</sup> их вязкость больше в 100—1000 раз по сравнению с нормальным значением их вязкости, в то время как у многих органических соединений, в том числе у изопентана, вязкость повышается только в 10—20 раз при том же давлении. Наоборот, полидиметилсилоксаны от тримера до жидкости с вязкостью 12 500 сантистокс остаются жидкостями при давлениях вплоть до 40 000 кг/см<sup>2</sup> — далеко за пределами давления, при котором жидкие парафины обычно затвердевают.

Поведение полидиметилсилоксанов при высоких давлениях приводит ко все возрастающему использованию их в гидравлических рессорах, как впервые об этом сообщалось в 1947 г. [21].

### 7. Распространение звука

Скорость звука в полидиметилсилоксанах возрастает с повышением длины цепи от 873,2 м/сек при 30° для гексаметилдисилоксана до 987,3 м/сек для жидкости с вязкостью 1000 сантистокс [473]. Эти значения несколько ниже скорости звука в большинстве органических жидкостей. Фенильные заместители у кремния повышают скорость звука в полимерах от ~1054 до 1236 м/сек — величины, характерной для органических жидкостей; при повышении температуры скорости звука в полимерах понижается, причем температурный коэффициент распространения звука изменяется от —3,8 м/сек·град для гексаметилдисилоксана до —2,6 м/сек·град для жидкостей с вязкостью 200—1000 сантистокс.

Молярная скорость звука — аддитивное свойство; Вейсслер [473] вычислил инкременты связи для связей Si — O (61,5) и Si — C (35,4) в ММ при помощи MD<sub>3</sub>M, считая 95,2 значением для связи C — H. Уравнение (128), которое связывает молекулярный вес  $M$  полидиметилсилоксанов с их плотностью  $d$ , показателем преломления  $n$  и скоростью звука в них  $v$ , позволяет оценивать молекулярный вес до 15 000 [473, 474]. Скорость звука можно также связать с теплопроводностью, теплоемкостью и молярным объемом [72]; это свойство наряду с рефракцией, вязкостью и параволем можно использовать для характеристики полимеров [471].

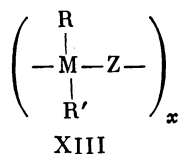
$$M = \frac{48,10d}{v^{1/3} - 40,885[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]} \quad (128)$$

### В. Применение силиконовых полимеров

Применение полисилоксанов обусловлено их ценными химическими и физическими свойствами [272, 283, 348]. В табл. 40 указаны наиболее важные применения силиконов и свойства последних, делающие возможным их использование. Кроме того, силиконы имеют большое будущее в различных областях медицины, в частности в хирургии [89, 273, 363].

## IV. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛИКОНЫ

Силиконы можно рассматривать как один из возможных классов полимеров, имеющих структуру типа XIII, где M — Si, Z — O. R и R' — алкиль-



ные или арильные группы; полимеры той же общей формулы, отклоняющиеся в некотором отношении от состава силиконов, но еще содержащие достаточное количество кремния, чтобы оно ощутимо влияло на свойства, можно назвать модифицированными силиконами. Модифицированные силиконы можно получать изменением боковых групп или любого элемента в основной цепи. Так, парные группы R и (или) R' могут быть функциональными группами, такими, как H, винил, оксипропил, цианэтил и др., или нефункциональными группами, такими, как трифторпропил.

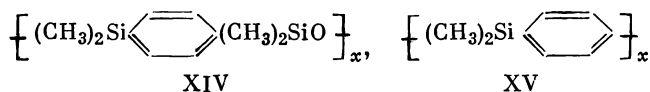
Таблица 40

Применение полисилоксанов в соответствии с их свойствами

Применение	Термостойкость	Морозостойкость	Устойчивость к воздействию O <sub>2</sub> и O <sub>3</sub>	Химическая устойчивость к гидролизу	Начальная растворимость	Устойчивость к растворителям		Водоотталкивание	Гибкость	Реологическая стабильность	Диэлектрические свойства	Поверхностные свойства	Температурный коэффициент вязкости
						неполярным	полярным						
Смолы													
для электроизоляции	×	×	×	×	×		×	×	×		×		
для покрытий по металлу	×	×	×	×	×		×	×	×				
для слоистых пластиков	×	×	×	×	×		×	×			×		
для формовочных материалов	×	×	×	×		×	×				×		
для покрытия хлебных форм	×			×	×				×			×	
Каучуки													
обычный	×	×	×	×			×	×	×		×		
ненабухающий	×	×	×	×		×		×	×		×		
Жидкости													
диэлектрики	×	×	×	×						×	×		×
смазывающие	×	×	×	×						×		×	×
гидравлические	×	×		×						×			×
увлажняющие		×								×			×
Жиры	×	×	×	×							×		
текстильные покрытия				×	×	×	×	×	×			×	
средства, облегчающие разъем прессформ	×		×	×	×							×	
пеногасители				×								×	

Структуры могут представлять собой привитые полимеры, в которых боковые группы сами могут быть полимерными единицами. Основная цепь может состоять из повторяющихся звеньев, в которых некоторые из М являются Si, а остальные — металлами, например Al, Zn или Ge. Единицы Z могут быть O, CH<sub>2</sub>, NH, —NHNH—, арилен-, алкилен-группами или двузамещенными атомами кремния или любой комбинацией таких единиц. Очевидно, что теоретически возможно чрезвычайно большое количество различных полимеров. Можно ожидать соответствующего улучшения свойств в результате сочетания свойств структурных компонентов. Например, полимер, состоящий из полиакрилонитрильных звеньев, привитых к полидиметилсилоксану, как и следовало ожидать, стоек к действию растворителей в большей степени, чем чистый силикон (но меньше, чем чистый полинитрил); он также более термостабилен по сравнению с чистым полиакрилонитрилом (но меньше, чем чистый полисилоксан). Аналогично политетраметилсифениленсилоксан (XIV) будет обладать большей кристалличностью, чем



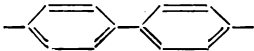
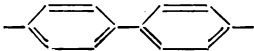
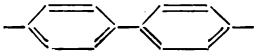
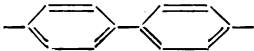
полидиметилсилоксан, но меньшей, чем полидиметилсилфенилен (XV).



Структура и номенклатура модифицированных силиконовых полимеров зависят от природы М и Z (структура XIII). Общие названия для нескольких силиконовых полимеров, модифицированных окислом металла,

Таблица 41

Виды модифицированных силиконов

М	З	Формула полимера	Название полимера
Si	O	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	Полидиметилсилоксан <sup>а</sup>
Si	CH <sub>2</sub>	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x$	Полидиметилсилкарбан
Si	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_x$	Полидиметилсилметилен
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилтрикарбан
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилпропилен
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилфенан
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилфенилен
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилбифенан
Si		$\left[ (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Полидиметилсилбифенилен
Si	NH	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_x$	Полидиметилсилазан
Si	NHNNH	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNHNH}]_x$	Полидиметилсилдiazан
Si	—	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_x$	Полидиметилсилан
Si	S	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_x$	Полидиметилсилтиан
Al	O	$(\text{CH}_3\text{AlO})_x$	Полиметилалюмоксан
Ge	O	$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_x$	Полидиметилгерманоксан
Sn	O	$[(\text{CH}_3)_2\text{SnO}]_x$	Полидиметилстанноксан

<sup>а</sup> Название «полидиметилсилоксан» было предложено в правилах полимерной номенклатуры ИЮПАК [199], однако эти правила применяются редко.

представлены в табл. 41. Предполагается высокий молекулярный вес (т. е.  $x$  велико), так что наличие концевых групп в формуле игнорируется. Модифицированные силиконовые сополимеры часто называют, комбинируя

названия отдельных звеньев, описанных выше. Например:

$-(\text{SiCH}_2\text{SiO}-)_x$	Полисилметиленилсилоксан
$-(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}-)_x$	Полисилэтиленсиллоксан
$-(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}-)_x$	Поли- <i>p</i> -силфениленсиллоксан
$-(\text{SiOAlO}-)_x$	Полисилоксаналюмоксан
$-(\text{SiOPbO}-)_x$	Полисилоксанплюмбоксан

Многие подобные сополимеры становятся настолько сложными, что проще написать их структуры, чем пытаться их назвать.

Очевидно, возможное количество и разнообразие модифицированных силиконов практически безграничны [171]. Но также очевидно, что в результате всех таких модификаций не всегда получаются полезные материалы. В следующих главах будут кратко охарактеризованы только наиболее важные и характерные модифицированные силиконы.

### А. Изменение боковых групп

Силиконы, в которых менялись боковые группы R и R' (структура XIII), до сих пор имели более широкое применение, чем силиконы, модифицированные в основной цепи. Наиболее обычной является замена органофункциональных групп, нереакционноспособных боковых групп и привитых полимерных звеньев.

#### 1. Изменение типа углеводородных групп

В рассматриваемых до сих пор полисилоксанах заместителями были в основном метильные и фенильные группы. Однако метильную и фенильную группы можно заместить почти любой алифатической группой, лучше всего присоединяя к олефину соответствующее  $\equiv \text{SiH}$ -соединение. Использование высших алкильных силиконов ограничено их недостаточной термической стабильностью и устойчивостью к окислению, а также влиянием увеличения отношения C/Si, вследствие чего их свойства становятся менее характерными для полисилоксановых цепей и больше напоминают свойства углеводородов (например, зависимость «вязкость — температура», сжимаемость и др.). Тем не менее они вполне пригодны для ряда специальных применений, где вопрос стабильности не играет роли. Так, например, жидкие полимеры на основе полиэтилметилсилоксанов используют в качестве загустителей и для улучшения коэффициента вязкости некоторых гидравлических жидкостей, приготовленных из кремневых эфиров; хотя кривые зависимости «вязкости» от температуры полиэтилсилоксанов почти эквивалентны подобным кривым полидиметилсилоксанов, этилсодержащие полимеры более растворимы в жидкостях и в составах, в которые входят полимеры, поэтому они лучше совместимы с этими жидкостями в широком интервале температур [36, 42, 43, 164]. Высшие полимеры из ряда метилэтилсилоксанов являются каучуками, которые не кристаллизуются и температуры перехода второго рода для которых имеют самые низкие значения [332]. Таким образом, хотя этилсодержащие полимеры подвержены окислению при температурах около 200°, они могли бы быть очень полезны при использовании их в областях с холодным климатом. Полисилоксаны, содержащие высшие алкильные группы, обладают прекрасными водоотталкивающими свойствами. При обработке стекла силоксановым полимером, содержащим октадецильные группы, или октадецилтрихлорсиланом либо при нанесении на него гидролизатной пленки методом Лэнгмюра образуется поверхностный монослой, имеющий гидрофобную природу и очень низкий коэффициент тре-



ния [200]. Такие поверхностные пленки используют для защиты стеклянных изделий и волокон от самоистирания.

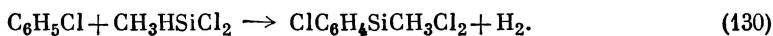
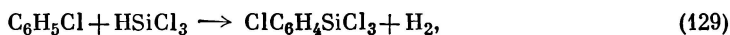
Подобное осаждение мономолекулярных пленок из виниловых, аллиловых или других ненасыщенных силиконовых соединений на стеклянных тканях применяется для обеспечения хорошей связи смол со стеклом в стеклопластиках [61—63, 421, 435, 491]. Это позволяет улучшить механические свойства материалов и сделать их менее поддающимися действию влаги.

Другое важное применение полимера с винильной замещающей группой у кремния обсуждалось в связи с эластомерами, где было показано, что только некоторые метилвинилсиликоновые звенья сополимеризуются, образуя высокополимерный каучук и заметно увеличивая эффективность процесса вулканизации в присутствии перекиси [139].

В литературе часто упоминается о силосканах с толил-, бензил-, кумил-, нафтил-, бифенилил-, трифенилил- и другими ароматическими группами вместо фенильных. Некоторые из этих групп, располагаясь у кремния, обладают такой же гидролитической и термической стабильностью, как и фенильная группа, но не проявляют никаких особых свойств, которые могли бы оправдать замещение ими фенильных групп в соединениях, предназначенных для обычных целей. Вообще объемистые группы образуют худшие полимерные структуры по двум причинам: 1) стерические препятствия способствуют образованию циклов и коротких цепей вместо длинных линейных молекул; 2) число силиконовых цепей на единицу объема эластомера или смолы становится меньше.

## 2. Силоксаны с галогенами в боковых группах

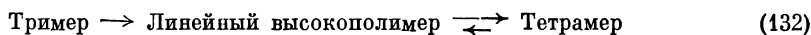
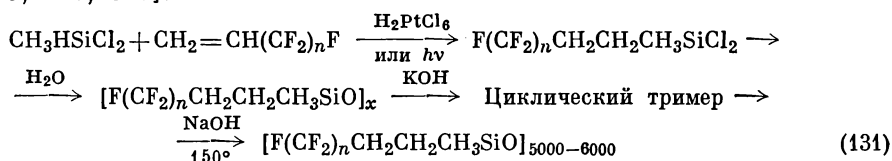
Галогенорганосилоксановые соединения — интересные соединения с ценными свойствами. Хлорфенилхлорсиланы можно получить по реакции хлорбензола с трихлорсиланом или с метилдихлорсиланом [31, 35]. В присутствии хлорида бора в качестве катализатора при относительно низких температурах в результате реакции образуются *м*- и *п*-изомеры с небольшим количеством хлора в ароматических кольцах [уравнения (129) и (130)].



Для получения хлорфенильных, дихлорфенильных и полихлорфенильных соединений можно хлорировать непосредственно фенилтрихлорсилан [153, 195, 351]. В результате гидролиза и соконденсации образовавшихся соединений с другими органохлорсиланами образуются разнообразные жидкие сополимеры [155, 197, 480], используемые в специальных высокотемпературных смазках. Полимеры, содержащие хлорфенильные группы, являются лучшими смазками, используемыми под давлением, чем подобные полимеры, не содержащие хлора.

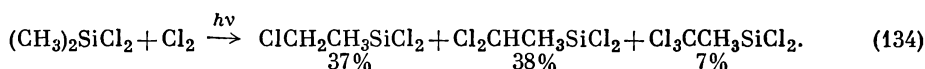
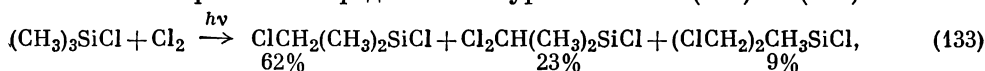
Среди галогенсодержащих производных наиболее новыми и, вероятно, важными полимерами являются фторалкилсиликоны. В частности, трифторпропилметилсиликоновые полимеры относятся к числу промышленно важных полимеров; это основной материал для специальных малонабухающих силиконовых каучуков. В их свойствах сочетается высокая инертность к неполярным растворителям с теплостойкостью, устойчивостью к гидролизу и эластичностью. Их можно получить прямым путем — взаимодействием гидрида кремния с соответствующими олефинами с последующим гидролизом и полимеризацией, как показано в уравнении (131), где *n* равно

1—3 [173, 226, 324].



Полимеризация циклического тримера происходит быстро и необратимо через линейный высший полимер, приводя к циклическому тетрамеру [уравнение (132)]. В равновесных условиях линейный полимер существует в количестве нескольких процентов. Поэтому полимеризацию проводят таким образом, чтобы реакцию можно было остановить, когда высокомолекулярный полимер присутствует в количестве 98—99%. Группы, содержащие больше фтора, чем трифторпропильная группа, существенно не изменяют такого свойства, как набухание. Низшие полимерные члены этого гомологического ряда представляют собой жидкости с хорошими диэлектрическими свойствами.

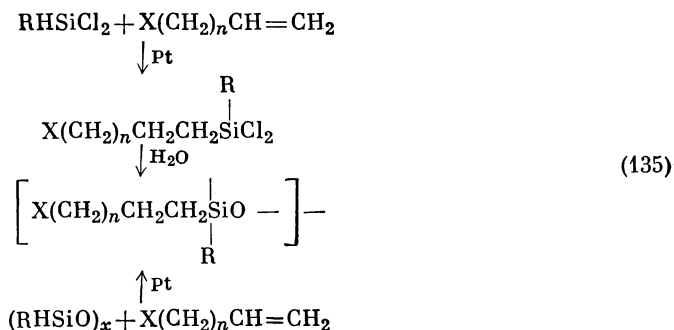
Хлоралкилсиликоновые соединения можно приготовить прямым хлорированием в условиях, когда образуются свободные радикалы [252, 411], или при использовании хлористого сульфурила [269, 398, 408]. Хлорирование метилхлорсиланов представлено уравнениями (133) и (134).



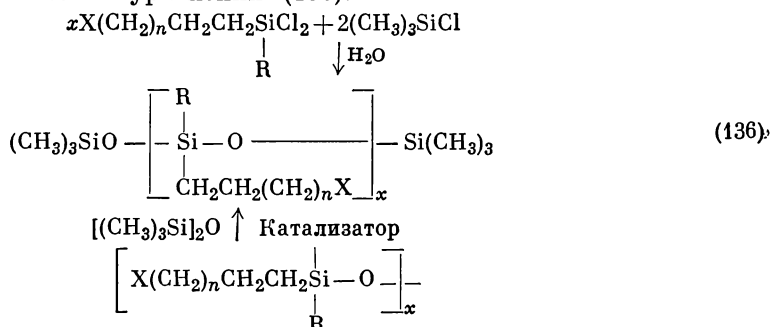
Наблюдается заметная тенденция к полному хлорированию метильной группы, более очевидная в  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , чем в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Полисилоксаны, полученные в результате гидролиза хлорметилхлорсиланов, сами имеют лишь ограниченное значение из-за их гидролитической и термической неустойчивости, но благодаря тому, что галогены реагируют согласно классической схеме, эти соединения являются основными промежуточными продуктами для получения других специальных силоксановых структур, которые рассматриваются в следующем разделе.

### 3. Органофункциональные соединения

Органофункциональные полисилоксаны легко получают путем обычного гидролиза с последующей полимеризацией оргонофункциональных промежуточных соединений, получаемых преимущественно при добавлении соответствующего ненасыщенного органического соединения к силоксану, содержащему по крайней мере один активный водород, как показано в уравнении (135):



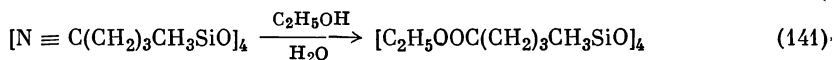
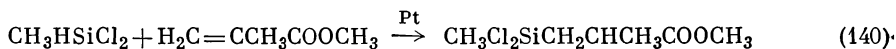
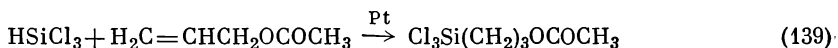
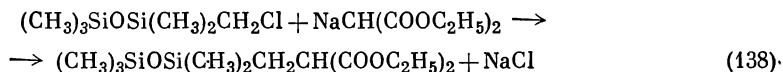
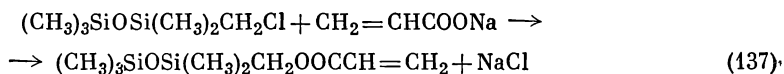
Группой X может быть OH, NH<sub>2</sub>, COOH, COOR', Cl, CF<sub>3</sub>, CN, CONH<sub>2</sub>, RCO, RCOO, CHO или любая другая функциональная группа. Способность группы к реакции с галогенсиланом в некоторых случаях может быть ограничена выбором метода для последней стадии реакции по уравнению (135). Соответствующий размер молекул может быть достигнут введением определенного вида концевых групп в реакции согидролиза или равновесной реакции, как показано в уравнении (136):



Необходимо проявлять осторожность в выборе катализатора для предотвращения нежелательных реакций определенных функциональных (X) групп. Сополимеры можно получать обычным путем по равновесной реакции в присутствии других циклических соединений или при согидролизе с другими хлорсиланами. Аналогичные реакции, начиная с трихлорсилана, приводят к органофункциональным промежуточным соединениям, которые используются в конечном счете для приготовления смол.

Важная роль модификации силиконов органофункциональными группами заслуживает специального обсуждения на примере нескольких важнейших образцов, что также иллюстрирует разнообразие возможных синтезов.

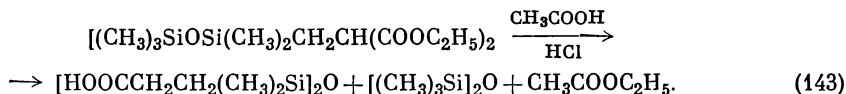
Силоксаны с эфирными функциональными группами можно получать из разнообразных соединений, которые образуются в свою очередь из хлоралкилсиликоновых соединений, по реакциям присоединения силанов и в результате алкоголиза цианалкилсиликоновых соединений, как показывают следующие уравнения:



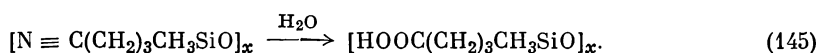
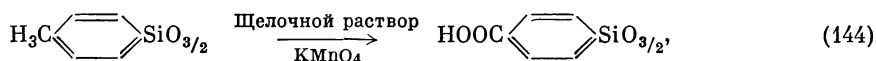
Первая реакция [уравнение (137)] иллюстрирует приготовление акрилосиметилсилоксана из хлорметилпентаметилдисилоксана [284, 285, 410]. В результате реакции натриймалонового эфира с тем же исходным веществом образуется диэфир [уравнение (138)] [401]. Реакция присоединения силана представлена уравнениями (139) и (140) и более полно обсуждалась в разделе II, А, 3. Последняя реакция, уравнение (141) [65], является примером типичного алкоголиза органонитрилов.

Силоксаны с функциональными карбоксильными группами можно получить путем омыления [уравнение (142)] или кислотным гидролизом соответ-

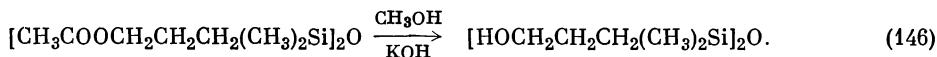
ствующих эфиров [уравнение (143)] [401].



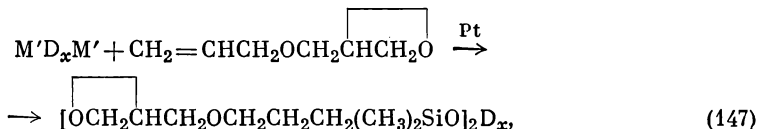
В последнем случае ожидаемое декарбоксилирование приводит к образованию одноосновной кислоты. В результате окисления толилсиликоновых соединений получают силосаны, содержащие карбоксильные группы [уравнение (144)] [44, 263, ср. 24], что происходит и при гидролизе цианалкилсилосанов [уравнение (145)] [64, 65].



Оксиалкилсилосаны получают гидролизом соответствующего эфира. Например, 1,3-бис-(оксипропил)тетраметилсилосан получают из 1,3-бис-(ацетоксипропил)тетраметилдисилоксана:



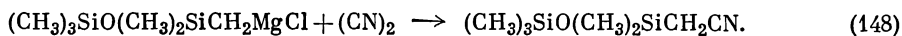
Силосаны с функциональными эпоксигруппами дают реакции, типичные для эпоксигрупп [260], и находят важное применение в производстве смол [328]. Их можно получить присоединением гидрида кремния к ненасыщенным эпоксисоединениям, таким, как аллил-2,3-эпоксипропиловый эфир [уравнение (147)] [328, 330] или винилциклогексеновый моноэпоксид.



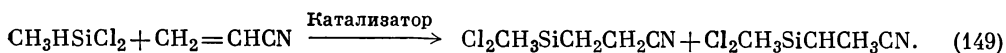
где  $M' = H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ .

Введение эпоксигруппы в  $CH_2=CH(CH_2)_nSi$ , где  $n > 1$ , также может проводиться с надуксусной кислотой [330, ср. 54]. В результате отверждения в присутствии функциональных соединений, таких, как 4,4'-метиллендианилин, образуются жесткие, эластичные, термостойкие смолы [328].

Цианалкилсилосаны представляют большой интерес, поскольку они иллюстрируют влияние полярных замещающих групп на жесткость и температурный коэффициент вязкости, а также на уменьшение растворимости полимера в неполярных растворителях [77, 345]. Цианметилсилосаны можно получить по реакции дициана с реактивом Гриньяра [344, 345]:

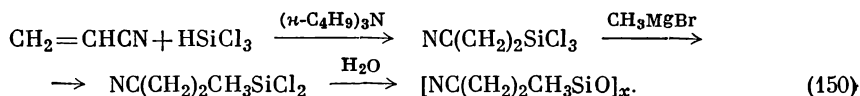


Цианфункциональные силанолы и силосаны можно также получить путем гидролиза [97, 326, 345] промежуточных соединений, образовавшихся по каталитической реакции трихлорсилана и метилдихлорсилана с акрилонитрилом [68, 69, 120, 304, 326, 366]:

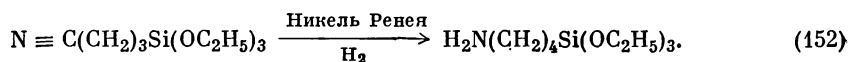
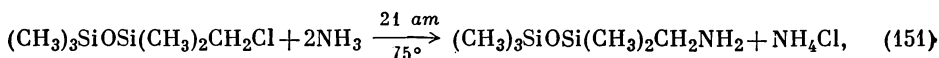


Соотношение изомеров в этой реакции в большой степени зависит от применяемых катализаторов. Например, в присутствии платинового катализатора обычно образуется смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -аддуктов. Однако применение

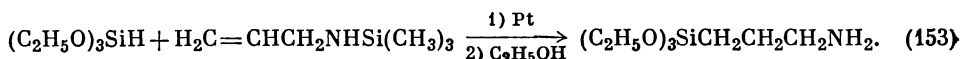
первых ограничено их склонностью к гидролизу, особенно в щелочной среде. Можно получить более устойчивые  $\beta$ -изомеры, почти исключая  $\alpha$ -изомеры, в присутствии фосфинов, амидов или основных катализаторов, например аминов. Получение  $\beta$ -цианэтилметилдихлорсилана присоединением трихлорсилана с последующим метилированием предпочитают присоединению метилдихлорсилана вследствие большей реакционной способности первого:



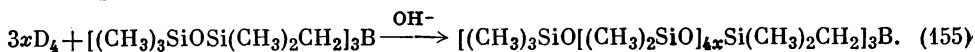
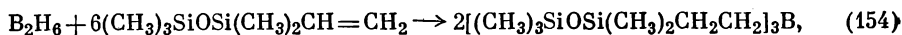
Аминоалкилсилоксаны удобно получать по реакциям аминирования галогенаминами [170, 223, 301]. Например, аминирование галогенамином хлорметилпентаметилдисилоксана дает аминометилпентаметилдисилоксан [уравнение (151)]. Восстановление цианалкилсиликоновых соединений путем каталитического гидрирования также служит для введения аминогруппы [уравнение (152)] [224].



Реакция присоединения олефина служит методом синтеза аминоалкилсилоксанов, когда аминная часть молекулы предопределяет соответствующую инертность в отношении выделения водорода [365]. С целью получения заданного продукта дезактивирующая группа может быть потом удалена:

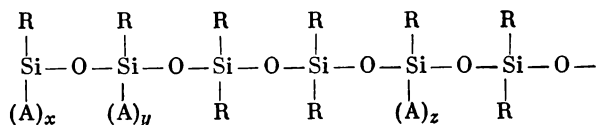


Совершенно иной класс реакционноспособных кремниевых соединений — силилалкилбораны — можно приготовить способом, отчасти аналогичным реакции с гидридом кремния, описанной выше. Так, реакция диборана [85, 86, 207] с винил- и аллилсиликоновыми соединениями приводит к образованию чувствительных к кислороду  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров *трис*-силил-этил- и *трис*-силилпропилборанов [56, 388] и *трис*-дисилоксанилэтилборанов [уравнение (154)] [56]. Равновесная реакция таких боранов с циклами приводит к образованию *трис*-полисилоксанилалкилборанов [уравнение (155)] [387].



#### 4. Привитые сополимеры

Привитая сополимеризация [96, 101, 167, 221, 309] представляет собой другой метод модификации полисилоксанов изменением боковых групп. Эти полимеры отличаются от рассмотренных выше тем, что боковые группы сами являются полимерами (структура XVI):



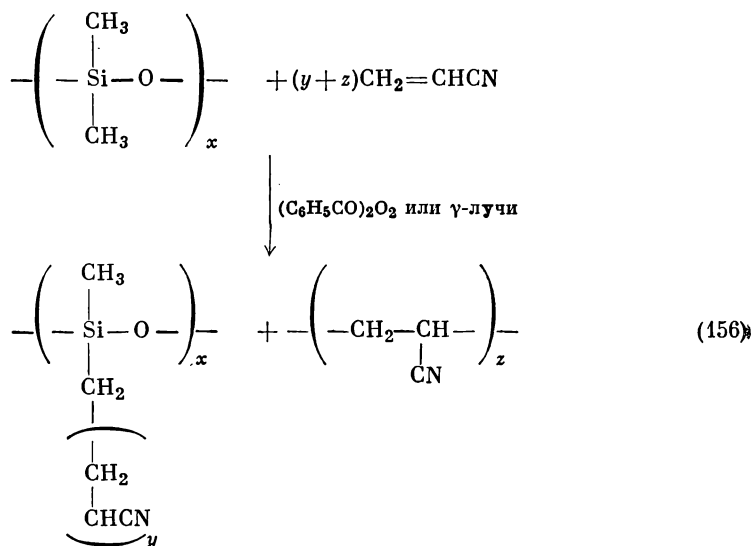
XVI

Привитой сополимер

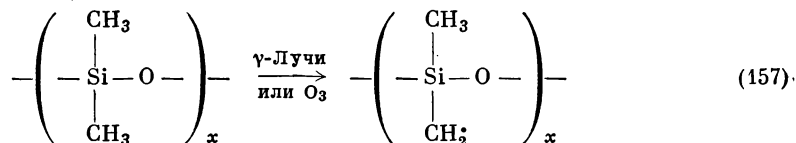
Так, А может представлять собой полимерную боковую цепь, такую, как полиакрилонитрил или полистирол. В противоположность ионному меха-

низму реакций получения полисилоксанов, образование привитых сополимеров обычно включает свободнорадикальную полимеризацию олефинового мономера, инициируемую активными участками сформированного заранее полисилоксана. Свойства привитого сополимера будут, конечно, зависеть от природы прививаемых и основных полимеров, а также от длины, концентрации и распределения прививаемых цепей. Образующийся вместе с привитым сополимером гомополимер удаляется экстракцией подходящим растворителем.

Описано относительно немного методов приготовления привитых сополимеров с полисилоксановым скелетом [28, 104, 233, 466, 467, 475], причем для полисилоксановых прививок можно использовать (с одним исключением) общие методы, применяемые для других полимеров. Вообще получение привитых сополимеров можно осуществлять, обрабатывая инициатором основной полимер; здесь возможны четыре случая: 1) инициатор погружен в мономер, 2) инициатор набухает совместно с мономером, 3) инициатор растворен вместе с мономером в обычном растворителе, 4) инициатор распределен в мономере при нагревании. Методы 1—3 иллюстрируются уравнением (156) для полидиметилсилоксана и акрилонитрила [104, 466, 467].

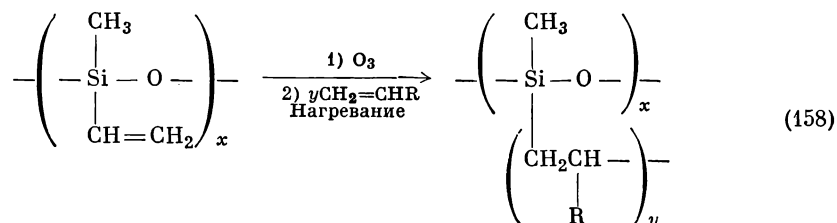


Инициирование в этих случаях может быть вызвано перекисями, гидроперекисями и азосоединениями или облучением, например  $\gamma$ -лучами. Метод 4 для других полимеров, который часто осуществляют, используя облучение  $\gamma$ -лучами или озон, требует активного типа промежуточного соединения с достаточной стабильностью, чтобы оно могло быть переведено в мономер после активации перед разложением или сшиванием. По-видимому, такой тип полидиметилсилоксанов [уравнение (157)] стабилен только при чрезвычайно низких температурах, ниже точки плавления большинства мономерных олефинов; поэтому этот метод вызывает затруднения, и эффективность



его невысока. Однако винилсодержащие полисилоксаны при озонировании образуют относительно стабильные активные продукты; они дают привитые сополимеры при погружении в различные олефины и нагревании [урав-

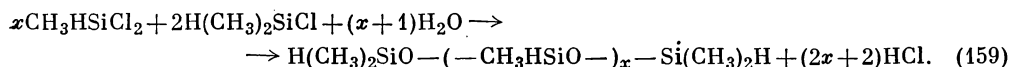
нение (158)] [56]. Поскольку метильные группы у кремния инертны по отношению к озону при обычных условиях, прививка достигается только



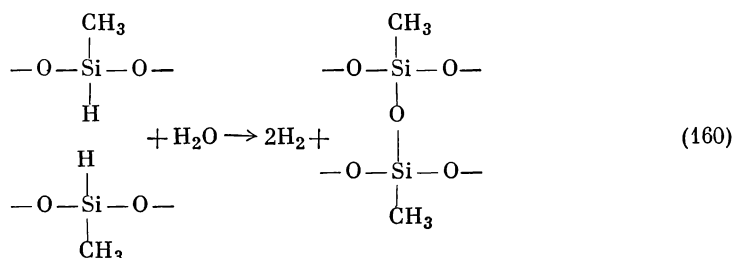
в положениях, первоначально занимаемых винильными группами.

### 5. Гидросилоксаны

Полисилоксаны  $(\text{H}_2\text{SiO})_n$  и  $(\text{RHSiO})_n$  уникальны, так как они обладают самой маленькой боковой единицей — водородом; это обстоятельство обуславливает их особо интересные свойства. Хотя просилоксан  $(\text{H}_2\text{SiO})_n$  может быть получен [424], он очень легко отщепляет водород при гидролизе или окислении на воздухе, даже при обычных температурах. Естественно, что интерес к этому прототипу полимера — чисто теоретический. С другой стороны, полимеры на основе монометилсилоксана  $(\text{CH}_3\text{HSiO})_n$  привлекают внимание, представляя практический интерес. Их получают гидролизом метилхлорсиланов, имеющих у кремния водород (раздел II, А, 3), как показано ниже:



Чувствительность связи кремний — водород к кислоте и особенно к основанию требует, чтобы гидролиз проводился в совершенно нейтральной среде. Поскольку получающаяся смесь линейных и циклических полимеров не может находиться в равновесии с основанием или с сильной кислотой, высшие полимеры указанного типа получить очень трудно. Низшие полимеры  $(\text{CH}_3\text{HSiO})_n$  нашли широкое применение в текстильной промышленности как покрытия, где чувствительность связи Si — H делает возможным образование сшитых полимерных структур:



Они обволакивают волокна, делая текстильную ткань гидрофобной и сообщая ей хорошее туше. Эти полимеры специфичны тем, что они служат для получения органofункциональных полисилоксанов присоединением олефина, как показано в последней части уравнения (135) [300].

### Б. Модифицирование основной цепи полимера

Модифицированием полисилоксанов путем изменения звеньев основной цепи, М и Z в структуре XIII, получают новые полимеры, свойства которых в основном сильно отличаются от свойств полисилоксанов. Предваритель-

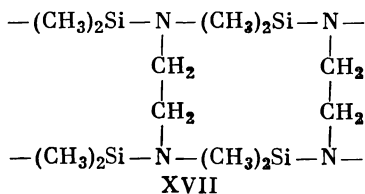
ное рассмотрение показывает, что наиболее важные свойства полисилоксанов являются прямым результатом их необычной основной цепи. Естественно предположить, что при любом структурном отклонении от этой основной цепи свойства полимера ухудшаются. Поэтому не удивительно, что большинство полимеров с видоизмененной основной цепью не нашли широкого применения по сравнению с неизменными полисилоксанами или полисилоксанами, модифицированными замещением групп у кремния.

### 1. Силазаны и силдiazаны

Из связей, которые способны образовать полимеры с кремнием, связь кремний — азот является второстепенной в отношении термоустойчивости только по сравнению со связью кремний — кислород (см. табл. 21). Полисилазаны часто используют при высоких температурах [355], но не линейные полисилазаны с высоким молекулярным весом. Поскольку силазаны образуют циклы гораздо легче силоксанов [82], попытки получить полимеры приводят главным образом к циклическим тримерам и тетрамерам [308]:



Кроме того, полисилазанам присуща неустойчивость к гидролизу, причем они очень быстро гидролизуются до полисилоксанов. Следовательно, их можно использовать только в условиях, когда полностью отсутствует влага или если будет найден ингибитор гидролиза. Для достижения этой цели вместо кислорода предпочтительнее азот, обладающий большей способностью отдавать электроны; это делает возможным образование координационных полимеров с ионами металлов [292]. Так, координационное соединение бериллия с полимером  $—[(\text{CH}_3)_2\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_x—$  гидролизует медленнее, чем один полимер. Далее, координация того же полимера с медью приводит к перегруппировке, которая дает поперечно-сшитый «лестнично-подобный» силазановый полимер (XVII).



Он гидролизует в три раза медленнее первоначального полимера. Таким образом, имеется некоторая возможность получать устойчивые к гидролизу полисилазаны, при условии, что электронная пара у азота связана определенным образом.

Силдiazаны получают методом, аналогичным методу получения силазанов, с применением гидразина или замещенных гидразинов вместо аммиака или аминов [22, 169, 384, 385, 457, 458, 484]. Вообще описаны только циклические или линейные димеры. В одном случае был описан растворимый клейкий полимер, содержащий в молекуле около 40 звеньев [уравнение (162)] [457]. Вследствие легкости замыкания димерного кольца в некоторых случаях [169, 451], возможно, этот полимер является не чисто ли-



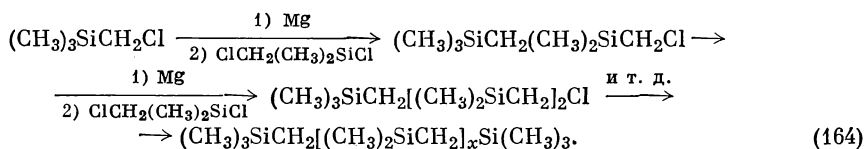
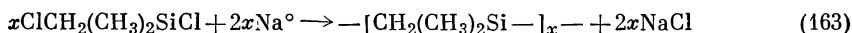
нейным, а состоит как из линейных, так и из циклических звеньев. Полисилдiazаны проявляют сильную неустойчивость к гидролизу, характерную для силазанов, но, кроме того, они термически нестабильны из-за относительно слабой связи азот — азот.



## 2. Силалкилены\*

Полисилалкилены по своим свойствам ближе к углеводородам, чем к полисилоксанам [402, 441]; это более резко проявляется с увеличением размера алкиленового звена. Вообще полисилалкилены можно приготовить прямыми методами (раздел II, А, 3), используя либо щелочные металлы, либо реактивы Гриньяра.

а. *Силметилены*. Низкомолекулярные силметиленовые полимеры, содержащие группы  $-(\text{—Cl}_2\text{SiCH}_2\text{—})-$ , можно получить пропусканием хлористого метилена над меднокремневыми сплавами по прямому методу, но выходы в этом случае низкие [163, 297, 312, 440]. Метилхлорсиланы реагируют с комплексным соединением хлористого метилена и алюминия или медноалюминиевого сплава, давая  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{2,3}\text{CH}_3$  [107]. Для приготовления полисилметиленов из хлорметилхлорсиланов по реакции Вюрца — Фиттига можно также использовать щелочные металлы [уравнение (163)] [181, 182]. Синтезы по Гриньяру [уравнение (164)] или с участием Li проходят в несколько стадий [400, 402, 403]:



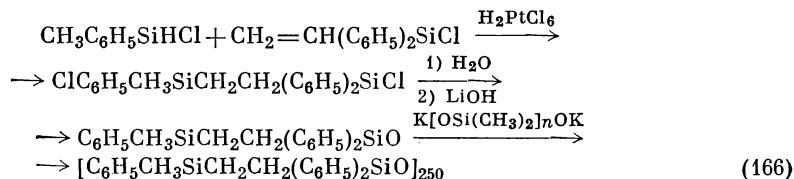
Таким образом, приготовление полимера с высоким молекулярным весом становится очень сложным и характеризуется низкими выходами.

б. *Силэтилены*. Чистые полисилэтилены можно приготовить из соединений, содержащих винильную группу и водород у одного атома кремния [уравнение (165)] [128]. Полисилэтилен, содержащий около 20 звеньев,



приготовленный подобным образом из  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiH}$ , имеет большую вязкость, чем полидиметилсилоксан эквивалентного молекулярного веса; это согласуется с ранее сделанным наблюдением повышения вязкости благодаря наличию углерода в основной цепи полимера (см. раздел III, Б, 4).

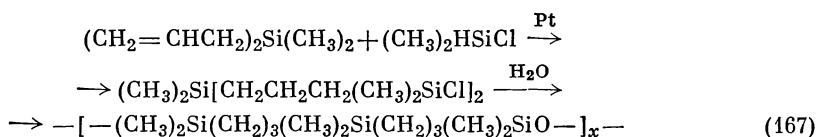
Большинство полученных силэтиленовых полимеров содержат также силоксановые связи. Полимеры, содержащие  $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO})$  и  $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO})$ , можно легко синтезировать по реакции между HSi-соединениями и винилсиланами, причем катализатором реакции является платина [320, 323, 339]. Один из наиболее интересных методов получения включает образование пятичленного силэтиленсилоксанового цикла, который подвергается полимеризации, катализируемой основанием, с образованием линейных силэтиленсилоксановых полимеров с высоким молекулярным весом [уравнение (166)] [287, 323]. Теплоты полимеризации, инфракрасные спектры и скорости полимеризации указывают на



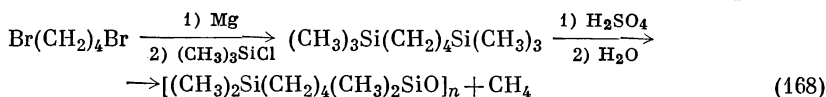
сильную напряженность пятичленного кольца.

\* См. гл. 6.

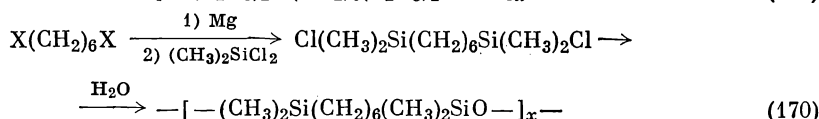
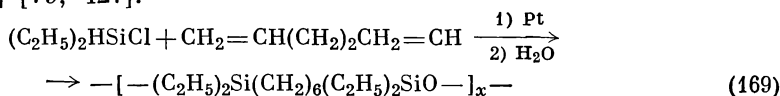
в. *Высшие силалкилены*. Полисилпропилен и силпропиленсилоксаны получают аналогично силэтиленам реакцией между гидридом кремния и аллилкремниевыми соединениями [уравнение (167)] [320, 339, 439]. Силбутиленсилоксаны могут быть получены по реакциям Гриньяра и



метильного расщепления [уравнение (168)] [397]. Присоединение  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  к бутadiену с последующим гидролизом должно приводить к образова-

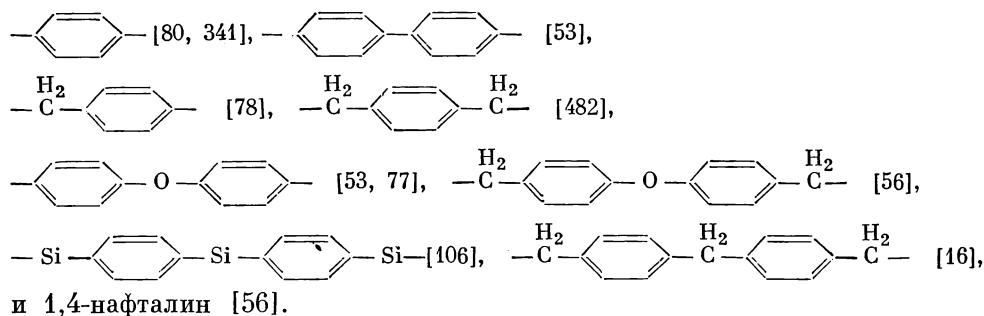


нию подобного полимера. Полисилгексиленилсилоксановые полимеры могут быть получены из гексадиена-1,5 путем присоединения силана [уравнение (169)] [320] и из 1,6-дигалогенбутана с помощью соединений Гриньяра [уравнение (170)] [79, 427].



### 3. Силарилены \*

Можно ввести различные типы различно расположенных ариленовых групп в полисиларилены и полисилариленилсилоксаны, например:

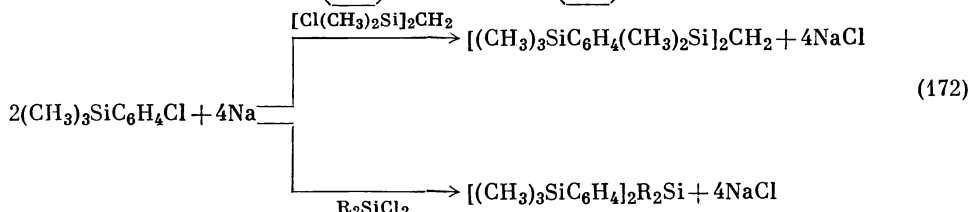
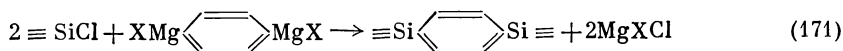


Были получены *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры, но наибольшее внимание привлекли последние. Ариленовые группы благоприятствуют кристаллизации полимера [341, 428], обуславливают большую вязкость [184], увеличивают температурный коэффициент вязкости [77], вообще повышают термостабильность. Относительные энергии связей кремний — углерод и кремний — кислород (табл. 21) наводят на мысль, что эти соединения должны быть отчасти менее термостабильны, чем немодифицированные полисилоксаны, но неспособность *мета*- и *пара*-изомеров к образованию летучих циклов приводит к термостабильности несколько большей, чем можно было бы ожидать.

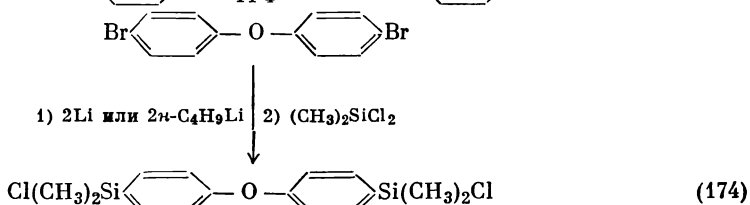
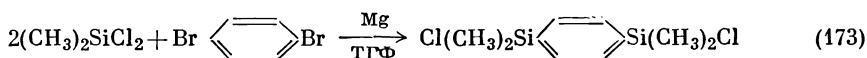
Полисилфенилены не имеют большого практического применения. Они получают как промежуточные продукты в прямом процессе (раздел II, А,

\* См. также гл. 6, раздел II, Б.

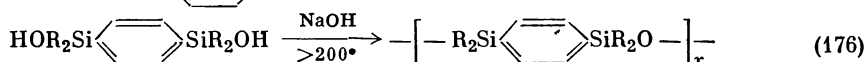
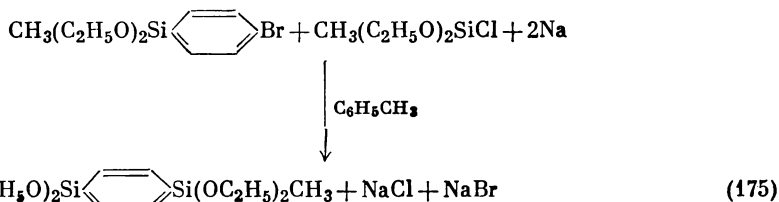
3, 6, а также работы [108, 175, 183, 352]) и могут быть получены по реакциям Гриньяра (раздел II, А, 2) [уравнение (171)] [352] и в синтезах с щелочным металлом [уравнение (172)] [106, 113]:



Полисилфениленсилоксаны привлекают гораздо большее внимание как в виде линейных полимеров, так и в виде смол. Промежуточные соединения получают прямыми методами, применяя реактивы Гриньяра [уравнение (173)] [10, 78, 80, 81, 105, 115, 166, 276, 427], литийорганические соединения [уравнение (174)] [53, 427] и натрий [уравнение (175)] [78, 114, 427]:



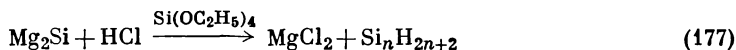
После гидролиза получают соответствующие полисилфениленсилоксаны [10, 16, 79, 482]. Другой метод заключается в конденсации соответствующих диолов [уравнение (176)] [11, 276, 428].



Другие методы включают взаимодействия хлорсилановых мономеров с силанолами [105] или хлорсиланами [184].

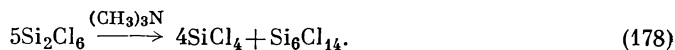
#### 4. Полисиланы\*

Полисиланы можно рассматривать как разновидность модифицированного силоксана, в котором каждый атом кислорода полисилоксана заменен двузамещенным атомом кремния (Z, структура XIII). Родственные члены этого гомологического ряда полимеров ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) могут быть получены действием соединений кислого характера, таких, как HCl или  $\text{NH}_4\text{Br}$  в жидком аммиаке, на силициды металлов в атмосфере инертного газа, но выходы получаются низкие [уравнение (177)] [124, 143, 145, 230, 231, 424]. Поли-

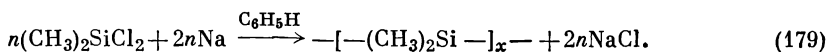


\* См. гл. 6.

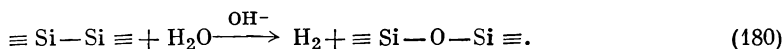
дихлорсиланы  $(\text{Cl}_2\text{Si})_x$  образуются как второстепенные побочные продукты в прямом методе (раздел II, А, 3, а), но лучше получать их из простых хлорсиланов по методу перегруппировки связей кремний — кремний, катализируемой аминами, солями аминов и четвертичными основаниями [уравнение (178)] [66, 119, 174, 448, 481].



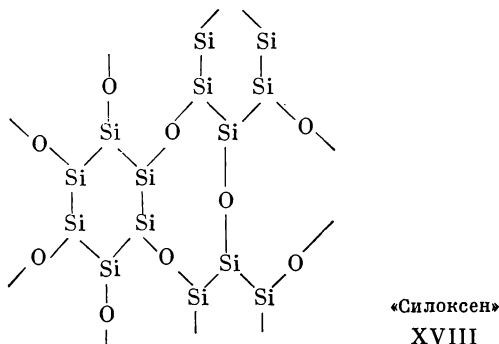
В результате реакций типа Вюрца при использовании щелочных металлов в углеводородном растворителе и атмосфере инертного газа легко образуются высшие полисиланы [92, 110, 133, 178, 222, 245, 483]. Например, линейный полидиметилсилан, содержащий около 50 атомов кремния в цепи, получается в виде нерастворимого порошка по уравнению (179); циклический гексамер, по-видимому, является побочным продуктом [92].



Большая часть химии полисиланов основана на изучении линейных и циклических полимеров с относительно низкими молекулярными весами [178, 245 и предыдущие статьи]; сравнительно мало внимания уделяется высшим полимерам. По сравнению с полисилоксанами полисиланы представляют собой более жесткие и менее стабильные молекулы. Относительно низкая прочность связи (табл. 21) кремний — кремний является причиной низкой термической стабильности. Они довольно чувствительны к кислороду, причем чувствительность заметно увеличивается с повышением степени замещения водорода у кремния. При окислении связи кремний — кремний до силоксановых связей освобождается значительное количество энергии. Связь кремний — кремний легко разрывается многими реагентами, особенно чувствительна она к основаниям; последовательное выделение водорода является основой аналитического метода определения числа присутствующих связей Si — Si [уравнение (180)]:



Полимеры со связями кремний — кремний, в дополнение к силкарбановым и силоксановым связям, получают при взаимодействии щелочного металла с соответствующими силиконовыми полимерами [109]. Возможно, наибольшее внимание из таких соединений заслуживает «силоксен»; он получается как нерастворимый высокополимер, когда силицид кальция обрабатывают разбавленной соляной кислотой [237—240]. По-видимому, он состоит из плоских молекул с очень большой площадью поверхности, состоящих из циклогексасилоановых колец, соединенных силоксановыми мостиками (XVIII). Соответствующий этой структуре «силоксен» является сильным восстанавливающим агентом.



### 5. Силоксанметаллоксановые сополимеры (металлсилоксаны)\*

Другой тип модифицированных силиконов получается в результате замены нескольких атомов кремния в полисилоксановой структуре атомами других металлов (структура XIII, где Z — кислород, М — смесь металлов, включая также кремний). Связи кремний — кислород — металл, необходимые для таких структур, получают многими методами, как показано уравнениями (181) — (192).

Согидролиз хлоридов и алкоголятов щелочных металлов [8, 74, 100] (181)

Сооконденсация оксисоединений [447] (182)

$\text{SiOH} + \text{M}^\circ \rightarrow \text{SiOM} + \text{H}_2$  [8, 15, 405, 433] (183)

$\text{SiOH} + \text{RM} \rightarrow \text{SiOM} + \text{RH}$  [198] (184)

$\text{SiH} + \text{MOH} \rightarrow \text{SiOM} + \text{H}_2$  [136] (185)

$\text{SiOSi} + \text{MCl} \rightarrow \text{SiOM} + \text{SiCl}$  [122, 215, 271, 478] (186)

$\text{SiOSi} + \text{MOH}$  (или окислы)  $\rightarrow \text{SiOM} + \text{SiOH}$  [378, 404, 451] (187)

$\text{M}'\text{OH} + \text{MCl} \rightarrow \text{M}'\text{OM} + \text{HCl}$  (акцептор) [1, 13, 144, 236, 495] (188)

$\text{MOR} + \text{M}'\text{OH}$  (или окислы)  $\rightarrow \text{MOM}' + \text{ROH}$  [3, 76, 79, 130, 313] (189)

$\text{MCl} + \text{NaOM}' \rightarrow \text{MOM}' + \text{NaCl}$  [1, 15, 100, 198, 433] (190)

$\text{MOR} + \text{M}'\text{Cl} \rightarrow \text{MOM}' + \text{RCl}$  [146, 249] (191)

$\text{MOCOCH}_3 + \text{M}'\text{OR} \rightarrow \text{MOM}' + \text{ROCOCH}_3$  [193] (192)

Было исследовано около 20 элементов, которые замещали частично или полностью атомы кремния в структурах силиконового типа (табл. 42). Модифицирование алюминием вызывает особый интерес. Однако до сих пор получались металлоксановые полимеры, не превосходящие по свойствам обычные силиконы. Большей частью образующиеся полимеры хуже силоксанов в отношении термостабильности и устойчивости к гидролизу, а также при нагревании до определенных температур они (особенно алюминиевые сополимеры), будучи нерастворимыми, становятся стеклообразными хрупкими твердыми веществами.

Таблица 42

Частично ионный характер различных связей металл — кислород

Связь	$X_{\text{O}} - X_{\text{M}}^a$	Ионный характер, %		Связь	$X_{\text{O}} - X_{\text{M}}^a$	Ионный характер, %	
		по Полингу б	по Хэннею и Смиту в			по Полингу б	по Хэннею и Смиту в
C—O	1,0	22	19,5	Ge—O	1,7	51	37
S—O	1,0	22	19,5	Ni—O	1,7	51	37
P—O	1,4	39	29	Sn—O	1,7	51	37
As—O	1,5	43	32	Cd—O	1,8	55	40
B—O	1,5	43	32	Nb—O	1,9	59	43
Sb—O	1,6	47	34,5	Cr—O	1,9	59	43
Hg—O	1,6	47	34,5	V—O	1,9	59	43
Fe—O	1,7	51	37	Zn—O	1,9	59	43
Si—O	1,7	51	37	Ti—O	2,0	63	46
Pb—O	1,7	51	37	Al—O	2,0	63	46
Co—O	1,7	51	37	Zr—O	2,1	67	49

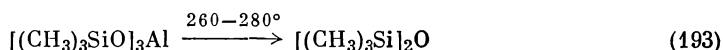
<sup>a</sup>  $X_{\text{O}} - X_{\text{M}}$  — разность электроотрицательностей кислорода и металла М.

<sup>б</sup> Работа [316].

<sup>в</sup> Работа [189].

\* См. гл. 7.

Исследование частично ионного характера связи металл — кислород в полимерах SiOM (табл. 42) показывает, что за некоторым исключением связи металл — кислород значительно более полярны, чем Si — O, и поэтому более подвержены нуклеофильной атаке у атома металла. Таким образом, даже если связи цирконий — кислород и алюминий — кислород более устойчивы к нагреванию по сравнению со связью кремний — кислород (что следует из рассмотрения энергии связей) [121, 232], они значительно менее стабильны к гидролизу. Кроме того, хотя связь бор — кислород несколько прочнее и имеет менее ионный характер, чем связь кремний — кислород, хорошо известно каталитическое влияние бора (как и алюминия) в перегруппировке замещающих групп при высоких температурах (раздел II, А, 4). Например, *трис*-триметилсилоксиалюминий легко разлагается путем расщепления связи Al — O при относительно низкой температуре [уравнение (193)] [270, стр. 17]. Эти соображения и, возможно, неблагоприятная геометрия объясняют недостатки изученных сополимерных систем такого типа.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Abel E. W., Singh A., J. Chem. Soc., 1959, 690.
2. Aggarwal E. W., Bauer S. H., J. Chem. Phys., 18, 42 (1950).
3. Alfrey T., Hohn F. J., Mark H., J. Polymer Sci., 1, 102 (1946).
4. Allen A. D., Charlton J. C., Eaborn C., Modena G., J. Chem. Soc., 1957, 3668.
5. Allen A. D., Modena G., J. Chem. Soc., 1957, 3671.
6. Allen G., Gee G., Mangaraj D., Sims D., Wilson G. J., Polymer, 1, 467 (1960).
7. Андрианов К. А., ЖОХ, 8, 1255 (1938).
8. Андрианов К. А., Успехи химии, 26, 895 (1957).
9. Андрианов К. А., Курашева Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 956.
10. Андрианов К. А., Никитенков В. Е., Кухарчук Л. А., Соколов Н. Н., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1004.
11. Андрианов К. А., Никитенков В. Е., Соколов Н. Н., Высокомолекулярные соединения, 2, 158 (1960).
12. Андрианов К. А., Высокомолекулярные соединения, 2, 554 (1960).
13. Андрианов К. А., Жданов А. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1590.
14. Андрианов К. А., Жданов А. А., Богданова А. А., ДАН СССР, 94, 697 (1954).
15. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Дулова В. Г., ДАН СССР, 112 (6), 1050 (1957).
16. Андрианов К. А., Жданов А. А., Одинец В. А., ДАН СССР, 130, 75 (1960).
17. Андрианов К. А., Жданов А. А., Павлова С. А., ДАН СССР, 102, 85 (1955).
18. Angelotti N. C., Smith A. L., Toilet Goods Assoc. Methods Anal., № 100 (Jan. 5, 1959).
19. Asai K., Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ., 2, 205 (1950).
20. Atkins D. C., Murphy C. M., Saunders C. E., Ind. Eng. Chem., 39, 1395 (1947).
21. Automotive and Aviation Inds. March 15, 1947, 192; June 1, 1947, 47.
22. Aylett B. J., J. Inorg. & Nuclear Chem., 2, 325 (1956).
23. Bailey D. L., пат. США 2723983 (Nov. 15, 1955); пат. США 2723984 (Nov. 15, 1955); пат. США 2723985 (Nov. 15, 1955); пат. США 2745860 (May 15, 1956).
24. Bailey D. L., Jex V. B., Black W. T., франц. пат. 1189993 (Oct. 8, 1959).
25. Bailey D. L., Pines A. N., Ind. Eng. Chem., 46, 2363 (1954).
26. Bailey P. S., Chem. Revs., 58, 925 (1958).
27. Baker E. B., Barry A. J., Hunter M. J., Ind. Eng. Chem., 38, 1117 (1946).
28. Ballantine D. S., Modern Plastics, 35(1), 171 (1957).
29. Barnes W., Dewhurst H. A., Kilb R. W., St. Pierre L. E., J. Polymer Sci., 36, 525 (1959).
30. Barry A. J., J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
31. Barry A. J., пат. США 2499561 (March 7, 1950).

32. Barry A. J., пат. США 2499561 (March 7, 1950); пат. США 2626269 (Jan. 20, 1953).
33. Barry A. J., пат. США 2557931 (June 26, 1951); пат. США 2572302 (Oct. 23, 1951); пат. США 2626266 (Jan. 20, 1953).
34. Barry A. J., пат. США 2626267 (Jan. 20, 1953).
35. Barry A. J., пат. США 2626269 (Jan. 20, 1953).
36. Barry A. J., пат. США 2746926 (May 22, 1956).
37. Barry A. J., Paper presented before Division of Inorganic Chemistry, 137th Meeting, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, 1960.
38. Barry A. J., Daudt W. H., Domicone J. J., Gilkey J. W., J. Am. Chem. Soc. **77**, 4248 (1955).
39. Barry A. J., De Pree L., пат. США 2488487 (Nov. 15, 1949).
40. Barry A. J., De Pree L., Gilkey J. W., Hook D. E., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2916 (1947).
41. Barry A. J., Gilkey J. W., пат. США 2465188 (March 22, 1949).
42. Barry A. J., Gilkey J. W., пат. США 2495362 (Jan. 24, 1950).
43. Barry A. J., Gilkey J. W., пат. США 2495363 (Jan. 24, 1950).
44. Barry A. J., Gilkey J. W., пат. США 2601237 (June 24, 1952); англ. пат. 669790 (April 9, 1952).
45. Barry A. J., Gilkey J. W., пат. США 2647912 (Aug. 4, 1953); англ. пат. 642630 (Dec. 18, 1950).
46. Barry A. J., Gilkey J. W., Hook D. E., Advances in Chemistry Ser. No 23, 246 (1959); Ind. Eng. Chem., **51**, 131 (1959).
47. Barry A. J., Hook D. E., De Pree L., пат. США 2510853 (June 6, 1950); пат. США 2546330 (March 27, 1951); пат. США 2591668 (April 8, 1952); бельг. пат. 473675 (July 31, 1947).
48. Barry A. J., Hook D. E., De Pree L., пат. США 2556462 (June 12, 1951).
49. Barry A. J., Hook D. E., De Pree L., бельг. пат. 473674 (July 31, 1947); бельг. пат. 473675 (July 31, 1947); пат. США 2475122 (July 5, 1949); англ. пат. 633732 (Dec. 19, 1949); пат. США 2510853 (June 6, 1950); пат. США 2626268 (Jan. 20, 1953); пат. США 2626271 (Jan. 20, 1953).
50. Bass S. L., Hunter M. J., Kauppi T. A., Trans. Electrochem. Soc., **90**, 255 (1946).
51. Bates O. K., Ind. Eng. Chem., **41**, 1966 (1949).
52. Batschinski A. J., Z. physik. Chem., **84**, 643 (1913).
53. Baum G., J. Org. Chem., **23**, 480 (1958).
54. Bazant V., Matousek V., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **24** (11), 3758 (1959).
55. Beaman R. G., J. Polymer Sci., **9**, 470 (1952).
56. Бек Н. Н., неопубликованное сообщение.
57. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, Издательство, М., 1963.
- 57a. Benkeser R. A., Grossman R. F., Stanton G. M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 5029 (1961).
58. Берлин А. А., Дубинская А. М., J. Polymer Sci., **44**, 284 (1960).
59. Берлин А. А., Дубинская А. М., Высокомолекулярные соединения **1**, 1678 (1959).
60. Berridge C. A., пат. США 2843555 (July 15, 1958).
61. Biefeld L. P., пат. США 2683097 (July 6, 1944); пат. США 2723210 (Nov. 8, 1955).
62. Biefeld L. P., Philipps T. E., пат. США 2799598 (July 16, 1957).
63. Bjorksten J., 7th Annual Technical Session, Society of the Plastics Industry, 1952.
64. Black W. T., франц. пат. 1189992 (Oct. 8, 1959).
65. Black W. T., Bailey D. L., Jex V. B., франц. пат. 1189989 (Oct. 8, 1959); франц. пат. 1189990 (Oct. 8, 1959).
66. Bluestein B. A., пат. США 2709176 (May 24, 1955).
67. Bluestein B. A., пат. США 2717257 (Sept. 6, 1955).
68. Bluestein B. A., герм. пат. 1092917 (Nov. 17, 1960).
69. Bluestein B. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1000 (1961).
70. Bluestein B. A., McEntee H. R., Advances in Chem. Ser., № 23, 233 (1959).
71. Boggs J. H., Sibbett W. L., Ind. Eng. Chem., **47**, 289 (1955).
72. Bondi A., J. Chem. Phys., **19**, 128 (1951).
73. Бовой Ф., Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Издательство, М., 1959.
74. Boyd T., пат. США 2716656 (Aug. 30, 1955).
75. Boyer R. F., Spencer R. S., Advances in Colloid Sci., **2**, 1 (1946).
76. Bradley D. C., Thomas I. M., Chem. & Ind. (London), 1958, 17.
77. Braun D. B., Paper presented at Am. Chem. Soc., Div. of Rubber Chem., Spring Meeting, Buffalo, N. Y., May, 1960.
78. Breed L. W., J. Org. Chem., **25**, 1198 (1960).

79. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., Baiocchi F., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept. 57—143, Part III, ASTIA Document № 212268, April 1959.
80. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., Baiocchi F., 137th Meeting, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, 1960.
81. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., Baiocchi F., *J. Org. Chem.*, **25**, 1633 (1960).
82. Brewer S. D., Haber C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
83. Bridgman P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **77**, 115 (1949).
84. Bridgman P. W., *J. Chem. Phys.*, **19**, 203 (1951).
85. Brokaw R. S., Pease R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3237 (1950).
86. Brown H. C., Subba Rao B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5694 (1956); *J. Org. Chem.*, **22**, 1135, 1136 (1957).
87. Brown J. F., Jr., Vogt L. H., Jr., Katchman A., Eustance J. W., Kiser K. M., Krantz K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
88. Bueche A. M., *J. Polymer Sci.*, **19**, 297 (1956).
89. The Bulletin, Dow Corning Center for Aid to Medical Research, Quarterly, Oct. 1959.
90. Burell H., *Interchem. Rev.*, **14**, 31 (1955).
91. Burkhard C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2173 (1945).
92. Burkhard C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963 (1949); пат. США 2554976 (May 29, 1951).
93. Burkhard C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6275 (1952).
94. Burkhard C. A., Kriebble R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2687 (1947).
95. Burkhard C. A., Winslow E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3276 (1950).
96. Burlant W. J., Hoffman A. S., *Block and Graft Polymers*, Reinhold, New York, 1960.
97. Cahoy R. P., Meals R. N., Ashby B. A., Silva P. F., *J. Org. Chem.*, **26**, 2008 (1961).
98. Calingaert G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2748—2760, 3300 (1939); **62**, 1099—1110 (1940).
99. Cerato C. C., Lauer J. L., Beachell H. C., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1 (1954).
100. Chamberland B. L., MacDiarmid A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 549 (1961).
101. Chapiro A., *Ind. plastiques mod. (Paris)*, **9**, 34 (1957).
102. Charlesby A., *J. Polymer Sci.*, **17**, 379 (1955).
103. Charlesby A., *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 120 (1955).
104. Chen W. K. W., Mesrobian R. B., Ballantine D. S., Metz D. J., Glines A., *J. Polymer Sci.*, **23** (104), 903 (1957).
105. Чугунов В. С., *Изв. АН СССР ОХН*, **1960**, 942.
106. Clark H. A., пат. США 2507515 (May 16, 1950).
107. Clark H. A., пат. США 2507521 (May 16, 1950).
108. Clark H. A., пат. США 2557782 (June 19, 1951).
109. Clark H. A., пат. США 2563004 (Aug. 7, 1951); пат. США 2672104 (March 16, 1954); пат. США 2672105 (March 16, 1954).
110. Clark H. A., пат. США 2563005 (Aug. 7, 1951); пат. США 2606879 (Aug. 12, 1952).
111. Clark H. A., англ. пат. 663810 (Dec. 27, 1951).
112. Clark H. A., англ. пат. 663690 (Dec. 27, 1951); англ. пат. 663691 (Dec. 27, 1951).
113. Clark H. A., англ. пат. 669178 (March 26, 1952); англ. пат. 669179 (March 26, 1952).
114. Clark H. A., пат. США 2628242 (Feb. 10, 1953); англ. пат. 671553 (May 7, 1952).
115. Clark H. A., Gordon A. F., Young C. W., Hunter M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
116. Coleman A. M., диссертация, Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, 1958.
117. Cooper G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2499 (1954).
118. Cooper G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3713 (1954).
119. Cooper G. D., Gilbert A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5042 (1960).
120. Cooper G. D., Prober M., франц. пат. 1116726 (May 11, 1956).
121. Коттрелл Т. Л., Прочность химических связей, Издательство, М., 1956.
122. Cowley A. H., Fairbrother F., Scott N., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 717.
123. Crane E. J., *Chem. Eng. News*, **24**, 1233 (1946); *Compt. rend. union intern. chim. pure et appl. 15th Conf., Amsterdam, 1948*, pp. 127—132; *Chem. Eng. News* **30**, 4517 (1952).
124. Culbertson J. B., пат. США 2551571 (May 8, 1951).
125. Curl R. F., Jr., Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2371 (1958).
126. Currie C. C., Hommel M. C., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2452 (1950).
127. Currie C. C., Smith B. F., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2457 (1950).
128. Curry J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1686 (1956); *J. Org. Chem.*, **26**, 1308 (1961).
129. Dakin T. W., Works C. N., *J. Appl. Phys.*, **18**, 789 (1947).



130. Danforth J. D., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2585 (1958).
131. Daudt W. H., Hyde J. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 386 (1952).
132. Denbigh K. G., Trans. Faraday Soc., **36**, 936 (1940).
133. Denk H., диссертация, Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, 1960.
134. Dewhurst H. A., St. Pierre L. E., J. Phys. Chem., **64**, 1063 (1960).
135. Dibeler V. H., Mohler F. L., Reese R. M., J. Chem. Phys., **21**, 180 (1953).
136. Долгов В. Н., Худобин Ю. И., Харитонов Н. В., ДАН СССР, **122**, 607 (1958).
137. Dow Corning Corporation, неопубликованные данные.
138. Doyle C. D., J. Polymer Sci., **31**, 95 (1958).
139. Dunham M. L., Bailey D. L., Mixer R. Y., Ind. Eng. Chem., **49**, 1373 (1957).
140. Eaborn C., J. Chem. Soc., **1950**, 3077.
141. Eaborn C., Organosilicon Compounds. Butterworths, London, 1960.
142. El-Abbady A. M., Anderson L. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1737 (1958).
143. Emeleus H. J., Maddock A. G., J. Chem. Soc., **1946**, 1131.
144. English W. D., Sommer L. H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 170 (1955).
145. Feher F., Kuhlbornsch G., Luleigh H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **303**, 283 (1960).
146. Fertig J., Gerrard W., Herbst H., J. Chem. Soc., **1957**, 1448.
147. Fessenden R., Fessenden J. S., Chem. Revs., **61**, 361 (1961).
148. Fischer D. J., Chaffee R. G., Flegel V., Rubber Age (N. Y.), **87** (1), 59 (1960).
149. Fischer D. J., Chaffee R. G., Warrick E. L., Rubber Age (N. Y.), **88** (1), 77 (1960).
150. Fischer D. J., Flegel V., Rubber Age (N. Y.), **88** (5), 816 (1961).
151. Fischer D. J., Zack J. F., Warrick E. L., Lubrication Eng., **1959**, 407.
152. Fitzsimmons V. G., Pickett D. L., Militz R. O., Zisman W. A., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., **68** (4), 361 (1946).
153. Fletcher H. J., Dingman H. D., англ. пат. 673322 (June 4, 1952).
154. Fletcher H. J., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2918 (1949).
155. Fletcher H. J., Hunter M. J., пат. США 2599984 (June 10, 1952).
156. Flood E. A., J. Am. Chem. Soc., **55**, 1735 (1933).
157. Flory P. J., Mandelkern L., Kinsinger J. B., Shultz W. B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3364 (1952).
158. Fox H. W., Taylor P. W., Zisman W. A., Ind. Eng. Chem., **39**, 1401 (1947).
159. Frevel L. K., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., **67**, 2275 (1945).
160. Friedel C., Crafts J. M., Ann. Chem. Justus Liebig's, **127**, 28 (1863).
161. Фрейдлина Р. К., Изв. АН СССР ОХН, **1957**, 1333.
162. Frieser H., Eagle M. V., Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2824 (1953).
163. Fritz G., Thielking H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **306**, 39 (1960).
164. Furby N. W., Newnan C. D., пат. США 2960474 (Nov. 15, 1960).
165. Gadsby G. N., Research (London), **3**, 338 (1950); Chem. Abstr., **44**, 8881 (1950).
166. Gainer E. C., пат. США 2709692 (May 31, 1955).
167. Gaylord N. G., Interchem. Rev., **15** (4), 91 (1956—1957).
168. Gehman S. D., Gregson T. C., Rubber Chem. and Technol., **33**, 1375 (1960).
169. George M. V., Wittenberg D., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 361 (1959).
170. George P. D., Elliott J. R., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3493 (1955).
171. George P. D., Prober M., Elliott J. R., Chem. Revs., **56**, 1065 (1956).
172. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1585 (1953).
173. Geyer A. M., Haszeldine R. N., Leedham K., Marklow R. J., J. Chem. Soc., **1957**, 4472.
174. Gilbert A. R., Cooper G. D., пат. США 2842580 (July 8, 1958).
175. Gilkey J. W., англ. пат. 749938 (June 6, 1956).
176. Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5978 (1960).
177. Gilliam W. F., Meals R. N., Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1161 (1946).
178. Gilman H., Peterson D. J., Jarvie A. W., Winkler H. J. S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2076 (1960).
179. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8th Ed., «Silicium, Teil C, Organische Siliciumverbindungen», Weinheim/Bergstrasse, Verlag Chemie, G. m. b. H., 1958.
180. Goddard A. E., Goddard D., Textbook of Inorganic Chemistry (J. N. Friend, ed.), Vol. XI, Pt. I, Lippincott Philadelphia, Pennsylvania, 1928, p. 246.
181. Goodwin J. T., Jr., англ. пат. 624551 (June 10, 1949); пат. США 2483972 (Oct. 4, 1949); англ. пат. 631619 (Nov. 7, 1949); англ. пат. 667435 (Feb. 27, 1952).
182. Goodwin J. T., Jr., Baldwin W. E., McGregor R. R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2247 (1947).
183. Gordon A. F., пат. США 2755295 (July 17, 1956).

184. Gordon A. F., Clark H. A., пат. США 2696480 (Dec. 7, 1954).
185. Grubb W. T., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3408 (1954).
186. Grubb W. T., Osthoff R. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1405 (1955).
187. Гундырев А. А., Наметкин Н. С., Топчиев А. В., ДАН СССР, **121**, 1031 (1958).
188. Hall R. A., англ. пат. 791169 (Feb. 26, 1958).
189. Hannay N. B., Smyth C. P., J. Am. Chem. Soc., **68**, 171 (1946).
190. Harrington R., Rubber Age (N. Y.), **81**, 971 (1957); **82**, 461 (1957); **83**, 472 (1958); **85**, 963 (1959); **88**, 475 (1960).
191. Hartshorn L., Parry T. V. L., Rushton E., Proc. Inst. Elec. Engrs. (London), Pt. 2A **100**, 23 (1953).
192. Harvey M. C., Nebergall W. H., Peake J. S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1437 (1957).
193. Henglein F. A., Lang R., Schmack L., Makromol. Chem., **22**, 103 (1957).
194. Hodgman C. D., ed., Handbook of Chemistry and Physics, 34th ed. Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1952.
195. Holdstock N. G., франц. пат. 1137470 (May 29, 1957); пат. США 2803638 (Aug. 20, 1957); англ. пат. 784260 (Oct. 9, 1957).
196. Holland R. S., Smyth C. P., J. Am. Chem. Soc., **77**, 268 (1955).
197. Hommel M. C., пат. США 2599917 (June 10, 1952).
198. Hornbaker E. D., Conrad F., J. Org. Chem., **24**, 1858 (1959).
199. Huggins M. L., Hermans J. J., J. Polymer Sci., **8**, 257 (1952).
200. Hunter M. J., Gordon M. S., Barry A. J., Hyde J. F., Heidenreich R. D., Ind. Eng. Chem., **39**, 1389 (1947).
201. Hunter M. J., Hyde J. F., Warrick E. L., Fletcher H. J., J. Am. Chem. Soc., **68**, 667 (1946).
202. Hunter M. J., Warrick E. L., Hyde J. F., Currie C. C., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2284 (1946).
203. Hurd C. B., J. Am. Chem. Soc., **68**, 364 (1946).
204. Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1545 (1945).
205. Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1813 (1945).
206. Hurd D. T., пат. США 2403370 (July 2, 1946).
207. Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2053 (1948).
208. Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2998 (1955).
209. Hurd D. T., Osthoff R. C., Corrin M. L., J. Am. Chem. Soc., **76**, 249 (1954).
210. Hurd D. T., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1057 (1945).
211. Hyde J. F., неопубликованные данные.
212. Hyde J. F., пат. США 2438478 (March 23, 1948).
213. Hyde J. F., пат. США 2490357 (Dec. 6, 1949).
214. Hyde J. F., пат. США 2634284 (April 7, 1953).
215. Hyde J. F., англ. пат. 685183 (Dec. 31, 1952); пат. США 2645654 (July 14, 1953).
216. Hyde J. F., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2166 (1953).
217. Hyde J. F., Brown P. L., Smith A. L., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5854 (1960).
218. Hyde J. F., Daudt W. H., пат. США 2443353 (June 15, 1948).
219. Hyde J. F., DeLong R. C., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1194 (1941).
220. Hyde J. F., Jahannson O. K., пат. США 2453092 (Nov. 2, 1948).
221. Immergut E. H., Mark H., Makromol. Chem., **18**, 322 (1956).
222. Jarvie A. W. P., Winkler H. J. S., Peterson D. J., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1921 (1961).
223. Jex V. B., Bailey D. L., франц. пат. 1140301 (July 19, 1957); пат. США 2832754 (April 29, 1958); пат. США 2920095 (Jan. 5, 1960); пат. США 2930809 (March 29, 1960); пат. США 2943103 (June 28, 1960).
224. Jex V. B., Bailey D. L., франц. пат. 1189988 (Oct. 8, 1959); пат. США 2930809 (March 29, 1960).
225. Johansson O. K., пат. США 2994684 (Aug. 1, 1961).
226. Johansson O. K., пат. США 3002951 (Oct. 3, 1961).
227. Johansson O. K., Pollnow G. F., Saylor J. C., 135th Meeting American Chemical Society, Boston, Massachusetts, 1959.
228. Johnson D. H., McLaughlin J. R., Tobolsky A. V., J. Phys. Chem., **58**, 1073 (1954).
229. Johnson G. C., J. Chem. Eng. Data, **6** (2), 275 (1961).
230. Johnson W. C., Hogness T. R., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1252 (1934).
231. Johnson W. C., Isenberg S., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1349 (1935).
232. «JANAF Interim Thermochemical Tables», Joint Army — Navy — Air Force Thermochemical Panel, W. H. Jones, Chairman, Thermal Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1960, Vol. 1 and 2.
233. Kanner B., Reid W. G., Paper, Division of Polymer Chemistry, 139th American Chemical Society Meeting, St. Louis, Missouri, 1961.
234. Kantor S. W., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2712 (1953).

235. Kantor S. W., Grubb W. T., Osthoff R. C., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5190 (1954).
236. Kary R. M., Frisch K. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2140 (1957).
237. Kautsky H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **117**, 209 (1921); Z. Elektrochem., **32**, 349 (1926).
238. Kautsky H., Bartocha B., Z. Naturforsch., **10b**, 422 (1955).
239. Kautsky H., Herzberg G., Ber. deut. chem. Ges., **57**, 1665 (1924).
240. Kautsky H., Vogell W., Oeters F., Z. Naturforsch., **10b**, 597 (1955).
241. Kilb R. W., J. Phys. Chem., **63**, 1838 (1959).
242. Kipping F. S., Proc. Chem. Soc., **20**, 15 (1904); **21**, 65 (1905).
243. Kipping F. S., J. Chem. Soc., **101**, 2108, 2125 (1912).
244. Kipping F. S., Lloyd L. L., J. Chem. Soc., **79**, 449 (1901).
245. Kipping F. S., Sands J. E., J. Chem. Soc., **119**, 830 (1921).
246. Koch R. J., пат. США 2833742 (May 6, 1958).
247. Koike M., Danno A., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1501 (1960).
248. Konkle G. M., Selfridge R. R., Servais P. C., Ind. Eng. Chem., **39**, 1410 (1947).
249. Крешков А. П., Каратаев Д. А., ЖОХ, **27** (10), 2715 (1957).
250. Крешков А. П., Михайленко Я. Я., Якимович Г. Ф., ЖФХ, **28**, 537 (1954).
251. Krieble R. H., пат. США 2524529 (Oct. 3, 1950).
252. Krieble R. H., Elliott J. R., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1810 (1945).
253. Kriegsmann H., Z. Elektrochem., **61**, 1088 (1957).
254. Kucera M., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **25** (2), 547 (1960).
255. Kurita Y., Kondo M., Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 160 (1954).
256. Lady J. H., Bower G. M., Adams R. E., Byrne F. P., Anal. Chem., **31**, 1100 (1959).
257. Lagemann R., J. Polymer Sci., **3**, 663 (1948).
258. Lawton E. J., Balwit J. S., Powell R. S., J. Polymer Sci., **32**, 257 (1958).
259. Lawton E. J., Bueche A. M., Balwit J. S., Nature, **172**, 76 (1953).
260. Lee H., Neville K., Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1957.
261. Lewis C. W., J. Polymer Sci., **33**, 153 (1958).
262. Lewis C. W., J. Polymer Sci., **37**, 425 (1959).
263. Lewis D. W., Gainer G. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2931 (1952).
264. Lipscomb R. V., пат. США 2570462 (Oct. 9, 1951).
265. Long L., Jr., Chem. Revs., **27**, 437 (1940).
266. Lord R. C., Robinson D. W., Schumb W. C., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1327 (1956).
267. Lucas G. R., Martin R. W., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5225 (1952).
268. Lufcy C. W., Palubinskas F. J., Maxwell L. R., J. Chem. Phys., **19**, 217 (1951).
269. McBride J. J., Jr., Beachell H. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2532 (1948).
270. McCloskey A. L. et al., WADC (Weight Air Develop. Center) Tech. Rept., 59-761 (1960).
271. McCusker P. A., Ostdick T., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1103 (1958).
272. McGregor R. R., Silicones and Their Uses, 1st ed. McGraw-Hill, New York, 1954.
273. McGregor R. R., Silicones in Medicine and Surgery, Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, 1957.
274. McGregor R. R., Warrick E. L., пат. США 2380057 (July 10, 1945); пат. США 2384384 (Sept. 4, 1945).
275. McGregor R. R., Warrick E. L., пат. США 2389802 (Nov. 27, 1945); пат. США 2389807 (Nov. 27, 1945).
276. MacKay F. P., диссертация, Pennsylvania State Univ., State College, Pennsylvania, 1956.
277. McKean D. C., Spectrochim. Acta, **13**, 38 (1958).
278. Marsden J., пат. США 2445794 (July 27, 1948).
279. Marsden H., Kipping F. S., J. Chem. Soc., **93**, 198 (1908).
280. Mathur R. M., Chem. & Ind. (London), 1957, 1125.
281. Mathur R. M., Trans. Faraday Soc., **54**, 1477 (1958).
282. Mathur R. M., Kanekar C. R., Chem. & Ind. (London), 1956, 767.
283. Meals R. N., Lewis F. M., Silicones, Reinhold, New York, 1959.
284. Merker R. L., пат. США 2793223 (May 21, 1957).
285. Merker R. L., Noll J. E., J. Org. Chem., **21**, 1537 (1956).
286. Merker R. L., Scott M. J., J. Polymer Sci., **24**, 1 (1957).
287. Merker R. L., Scott M. J., J. Polymer Sci., **43**, 297 (1960).
288. Miller A. A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3519 (1960).
289. Miller A. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 31 (1961).
290. Miller A. A., Lawton E. J., Balwit J. S., J. Phys. Chem., **60**, 599 (1956).

291. Mills A. P., Mac Kenzie C. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2672 (1954).
292. Minne R., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5625, 5628 (1960).
293. Moeller T., Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1952.
294. Murata H., J. Chem. Phys., **19**, 649 (1951).
295. Murata H., Kumada M., J. Chem. Phys., **21**, 945 (1953).
296. Murphy C. M., Saunders C. E., Smith D. C., Ind. Eng. Chem., **42**, 2462 (1950).
297. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Соколова О. П., ДАН СССР, **93**, 285 (1953).
298. Newing M. J., Trans. Faraday Soc., **46**, 613 (1950).
299. Newing M. J., Trans. Faraday Soc., **46**, 755 (1950).
300. Nitzsche S., Makromol. Chem., **34**, 231 (1959).
301. Noll J. E., Speier J. L., Daubert B. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3867 (1951).
302. Noll W., пат. ФРГ 825087 (Dec. 17, 1951).
303. Nozakura S., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 784 (1956).
304. Nozakura S., Konotsune S., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 322, 326 (1956).
305. Ohlberg S. M., Alexander L. E., Warrick E. L., J. Polymer Sci., **27**, 1 (1958).
306. Орлов Н. Ф., ДАН СССР, **114**, 1033 (1957).
307. Osthoff R. C., Bueche A. M., Grubb W. T., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4659 (1954).
308. Osthoff R. C., Kantor S. W., Inorg. Syntheses, **5**, 55 (1957).
309. Overberger C. G., Katchman A., Chem. Eng. News, **36**, 80 (1958).
310. Pascualt A., Compt. rend. acad. sci., **232**, 1352 (1951).
311. Patnode W. I., пат. США 2306222 (Dec. 22, 1942).
312. Patnode W. I., Scheisler R. W., пат. США 2381000 (Aug. 7, 1945); пат. США 2381002 (Aug. 7, 1945).
313. Patnode W. I., Schmidt F. C., J. Am. Chem. Soc., **67**, 2272 (1945).
314. Patnode W., Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
315. Полинг Л., Общая химия, Изд. «Мир», М., 1964.
316. Pauling L., «The Nature of the Chemical Bonds», 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
317. Pauling L., Branson H. R., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **37**, 205 (1951).
318. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Егоров Я. П., Лейтес Л. А., ЖОХ, **30** (2), 376 (1960).
319. Петров А. Д., Вдовин В. М., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1490.
320. Петров А. Д., Вдовин В. М., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1139.
321. Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., **4**, 169 (1960).
322. Philippoff W., Rheol. Acta, **1**, 371 (1961).
323. Piccoli W. A., Haberland G. G., Merker R. L., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1883 (1960).
324. Pierce O. R., Holbrook G. W., Jahannson O. K., Saylor J. C., Brown E. D., Ind. Eng. Chem., **52**, 783 (1960).
325. Pietrusza E. W., Sommer L. H., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 484 (1948).
326. Pike R. A., McMahon J. E., Jex V. B., Black W. T., Bailey D. L., J. Org. Chem., **24**, 1939 (1959).
327. Пиментел Дж., Мак-Келлан О., Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964.
328. Plueddemann E. P., J. Chem. Eng. Data, **4**, 59 (1959).
329. Plueddemann E. P., U. пат. США 2963501 (Dec. 6, 1960).
330. Plueddemann E. P., Fanger G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2632 (1959).
331. Polis A., Ber. deut. chem. Ges., **18**, 1540 (1885); **19**, 1012 (1886).
332. Polmanteer K. E., частное сообщение.
333. Polmanteer K. E., англ. пат. 798667 (July 23, 1958); франц. пат. 1172177 (Feb. 6, 1959).
334. Polmanteer K. E., пат. США 2927907 (March 8, 1960).
335. Polmanteer K. E., Hunter M. J., J. Appl. Polymer Sci., **1**, 1 (1959).
336. Polmanteer K. E., Koch R. J., Ind. Eng. Chem., **49**, 49 (1957); пат. США 2842520 (July 8, 1958).
337. Polmanteer K. E., Servais P. C., Konkle G. M., Ind. Eng. Chem., **44**, 1576 (1952).
338. Polmanteer K. E., Weyenberg D. R., франц. пат. 1100170 (Sept. 16, 1955); англ. пат. 750534 (June 20, 1956).
339. Полякова А. М., Чумаевский Н. А., ДАН СССР, **130**, 1037 (1960).
340. Price F. P., J. Am. Chem. Soc., **70**, 871 (1948).
341. Price F. P., J. Polymer Sci., **37**, 71 (1959).
342. Price F. P., Martin S. G., Bianchi J. P., J. Polymer Sci., **22**, 41 (1956).
343. Price F. P., Martin S. G., Bianchi J. P., J. Polymer Sci., **22**, 49 (1956).
344. Prober M., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3224 (1955).

345. Prober M., Cooper G. D., франц. пат. 1116725 (May 11, 1956).  
346. Reuther H., Chem. Tech. (Berlin), 4, 451 (1952); Chem. Abstr., 47, 10934h (1953).  
347. Reuther H., Chem. Tech. (Berlin), 5, 268 (1953); Chem. Abstr., 48, 9774h (1954).  
348. Reuther H., Silikone, Ihre Eigenschaften und ihre Anwendungsmöglichkeiten, Steinkopff, Dresden, 1959.  
349. Reuther H., Reichel G., Plaste u. Kautschuk, 7, 171 (1960); Chem. Abstr., 54, 25734a (1960).  
350. Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., 1949, 124.  
351. Rochow E. G., пат. США 2258219 (Oct. 7, 1941).  
352. Rochow E. G., пат. США 2352974 (July 4, 1944).  
353. Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945); пат. США 2380995 (Aug. 7, 1945).  
354. Rochow E. G., An Introduction to the Chemistry of the Silicones, 2nd ed., Wiley, New York, 1951.  
355. Rochow E. G., Chem. Eng. News, 38, 51 (1960).  
356. Rochow E. G., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., 63, 798 (1941).  
357. Rochow E. G., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., 67, 1772 (1945).  
358. Rochow E. G., Le Clair H. G., J. Inorg. & Nuclear Chem., 1, 92 (1955).  
359. Rochow E. G., Patnode W. I., пат. США 2380996 (Aug. 7, 1945).  
360. Roth W. L., J. Am. Chem. Soc., 69, 474 (1947).  
361. Roth W. L., Ann. Rev. Phys. Chem., 2, 217 (1951).  
362. Roth W. L., Harker D., Acta Cryst., 1, 34 (1948).  
363. Rowe V. K., Spencer H. C., Bass S. L., Arch. Ind. Hyg. Occupational Med., 1, 539 (1950); J. Ind. Hyg. Toxicol. 30 (6), 322 (1948).  
364. Saam J. C., Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., 80, 4104 (1958).  
365. Saam J. C., Speier J. L., J. Org. Chem., 24, 119 (1959).  
366. Saam J. C., Speier J. L., J. Org. Chem., 24, 427 (1959).  
367. Saam J., Speier J., J. Am. Chem. Soc., 83, 1351 (1961).  
368. St. Pierre L. E., Dewhurst H. A., Bueche A. M., J. Polymer Sci., 36, 105 (1959).  
369. Sasin M., Cermak J., Chem. listy, 51, 1766 (1957); Chem. Abstr., 52, 4534 (1958).  
370. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., 66, 1707 (1944).  
371. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., 68, 954 (1946).  
372. Sauer R. O., пат. США 2647136 (July 28, 1953).  
373. Sauer R. O., пат. США 2730540 (Jan. 10, 1956).  
374. Sauer R. O., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., 70, 3590 (1948).  
375. Sauer R. O., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., 70, 4258 (1948).  
376. Sauer R. O., Mead D. J., J. Am. Chem. Soc., 68, 1794 (1946).  
377. Savidan L., Bull. soc. chim. France, 1953, 411.  
378. Schmidt M., Schmidbaur H., Angew. Chem., 70, 704 (1958).  
379. Schomaker V., Stevenson D. P., J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941).  
380. Schumb W. C., Stevens A. J., J. Am. Chem. Soc., 72, 3178 (1950).  
381. Schuyten H. A., Weaver J. W., Reid J. D., J. Am. Chem. Soc., 69, 2110 (1947).  
382. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., 68, 356 (1946).  
383. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., 68, 2294 (1946).  
384. Сергеева З. И., Долгов Б. Н., Житович Д. Д., Труды конференции по химии и практическому применению кремнийорганических соединений, Ленинград, № 1, 235 (1958).  
385. Сергеева З. И., ЖОХ, 30, 694 (1960).  
386. Servais P. C., пат. США 2485928 (Oct. 25, 1949).  
387. Seyferth D., пат. США 2831009 (April 15, 1958).  
388. Seyferth D., J. Am. Chem. Soc., 81, 1844 (1959).  
389. Seyferth D., Rochow E. G., J. Polymer Sci., 18, 543 (1955).  
390. Shaffer L. H., Flanigen E. M., J. Phys. Chem., 61, 1591, 1595 (1957).  
391. Shaw R. A., J. Chem. Soc., 1957, 2831.  
392. Сказка В. С., Шалтыко Л. Г., Высокомолекулярные соединения, 2, 572 (1960).  
393. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Беляев В. И., ЖОХ, 24, 2202 (1954).  
394. Слободин Я. М., Шмуляковский Я. Е., ДАН СССР, 105, 958 (1955).  
395. Smith A. L., McHard J. A., Anal. Chem., 31, 1174 (1959).  
396. Societe Des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, франц. пат. 1198749 (Dec. 9, 1959).  
397. Sommer L. H., Ansul G. R., J. Am. Chem. Soc., 77, 2482 (1955).  
398. Sommer L. H., Dorfman E., Goldberg G. M., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946).  
399. Sommer L. H., English W. D., Ansul G. R., Vivona D. N., J. Am. Chem. Soc., 77, 2485 (1955).

400. Sommer L. H., Goldberg G. M., Gold J., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **69**, 980 (1947).
401. Sommer L. H., Masterson J. M., Steward O. W., Leithiser R. H., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2010 (1956).
402. Sommer L. H., Mitch F. A., Goldberg G. M., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2746 (1949).
403. Sommer L. H., Murch R. M., Mitch F. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1619 (1954).
404. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Kerr G. T., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **68**, 156 (1946).
405. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2282 (1946).
406. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **69**, 188 (1947).
407. Sommer L. H., Pioch R. P., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6337 (1953).
408. Sommer L. H., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., **68**, 485 (1946).
409. Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., **71**, 273 (1949).
410. Speier J. L., пат. США 2550205 (April 24, 1951).
411. Speier J. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 824 (1951).
412. Speier J. L., Jr., пат. США 2723987 (Nov. 15, 1955); англ. пат. 769496 (March 6, 1957).
413. Speier J. L., Address on Organofunctional Silicon Compounds, Organometallic Symposium, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, 1960.
414. Speier J. L., Hook D. E., пат. США 2823218 (Feb. 11, 1958).
415. Speier J. L., Webster J. A., J. Org. Chem., **21**, 1044 (1956).
416. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 974 (1957).
417. Speier J. L., Zimmerman R., Webster J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2278 (1956).
418. Spitz L. A., Richards D. O., J. Appl. Phys., **18**, 904 (1947).
419. Sprung M. M., Guenther F. O., J. Polymer Sci., **28**, 17 (1958).
420. Steinfink H., Post B., Fankuchen I., Acta Cryst., **8**, 420 (1955).
421. Steinman R., пат. США 2563288 (Aug. 7, 1951); пат. США 2688006 (Aug. 31, 1954); пат. США 2688007 (Aug. 31, 1954).
422. Steward O. W., Pierce O. R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1983 (1959).
423. Steward O. W., Pierce O. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1916 (1961).
424. Stock A., Hydrides of Boron and Silicon, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1933.
425. Sun K. H., Modern Plastics, **32**, 141 (1954).
426. Sutton L. E. et al., Chem. Soc. (London), Spec. Publ. № 11 (1958).
427. Sveda M., пат. США 2561429 (July 24, 1951).
428. Sveda M., пат. США 2562000 (July 24, 1951).
429. Swiss J., пат. США 2465296 (Mar. 22, 1949).
430. Tables of Dielectric Materials, Vol. II, Laboratory for Insulation Research, Mass. Inst. Technol., Cambridge, Massachusetts, 1945, p. 139.
431. Takiguchi T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2359 (1959).
432. Tarkow H., J. Polymer Sci., **28**, 35 (1958).
433. Tatlock W. S., Rochow E. G., J. Org. Chem., **17**, 1555 (1952).
434. Technical Bulletin, Dow Corning 200 Fluids, Dow Corning Corp., Midland. Michigan, 1952.
435. Te Grotenhuis T. A., пат. США 2742378 (April 17, 1956); пат. США 2841566 (July 1, 1958).
436. Thomson H. W., J. Chem. Soc., **1947**, 289.
437. Тобольский А., Свойства и структура полимеров, Изд. «Химия», М., 1964.
438. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., ЖОХ, **30**, 927 (1960).
439. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., ДАН СССР, **130**, 105 (1960).
440. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Цеткин В. И., ДАН СССР, **82**, 927 (1952).
441. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Цеткин В. И., ДАН СССР, **99**, 551 (1954).
442. Цветков Ю. Д., Бубнов Н. Н., Макульский М. А., Лазуркин С., Воеводский В. В., ДАН СССР, **122**, 1053 (1958).
443. Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н., Воеводский В. В., Высокмолекулярные соединения, **1**, 1805 (1959).
444. Tyler L. J., пат. США 2605274 (July 29, 1952).
445. Tyler L. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 770 (1955).
446. Ulbrich R., Z. Naturforsch., **9b**, 380 (1954).
447. Upton R. W., пат. США 2517945 (Aug. 8, 1950).
448. Urry G., Kaczmarszyk A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 751 (1960).

449. Вдовин В. М., Петров А. Д., ЖОХ, 30, 838 (1960).  
450. Vogel A. I., Cresswell W. T., Leicester J., J. Phys. Chem., 58, 174 (1954).  
451. Воронков М. Г., ЖОХ, 25, 469 (1955).  
452. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Дмитриева Н. А., ДАН СССР, 84, 959 (1952).  
453. Wacker-Chemie G. m. b. H., англ. пат. 841825 (July 20, 1960).  
454. Wagner G. H., пат. США 2632013 (March 17, 1953); пат. США 2637738 (May 5, 1953).  
455. Wagner G. H., Burnham M. M., англ. пат. 738541 (Oct. 12, 1955); пат. США 2746981 (May 22, 1956).  
456. Wagner G. H., Strother C. O., англ. пат. 670617 (April 23, 1952).  
457. Wannagat U., Liehr W., Angew. Chem., 69, 783 (1957); Z. anorg. u. allgem. Chem., 297, 129 (1958); 299, 341 (1959).  
458. Wannagat U., Niederprum H., Angew. Chem., 70, 745 (1958); 71, 574 (1959).  
459. Warren B. E., Biscoe J., J. Am. Ceram. Soc., 21, 259 (1938).  
460. Warrick E. L., J. Am. Chem. Soc., 68, 2455 (1946).  
461. Warrick E. L., пат. США 2460795 (Feb. 1, 1949).  
462. Warrick E. L., пат. США 2541137 (Feb. 13, 1951).  
463. Warrick E. L., пат. США 2634252 (April. 7, 1953).  
464. Warrick E. L., Ind. Eng. Chem., 47, 2388 (1955).  
465. Warrick E. L., J. Polymer Sci., 27, 19 (1958).  
466. Warrick E. L., пат. США 2958707 (Nov. 1, 1960).  
467. Warrick E. L., пат. США 2959569 (Nov. 8, 1960).  
468. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J., Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).  
469. Warrick E. L., Lauterbur P. C., Ind. Eng. Chem., 47, 486 (1955).  
470. Watanabe M., J. Ceram. Assoc. Japan, 1951, 135.  
471. Waterman H. I., van Herwijnen W. E. R., den Hartog H. W., J. Appl. Chem., 8, 625 (1958).  
472. Weir C. E., Leser W. H., Wood L. A., Research Paper 2084, J. Research Natl. Bur. Standards, 44, 367 (1950); Rubber Chem. and Technol., 24, 366 (1951).  
473. Weissler A., J. Am. Chem. Soc., 71, 93 (1949).  
474. Weissler A., Fitzgerald J. W., Resnick I., J. Appl. Phys., 18, 434 (1947).  
475. West J. P., пат. США 2716128 (Aug. 23, 1955).  
476. West R., Baney R. H., J. Am. Chem. Soc., 81, 6145 (1959).  
477. West R., Baney R. H., Powell D. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 6269 (1960).  
478. Wiberg E., Kruerke U., Z. Naturforsch. 8b, 610 (1953).  
479. Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 68, 691 (1946).  
480. Wilcock D. F., пат. США 2716129 (Aug. 23, 1955).  
481. Wilkins C. J., J. Chem. Soc., 1953, 3409.  
482. Wilson G. R., Paper, Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, Session II, Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.  
483. Wilson G. R., Smith A. G., J. Org. Chem., 26, 557 (1961).  
484. Wittenberg D., George M. V., Wu T. C., Miles D. H., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., 80, 4532 (1958).  
485. Wood L. A., Advances in Colloid Sci., 2, 57 (1946).  
486. Wood L. A., J. Polymer Sci., 28, 319 (1958).  
487. Wormuth W. J., Savage R. M., англ. пат. 781488 (Aug. 21, 1957).  
488. Wright J. G. E., Oliver C. S., пат. США 2448565 (Sept. 7, 1948).  
489. Wright N., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).  
490. Yamasaki K., Kotera A., Yokoi M., Ueda Y., J. Chem. Phys., 18, 1414 (1950).  
491. Yeager L. L., 6th Annual Technical Session, Society of the Plastics Industry, 1951.  
492. Young C. W., Servais P. C., Currie C. C., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).  
493. Young O. B., Dickerman C. E., Ind. Eng. Chem., 46, 364 (1954).  
494. Zack J. F., Jr., Warrick E. L., Knoll G., J. Chem. and Eng. Data, 6, 279 (1961).  
495. Zeitler V. A., Brown C. A., J. Am. Chem. Soc., 79, 4616 (1957).  
496. Zemany P. D., Price F. P., J. Am. Chem. Soc., 70, 4222 (1948).

# Кремний-, германий-, олово- и свинецорганические полимеры

*Р. Ингэм и Г. Джилмен*

## І. ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические полимеры можно подразделить на следующие основные типы: а) полимеры на основе связей кремний — кремний; б) полимеры на основе связей кремний — углерод; в) полимеры на основе силоксановых цепей и г) сетчатые силоксаны [378]. Однако не всегда можно достаточно определенно провести границу между этими различными типами полимеров. В настоящей главе рассматриваются первые два типа. Полимеры со связями Si — S — Si и Si — N — Si более близки к силиконам и поэтому не подвергаются детальному обсуждению. Что касается полимеров германия, олова и свинца, то в данную главу включены аналоги всех четырех вышеуказанных типов кремнийорганических полимеров.

Авторы упоминают о практическом применении органических полимеров элементов группы IVB, однако особо не подчеркивают это по следующим двум причинам. Большая часть исследований в этой области проведена лишь в самое последнее время и практическое применение указанных полимеров не получило еще достаточного развития.

За последние пять лет наблюдается необычайно бурное развитие химии высокомолекулярных соединений, составляющих предмет этой главы. Авторы сделали попытку включить все важнейшие публикации, появившиеся в литературе до 1960 г. включительно, и даже некоторые источники, опубликованные в 1961 г. Следствием подобного стремления авторов охватить весь более или менее значительный материал явился весьма сжатый стиль изложения содержания статей. Широкое использование структурных формул и уравнений оказывает большую помощь в создании удовлетворительной картины огромного объема опубликованных в последнее время работ.

## II. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Химия полиорганосилоксанов уже обсуждена в предыдущей главе. Поэтому данный раздел ограничен веществами, содержащими только связи кремний — кремний и кремний — углерод. Хотя при упоминании кремнийорганических полимеров обычно представляют в первую очередь силиконы, все-таки значительное внимание уделяется и другим типам кремнийорганических полимеров [102, 128, 186, 378].

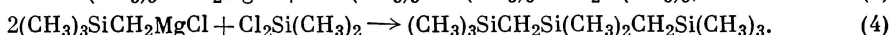
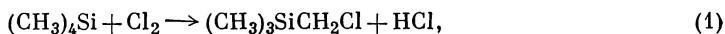
### А. Полисилметилены

Полисилметилены являются аналогами силиконов, в которых кислородные атомы замещены  $\text{CH}_2$ -группами. Эти соединения особенно интересны тем, что силметиленовая связь более стабильна по сравнению с силок-

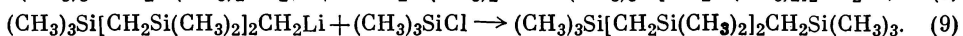
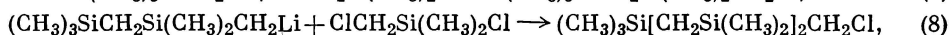
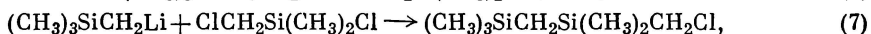
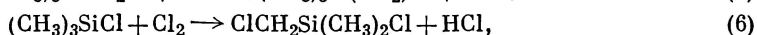


сановой. Однако большинство предложенных методов синтеза дает вещества с относительно короткими цепями.

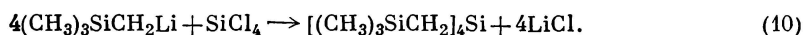
Силметиленовые соединения получены при реакции между хлорметилкремниевым гриньяровским реактивом и галогенидами кремния [38, 365, 420, 421]:



Гриньяровский реактив можно заменить соответствующим литийорганическим соединением, что в некоторых случаях даже улучшает выходы [365, 417, 421, 422]:

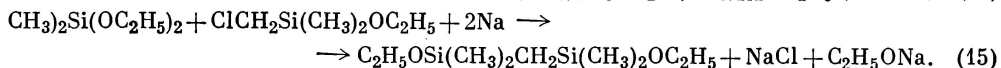
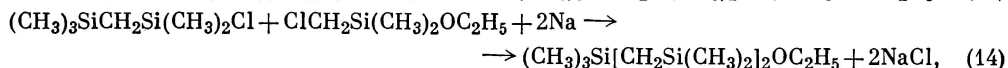
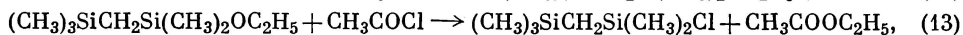
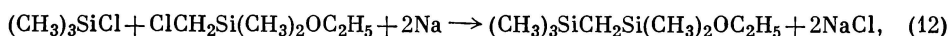
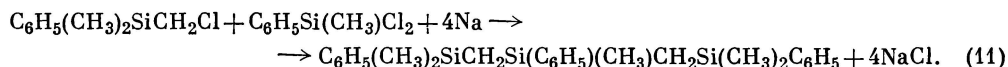


Этим методом синтезированы полисилметилены, содержащие от 2 до 5 атомов кремния. Подобным же образом получили *тетракис*-(триметилсилилметил)-силан из триметилсилилметиллития и тетрахлорида кремния [415, 417, 422]:



Совсем недавно появилось сообщение о реакциях трифенилсилиллития с галогенидами и метилгалогенидами [130]; были получены небольшие количества *бис*-(трифенилсилил)-метана, однако реакции, по-видимому, сложны и могут включать карбеновые промежуточные соединения.

Полисилметилены можно также синтезировать другим, хотя и сравнительно близким методом — реакцией между хлорметилкремниевыми производными и хлорсиланами в присутствии натрия [75, 91—94, 150—153, 155—157, 159]:



Таким методом получены соединения, содержащие до 5 атомов кремния. Этоксигруппа необходима для контролирования реакции, так как соединения типа  $\text{ClCH}_2\text{SiR}_2\text{Cl}$  в присутствии натрия очень быстро подвергаются самоконденсации. Обработка этоксипроизводных ацетилхлоридом или метильным гриньяровским реактивом приводит к замещению этоксигрупп атомами хлора или метильными группами. Таким образом, соединения можно гидролизовать до соответствующих силиконов [154]. Молекула может содержать хлорметильную и хлорсилановую группы; например  $\text{ClCH}_2\text{SiR}_2\text{Cl}$  и  $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiRCl}$  при действии щелочных металлов дают полимеры типа  $(-\text{CH}_2\text{SiR}_2-)_n$  и  $[(\text{CH}_2)_2\text{SiR}-]_n$  [95, 99, 110, 149, 159, 236]. Реакции протекают очень быстро, и удалось выделить лишь высокомолекулярные продукты. Взаимодействие соединений  $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiR}_2$  и  $\text{R}_2\text{ClSiCH}_2\text{SiR}_2\text{Cl}$

с натрием дает циклический тример  $(-\text{CH}_2\text{SiR}_2-)_3$  и более высокомолекулярные полимеры [89, 97, 158].

Пропускание хлористого метилена над системой кремний — медь при температуре  $300-400^\circ$  дает  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$ ,  $(-\text{SiCl}_2\text{CH}_2-)_3$ , а также более высокомолекулярные полимеры [103, 318, 320, 336, 337, 444]. Выход любого отдельного соединения обычно очень низок даже после продолжительных периодов перециклизации. Совсем недавно показано, что  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$  и  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Cl}$  также являются продуктами этой реакции [121, 124]. Подобные реакции с хлороформом [313], 1,1-дихлорэтаном [103, 356] и 2,2-дихлорпропаном [356] дают различные силметиленовые производные. К силметиленам ведут реакции диспропорционирования  $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{CHCl}_2$  и  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  над системой кремний — медь при температуре от  $300$  до  $400^\circ$  [312, 353, 382]. Соединения этого типа получают также при побочных реакциях, сопровождающих диспропорционирование метилхлорсиланов при  $400^\circ$  в присутствии хлористого алюминия [72, 384, 385]:



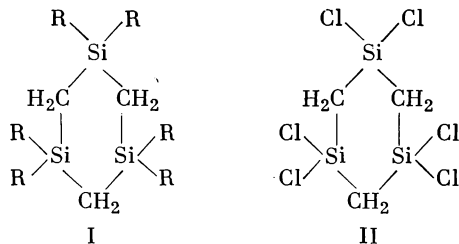
Аналогичная реакция триметилхлорсилана с комплексом, полученным из хлористого метилена и системы алюминий — медь, дает гексаметилдисилан,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\text{CH}_3$ , а также высокомолекулярные продукты [68]. При реакции бензола с трихлорсиланом в качестве побочных продуктов образуются  $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$  и  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  [28]. Атомы хлора в различных вышеупомянутых силметиленах легко замещаются органическими группами при действии соответствующих гриньяровских реагентов [70, 72, 117а, 117б, 182, 313, 315—319, 440—443].

Силметилены образуются также при термической перегруппировке гексаметилдисилана [399]:



При реакции бромистого метилена с триметилхлорсиланом в присутствии лития получают бис-(триметилсилил)-метан с малыми выходами [456]. Использование высших полиметиленовых дибромидов увеличивает выход соответствующих бис-(триметилсилил)-производных. Полисилметилены получают при пропускании через тихий разряд этилтриметилсилана и подобных соединений [8].

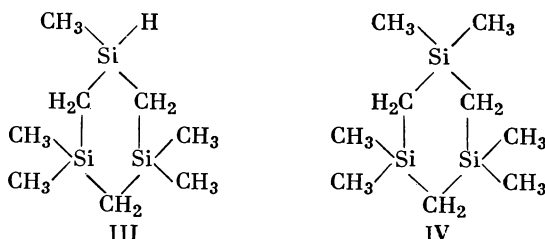
Особенно интересны циклические полисилметилены. Как уже упоминалось, циклический тример  $(-\text{CH}_2\text{SiR}_2-)_3$  (I) образуется при реакции  $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiR}_2$  или  $\text{R}_2\text{ClSiCH}_2\text{SiR}_2\text{Cl}$  с натрием [97], в то время как  $(-\text{SiCl}_2\text{CH}_2-)_3$  (II) является одним из продуктов реакции хлористого метилена с системой кремний — медь при  $300-400^\circ$  [121, 319, 336, 337, 351].



Недавно при термическом разложении тетраметилсилана получены следующие продукты при  $600-700^\circ$  [114—119]:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{22}$  (III),  $\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$  (IV),  $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{26}$ ,  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$  (V),  $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$  (VI),  $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$  (VII),  $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$  (VIII),  $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$  (IX),  $\text{Si}_8\text{C}_{24}\text{H}_{66}$

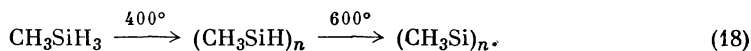
и  $\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$ ; для большинства этих соединений была доказана циклическая полисилметиленовая структура (III—IX).

В последней статье Фритц и Гробе [117в] сообщили, что при исследовании продуктов пиролиза тетраметилсилана они выделили соединение  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ ; для этого вещества была предложена необычная структура, содержащая двойную связь углерод — кремний,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si} = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ . Однако более вероятно, что это соединение представляет собой ранее полученный 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан [223а]:



Подобным же образом термическое разложение метилтрихлорсилана при  $700\text{--}800^\circ$  дает  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{CH}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$  (жидкость),  $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$  (кристаллическое вещество со структурой II),  $\text{Si}_4\text{Cl}_4\text{C}_9\text{H}_{20}$  (X) и  $\text{Si}_8\text{Cl}_{13}\text{C}_8\text{H}_{13}$  (XI) [112, 113, 120, 122].

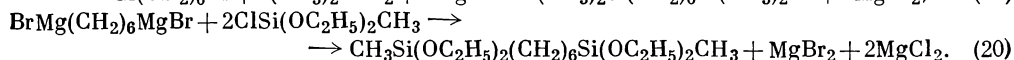
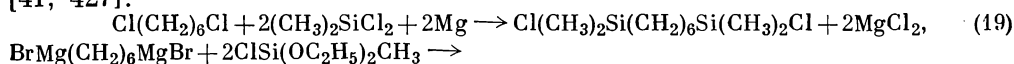
Аналогичные циклические соединения, содержащие скелет из чередующихся атомов кремния и углерода, были получены при термическом разложении диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана [122, 123]. Большинство этих циклических полисилметиленов имеет желтый цвет, а соединение XI обладает интенсивно красным цветом [120]. Полисилметиленовые производные получают также при термическом разложении метилсилана [462]:



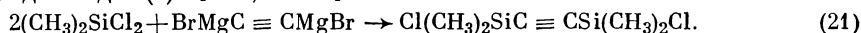
Получены также некоторые соединения типа  $(\text{R}_3\text{SiCH}_2)_3\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  или  $\text{Bi}$  [394а].

Синтезирован ряд полисилметиленовых соединений, в которых атомы кремния отделены друг от друга группами, большими, чем метиленовая. В литературе известен обзор соединений, содержащих 2 атома кремния, отделенных друг от друга цепью из 2 или более атомов углерода [128].  $\alpha, \omega$ -Полиметилхлориды реагируют с системой кремний — медь при повышенных температурах, давая производные  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$  [103, 445]. Подобным же образом диспропорционируют галогенсиланы при нагревании над системой кремний — медь до  $300\text{--}400^\circ$ ; например,

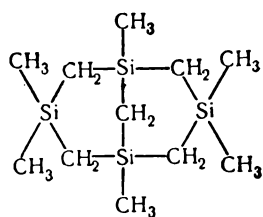
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  
 $(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)_2$  и  $(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$   
 образуются из  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  [355]. Для взаимодействия между хлорсиланами и  $\alpha, \omega$ -полиметилхлоридами использовали также магний [41, 427]:



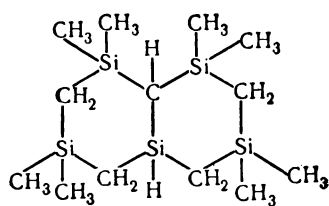
Ацетиленовые кремнийуглеводороды и хлорсиланы можно получить обработкой ацетиленовых гриньяровских соединений хлорсиланами в присутствии хлорида меди (I) [111, 260а].



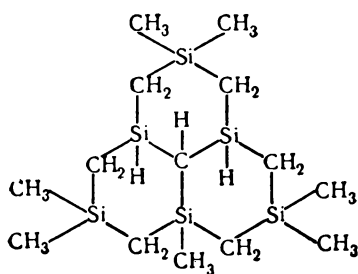
Взаимодействие диэтилдифторсилана с ацетиленом натрия дает полимер типа  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_2(\text{C} \equiv \text{CH})_2]_n$  [204а]. Смолообразные продукты образуют димагниеые производные 1,5-дихлорпентана и *n*-дибромбензола



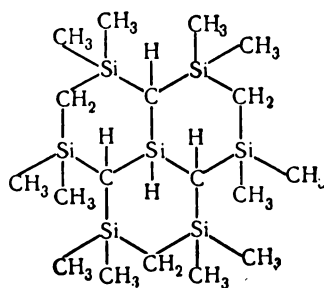
V



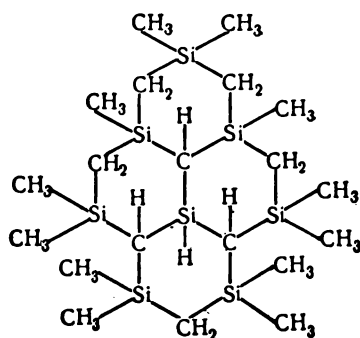
VI



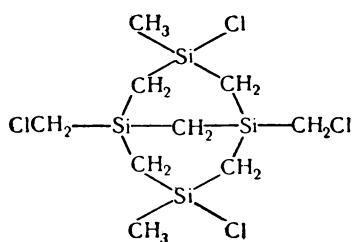
VII



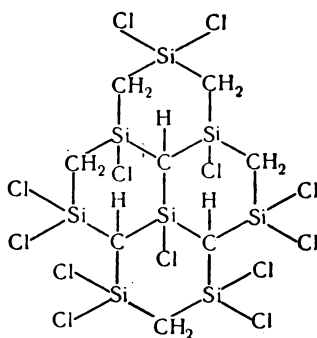
VIII



IX

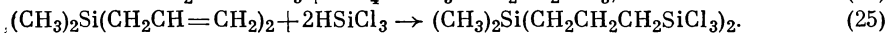
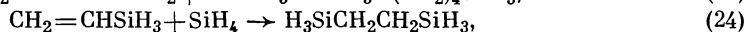
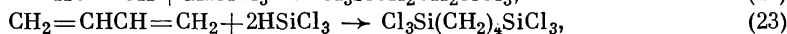
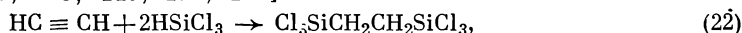


X



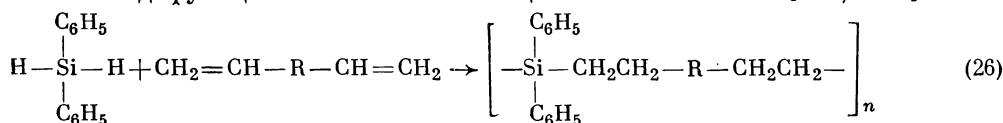
XI

с четыреххлористым кремнием [375]. Гидриды кремния в присутствии перекиси водорода или платины легко присоединяются к ацетиленам, полиолефинам и ненасыщенным алкилсиланам [2, 21, 29, 55, 101а, 147, 171, 176, 302а, 313г, 437, 438, 449, 451, 461]:



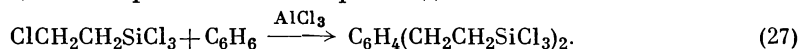
Подобные смолообразные продукты образуются при присоединении трихлорсилана к ненасыщенным связям в натуральном или синтетическом каучуке [24, 27, 30].

Недавно синтезировали полимеры при реакции дифенилсилана с различными дифункциональными ненасыщенными силанами [228, 229]:

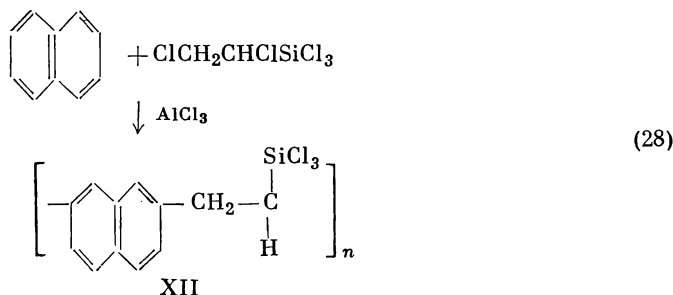


Полимерные продукты в виде смолоподобных твердых веществ или вязких жидкостей дают диаллилфталат, дивинилтетраметилдисилоксан, диаллиладипат, дивиниладипат, тетраметилендиметакрилат, дивинилбензол и гексадиен.

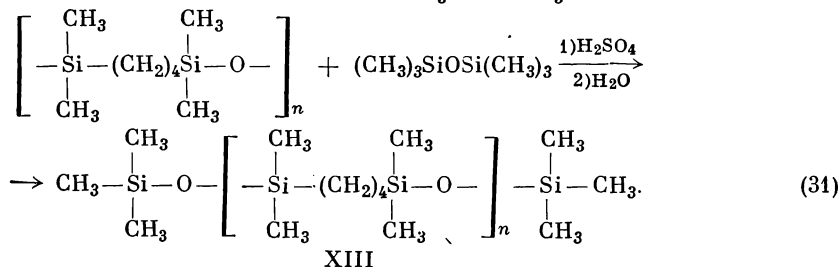
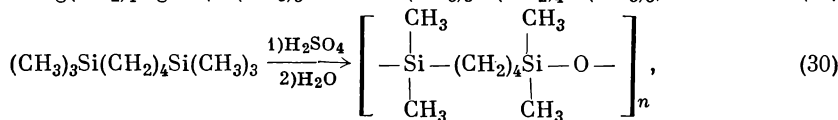
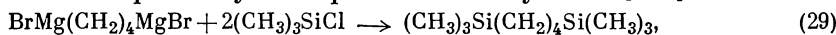
Взаимодействие между (хлоралкил)-хлорсиланами и ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия дает поли-(хлорсилалкил)-замещенные ароматические производные [172—174]:



Нафталин реагирует с (1,2-дихлорэтил)-трихлорсиланом, образуя смолоподобную массу, имеющую, вероятно, структуру XII. Все вышеприведенные поли-(хлорсилан)-производные гидролизуются, давая силоксановые полимеры.

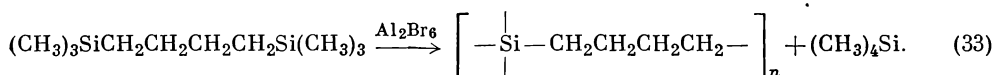
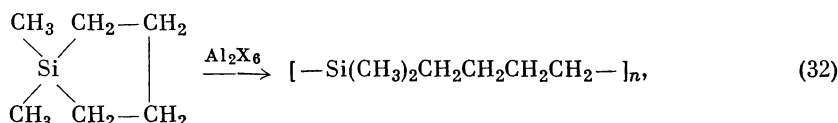
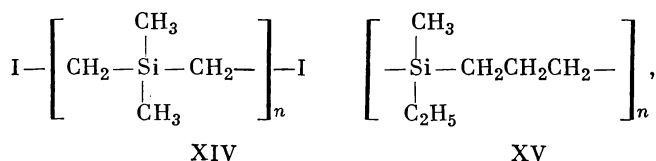


Подобные полимеры получены различными путями [418]:



Концентрированная серная кислота отрывает метильную группу от каждого атома кремния. Последующий гидролиз в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты дает силоксановую смесь, находящуюся в равновесии с гексаметилдисиоксаном в виде жидких линейных полимеров со структурой XIII, где  $n = 1-4$  [418].

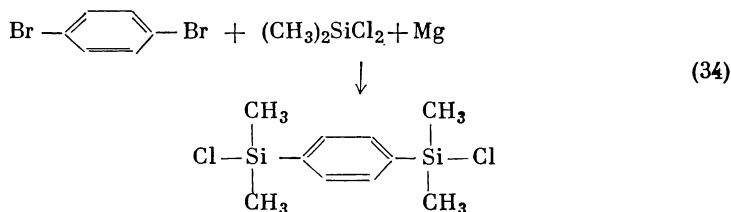
Реакция между *бис*-(иодметил)-диметилсиланом и магнием в эфире приводит к образованию полимерных продуктов, которые, вероятно, состоят из циклических соединений  $[-CH_2-Si(CH_3)_2CH_2-]_n$  и линейных полимеров со структурой XIV [374]. Полимеры типа XV получены при реакции  $CH_3(C_2H_5)Si(CH_2CH_2CH_2Cl)Cl$  с металлическим натрием [236]. 1,1-Диметилсилациклопентан и 1,4-*бис*-(триметилсилил)-бутан при обработке галогенидами алюминия дают полимеры [449а, 449б]:



Подобным же образом при нагревании 1,2-*бис*-(триметилсилил)-этана с бромистым алюминием выделены димер  $[-(CH_3)_2SiCH_2CH_2-]_2$  и тример  $[-(CH_3)_2SiCH_2CH_2-]_3$  [449в].

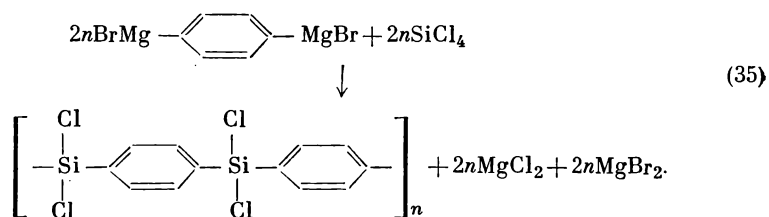
## Б. Полисилфенилены

Известны также полимеры, содержащие атомы кремния, связанные фениленовыми группами. В литературе описан целый ряд алкильных и арильных производных *n*-фенилендисилана [128]. Первое такое соединение  $n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$  получили Грютнер и Кауэр реакцией  $(C_2H_5)_3SiC_6H_4MgBr$  с диметилдихлорсиланом [14, 165]. Подобным же образом Санин [383] синтезировал некоторые дисилфениленовые производные. Сведя [427] и Чугунов [63а], видоизменив эту реакцию, присоединили *n*-дибромбензол к диметилдихлорсилану:



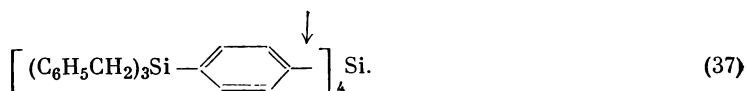
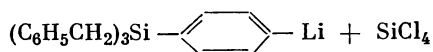
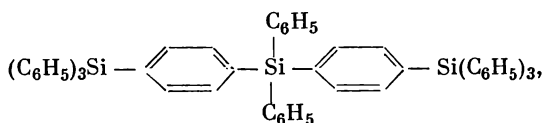
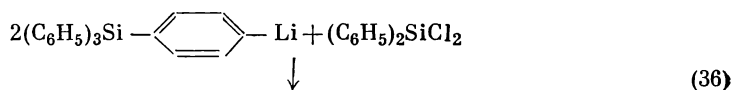
Гайнер [126] и Брид с сотрудниками [42] сообщили об аналогичной реакции между *n*-дибромбензолом и триэтоксиметилсиланом в присутствии магния с образованием  $n-BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_2CH_3$  и  $n-C_6H_4[Si(OC_2H_5)_2CH_3]_2$ . Рохов [375, 378] описал реакцию двойного гриньяровского реактива *n*-дибромбензола с четыреххлористым кремнием, которая дает смолообразный

полимер:

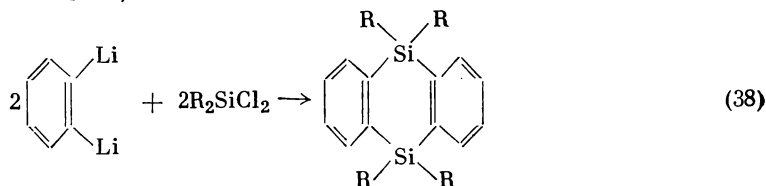


Флуоресцирующие кремнийорганические полимеры образуются при реакции монозамещенного гриньяровского производного дигалогензамещенного арилсоединения с галогенидом кремния в присутствии катализатора, способного образовывать свободные радикалы [128a]. Например, магний реагирует с избытком *n*-дибромбензола в эфире; последующая обработка диметилдихлорсиланом в присутствии хлорида кобальта (II) дает желтое твердое вещество, которое сильно флуоресцирует под действием ультрафиолетового света.

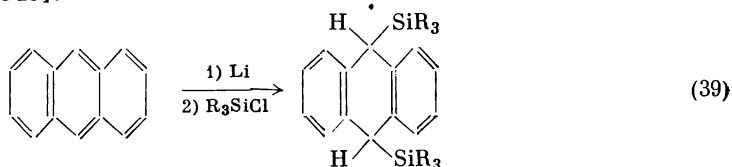
Соединения типа  $\text{R}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Li}$  легко соединяются с хлорсиланами [136, 424]:



Производные дигидросилантрена дает реакция соединений типа  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  с *o*-фенилендилитием [143, 144]:

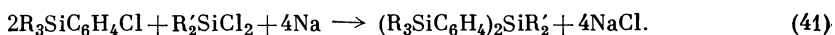
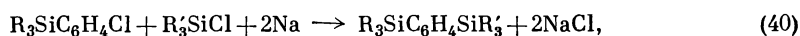


Используя дилитиевые промежуточные соединения, Баум [34] получил 4,4'-бис-(хлордиметилсилил)-бифенил и бис-[*n*-(хлордиметилсилилфенил)]-эфир. Антрацен и другие ароматические углеводороды взаимодействуют с металлическим литием и затем при обработке  $\text{R}_3\text{SiCl}$  дают дизамещенные производные [342, 343]:

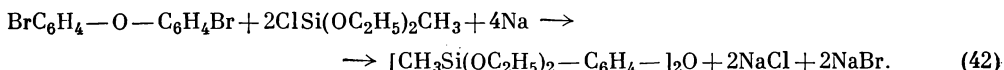


Кларк и сотрудники [67, 73, 78] получили в присутствии металлического натрия соединения силилзамещенных ароматических галогенидов с хлор-

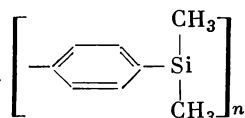
силанами:



Однако этим путем не удалось соединить *о*- или *п*-дихлорбензол с хлор-триметилсиланом. Подобные реакции ароматических галогенидов с хлор-диэтоксиметилсиланом описали Брид и сотрудники [41, 42]:



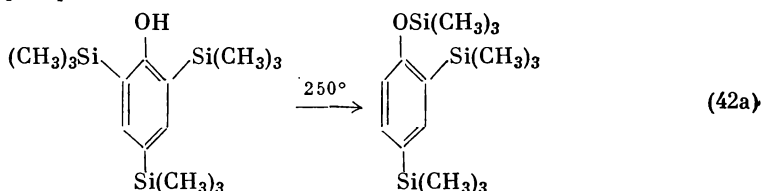
При прибавлении  $ClC_6H_4Si(CH_3)_3$  и  $[Cl(CH_3)_2Si]_2CH_2$  к расплавленному натрию в кипящем толуоле получили смешанный силметиленилфенилен  $[(CH_3)_3SiC_6H_4Si(CH_3)_2]_2$  [66]. Полимер, вероятно, типа XVI образуется, когда (*п*-хлорфенил)-диметилхлорсилан обрабатывается натрием [236].



XVI

Многие вышеописанные хлор- и этоксизамещенные силаны гидролизуются в водной среде с образованием гибридных ариленсилоксановых полимеров. Полимеры со связями Si — Si, Si — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — Si и Si — O — Si можно получить реакцией силоксана типа  $(ClC_6H_4(CH_3)SiO)_n$  и таких органосиланов, как  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$  или  $(CH_3)_2SiCl_2$ , в присутствии расплавленного натрия или калия [161]. Фениленовые связи увеличивают вязкость жидких полисилоксанов.

Поли-(триметилсилил)-фенолы подвергаются интересной термической перегруппировке [81a]:



Полагают, что *орто*-перегруппировка происходит преимущественно путем внутримолекулярных процессов, в то время как *мета*- и *пара*-перегруппировки включают межмолекулярные реакции десилилирования.

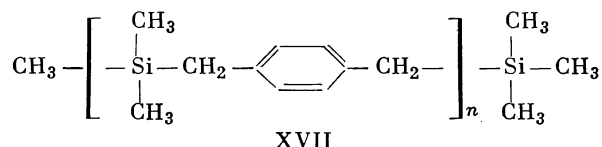
Ароматические хлорсиланы получают реакцией хлорсиланов с ароматическими углеводородами. В качестве побочных продуктов почти неизменно присутствуют силфениленовые производные. Например, бензол реагирует с трихлорсиланом в присутствии тригалогенидов бора и при повышенных температурах, образуя трихлорфенилсилан. Побочными продуктами этой реакции являются  $C_6H_5SiCl_2C_6H_4SiCl_3$  и  $C_6H_4(SiCl_3)_2$  [28, 160, 296]. Аналогичные продукты получают с другими хлорсиланами, например  $CH_3SiHCl_2$  [88], и различными хлорзамещенными бензолами [116, 26, 62, 86, 90, 107a, 147a], причем часто не требуется катализатор [62, 86, 90]. Молекулы могут содержать одновременно хлорфенильную и силановую группировки. Например, полимер можно получить термической конденсацией (хлорфенил)-метилфенилсилана при 400 — 700° [409a]. Полимерные хлорсиланы со связями Si — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — Si образуются при нагревании смеси метил- и фенилхлорсиланов в присутствии треххлористого бора [25]. Дихлордифенилсилан нагреванием от 210 до 300° в присутствии небольшого количества хлористого алюминия превращается в полимеры типа



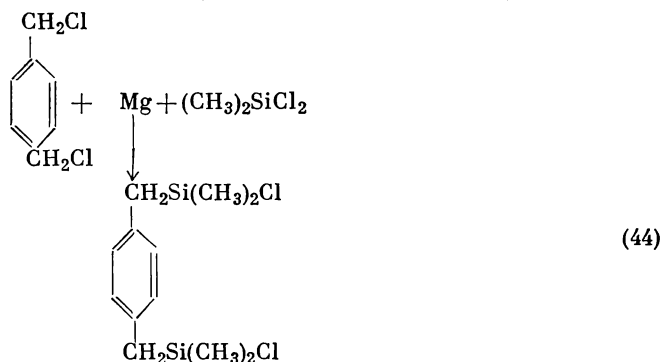
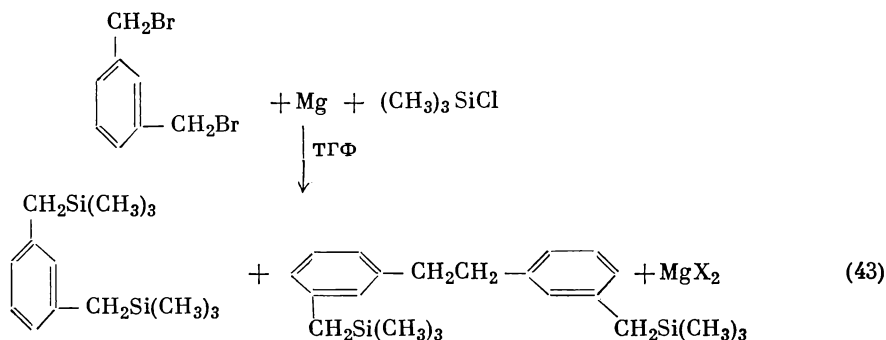
$C_6H_5Cl_2Si(C_6H_4SiCl_2)_n C_6H_5$  [69]. Можно использовать смесь различных фенилхлорсиланов, так как в присутствии хлористого алюминия легко происходит перераспределение фенильных групп и атомов хлора с образованием полимеров общей формулы  $Y_3Si(C_6H_4SiYCl)_n Y$ , где Y — атом хлора или фенильная группа.

При нагревании от 225 до 260° в присутствии хлористого алюминия гексахлорсилан и бензол дают  $C_6H_5SiCl_3$ ,  $Cl_3SiC_6H_4SiCl_3$ ,  $C_6H_5SiCl_2C_6H_4SiCl_3$  и остаток, содержащий полимерные хлорфенилсиланы, связанные фениленовыми группами [76]. Недавно установлено, что диметилбензол  $H_3SiC_6H_4SiH_3$  легко присоединяется к различным мономерным и полимерным веществам, содержащим кратные олефиновые связи. Эта реакция протекает при относительно низких температурах и наличии или отсутствии перекисных катализаторов [390]. Получающееся соединение может оказаться ценным поперечно-сшивающим агентом для различных линейных ненасыщенных полимеров. 1,3-Диметилбензол с хорошим выходом получен восстановлением 1,3-бис-(трихлорсилил)-бензола алюмогидридом лития [37a].

Вильсон и сотрудники [464—466] пытались синтезировать полимеры со структурой XVII. Несмотря на неудачу, они все же получили некоторые интересные силксилиленовые производные. Эти соединения образуются



при реакции дигалогенидов ксилола с соответствующими хлорсиланами в присутствии магния [уравнения (43) и (44)]. Продукт реакции по уравнению (44) бис-(диметилхлорсилил)-*n*-ксилол был заподимеризован в соответствующий полисилоксан. Чернышев и сотрудники [63] сообщили о подобном соединении — бис-(метилдихлорсилил)-ксилоле.

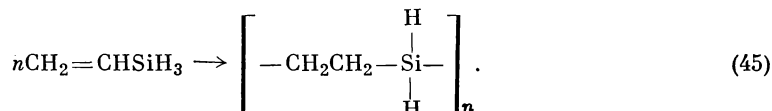


## В. Кремнийорганические полимеры из ненасыщенных силанов

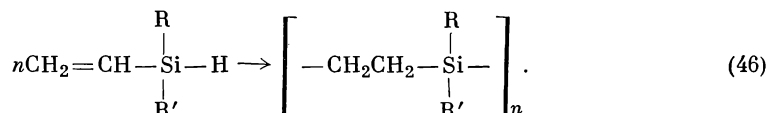
Кремнийорганические полимеры можно получать полимеризацией ненасыщенных силанов. Исследования полимеризации олефиновых силиконовых соединений проводились главным образом на винильных и аллильных производных. Здесь не рассматриваются методы синтеза винил- и аллилмономеров вследствие наличия соответствующих обзоров [102, 128, 204, 244, 324, 330, 346, 347, 403, 405].

### 1. Винилзамещенные силаны

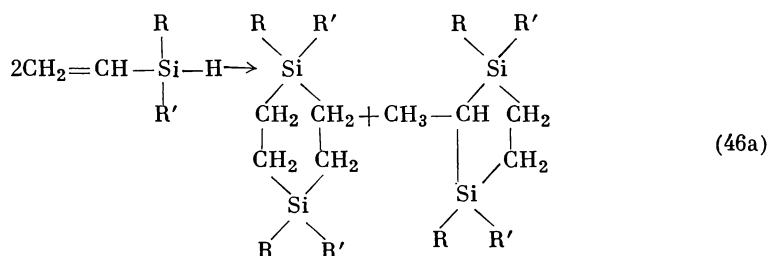
Винилсиланы полимеризуются с образованием белого твердого вещества при действии ультрафиолетового света [461]:



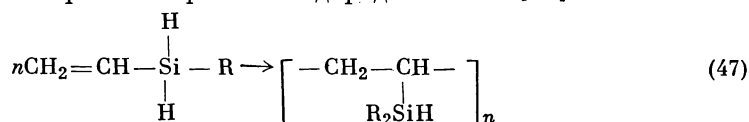
Различные органосиланы, содержащие винильную группу и водород у одного и того же атома кремния, можно полимеризовать в линейные полисилэтилены при атмосферном давлении, применяя в качестве катализатора платину, суспендированную на тонкоизмельченном угле [83, 297, 450]:



Получающиеся полимеры весьма различны по вязкости в зависимости от природы R-групп. Полимеры, в которых обе R-группы являются анионами, представляют собой жидкие вещества; однако введение фенильных групп дает значительно более вязкие материалы. Кроме полимерных продуктов, могут быть выделены небольшие количества 1,4-дисилациклогексановых производных [83]. Более поздние работы показали, что циклические димеры представляют собой смесь 1,4-дисилациклогексана и 1,3-дисилациклопентана [84a]:



Чтобы получить сополимеры, вводят ненасыщенные углеводороды [450]. Если эти винил- и водородзамещенные силаны полимеризовать нагреванием в присутствии алкоголятов щелочных металлов и в отсутствие воды, то образующиеся полимеры сохраняют кремний-водородные связи [84]:



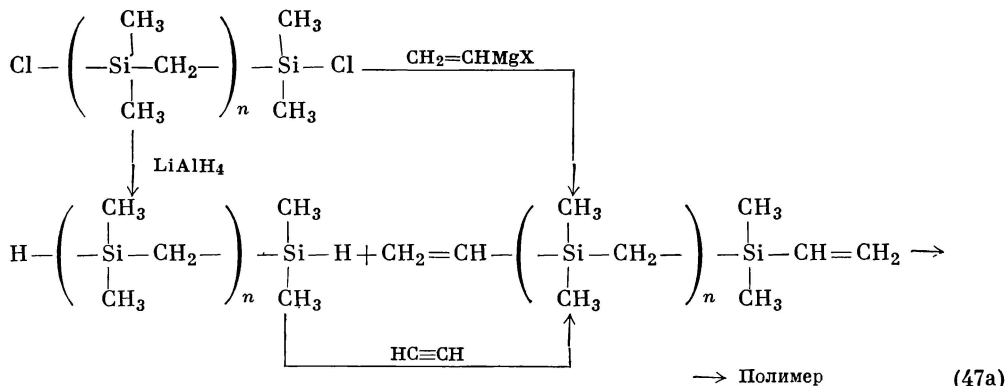
Эти полимеры способны к дальнейшему поперечному сшиванию путем замещения силанового водорода.

Изучена полимеризация триалкилвинилсиланов. Первые исследования, проведенные Ушаковым и Итенбергом [448], показали, что триэтилвинилсилан не полимеризуется в присутствии перекиси бензоила или серной кислоты. Петров и сотрудники [350] нагревали ряд винилзамещенных силанов до 130° в присутствии перекиси третичного бутила при давлении 5500 *at*. В этих условиях триэтилвинилсилан дает бесцветный октамер и триметилизопропенилсилан в виде вязкого димера; триметилпропенилсилан и триметил-(2-метилпропенил)-силан, также образующиеся в этой реакции, не полимеризуются. Позднее Полякова и сотрудники [362] расширили это исследование и нашли, что в отличие от метильных производных, триэтилпропенилсилан и триэтил-(2-метилпропенил)-силан дают жидкие вязкие полимеры. Однако им не удалось заполимеризовать триметил-(2-хлорвинил)-силан и триэтил-(2-хлорвинил)-силан. Тетравинилсилан дает в этих условиях твердый полимер [362]. Триэтилвинилсилан образует тетрамер при нагревании в присутствии перекиси третичного бутила и атмосферном давлении [350].

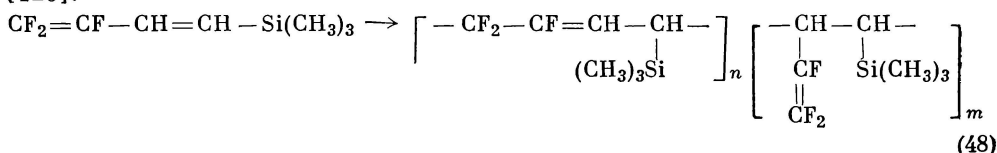
Коршак и сотрудники [239] также исследовали полимеризацию триалкилвинилсиланов. В присутствии перекиси третичного бутила при давлении 6000 *at* и температуре 120° триэтилвинилсилан полимеризуется намного быстрее, чем триметилвинилсилан или трипропилвинилсилан. Соединения с большими стерическими препятствиями, такие, как этилдиметил-(2-метилпропенил)-силан, этилдиметилпропенилсилан, триметил-(1-метил-2-бутенил)-силан и триметил-(1-циклогексенил)-силан, не полимеризуются в этих условиях.

Натта и сотрудники [323] установили, что триметилвинилсилан не образует твердых полимеров в интервале температур от 60 до 120° с катализаторами  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$  или  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$ . Последний катализатор дает высокополимеры из аллилсиланов (см. ниже). Коршак и сотрудники [233] получили жидкий низкомолекулярный полимер нагреванием триметилвинилсилана при 120° и давлении 6000 *at* с перекисью *трет*-бутила. Подобным же образом Каназаси [205] получил низкомолекулярный полимер нагреванием триметилвинилсилана при 150° в запаянной трубке в присутствии перекиси ацетила или бензоила.

Полимеры можно синтезировать последовательным присоединением полисилметиленовых дигидридов к дивинилполисилметиленовым производным, причем оба исходных вещества получают из одного и того же дихлорполисилметилена [161a].

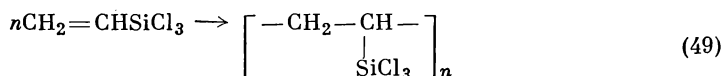


Интересна полимеризация триметил-(3,4,4-трифтордиен-1,3-ил)-силана [129]:



Это соединение при нагревании до 100° в запаянной трубке с небольшим количеством перекиси ацетила образует белое устойчивое твердое вещество. Исследование его инфракрасных спектров указывает на наличие связей  $-\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}-$  и  $\text{CF}_2=\text{CF}-$  и отсутствие связей  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . В патентной литературе имеется краткое сообщение по полимеризации триалкил-(1-хлорвинил)-силанов [416].

Данные по полимеризации винилтрихлорсилана нагреванием в присутствии перекиси противоречивы [447, 452]. Винилтрихлорсилан полимеризуется при умеренных давлениях и без катализатора нагреванием от 250 до 290°:



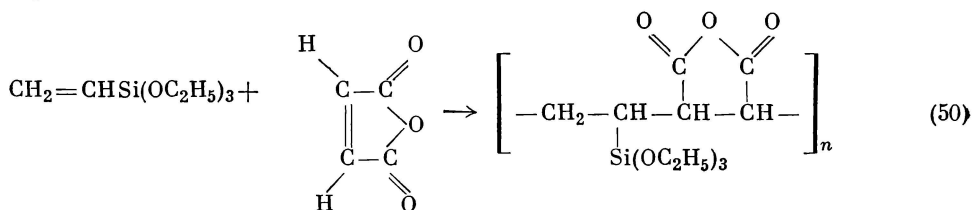
Обычно получают низкомолекулярные полимеры (главным образом тетрамеры) [452]. (1-Хлорвинил)-трихлорсилан полимеризуется с удивительной легкостью. Облучение этого мономера ультрафиолетовым светом дает твердый полимер в течение 32 час [419]. Однако подобного явления не происходит у (1-хлорвинил)-триметилсилана или винилтрихлорсилана. Винилтриэтилсилан, в отличие от винилтрихлорсилана, легко полимеризуется в присутствии перекисей [306, 452], при этом получается прозрачная вязкая бесцветная низкомолекулярная жидкость. Низкий молекулярный вес объясняется наличием равновесия между полимером и мономером.

Описанные выше полимеры при гидролизе, вероятно, поперечно сшиваются с образованием силоксановых связей. Подобные полимеры можно также приготовить обратным методом. Винилхлорсиланы и винилалкоксисиланы гидролизуют до поливинилсилоксанов, которые в свою очередь способны к дальнейшей полимеризации благодаря наличию ненасыщенных связей [13а, 20а, 45, 50б, 77, 164а, 187, 188, 206, 297а, 452]. Галогениды винилмагния реагируют с  $\omega, \omega'$ -дихлорполисилоксанами, образуя дивинилполисилоксаны, которые, в свою очередь, можно полимеризовать с перекисью третичного бутила до нерастворимых поперечно-сшитых продуктов [162, 164]. Обычно во многих получаемых в настоящее время силиконах содержится около 1% винильных групп, которые необходимы при синтезе силиконового каучука [105в, 290, 424а]. Силиконовый каучук с высоким содержанием винильных групп можно вулканизовать, как и органические каучуки, при помощи серы. Виниловые силиконы удобны также в качестве материала для стеклянных волокон [290, 448а].

Дисилоксаны типа  $(\text{R}_2\text{SiH})_2\text{O}$  реагируют с ненасыщенными силанами  $\text{R}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  в присутствии платина(IV)хлористоводородной кислоты в качестве катализатора с образованием полимерных продуктов [243, 361, 372д]. Полагают, что дивиниловые мономеры взаимодействуют с эквивалентными количествами дисилоксана с образованием циклических продуктов, диаллиловые же мономеры дают линейные полимеры. Силоксаны и полисилоксаны типа  $(\text{R}_2\text{SiH})_2\text{O}$  реагируют также с ацетиленом и его производными. Образующиеся полимеры вследствие наличия винильных групп способны к дальнейшей полимеризации в присутствии перекисного инициатора с образованием твердых нерастворимых продуктов [163, 363]. В более раннем патенте описывается реакция силана, содержащего одну или более связей  $\text{Si}-\text{H}$ , с ненасыщенными углеводородами в присутствии платинового катализатора [450]; например, винилдихлорсилан при 250° и 160 ат дает жидкий полимер, не содержащий реакционноспособных атомов водорода.

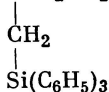
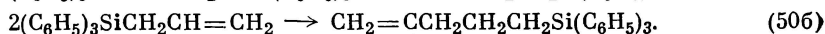
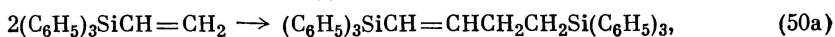
Винилсиликоновые соединения способны к сополимеризации с различными виниловыми мономерами. Такие соединения, как тетравинилсилан, могут сополимеризоваться со стиролом, метилметакрилатом или винилацетатом, образуя поперечно-сшитые полимеры [46]. Соединения типа  $\text{CH}_2=\text{CClSiR}_3$  сополимеризуются со стиролом или винилхлоридом [416]. Исследована сопо-

лимеризация винилтрихлорсилана с различными виниловыми мономерами [447]. Предполагается, что винилтрихлорсилан способен сополимеризоваться (в ограниченной степени) с различными олефинами типа стирола или изобутилена в присутствии кислотного катализатора, а также с виниловыми мономерами типа винилацетата или метилметакрилата в присутствии перекисных катализаторов [452]. Винилметилдихлорсилан и винилэтилдихлорсилан не образуют легко сополимеров с виниловыми мономерами при нагревании в присутствии 2,2'-азо-бис-(2-метилпропионитрила). Однако винилметилдихлорсилан дает сополимер в этих условиях с винилпирролидином, но с небольшими выходами [402]. В отличие от соответствующих хлорсиланов винилтриэтоксисилан легко сополимеризуется с этилмалеатом и малеиновым ангидридом, образуя твердые хрупкие смолы с молекулярными весами вплоть до 3000 [452]:



Проведено краткое исследование сополимеризации различных винилалкоксисиланов с винилхлоридом и акрилонитрилом [435]. Изучена сополимеризация метилвинилполисилоксана с метилметакрилатом в присутствии перекисного катализатора [81, 188, 380]. Термически стабильные водорастворимые вещества получены сополимеризацией винилзамещенных силоксанов с олефиновыми пирролидинонами [20, 359].

Винил- и аллилтриорганосиланы димеризуются при 200° с небольшими количествами триизобутилалюминия. Структура этих димеров установлена превращением их в насыщенные соединения [200a]:



## 2. Аллилзамещенные силаны

Полимеризация аллилзамещенных силанов привлекает большее внимание, чем полимеризация виниловых аналогов. Большинство исследователей считают, что аллилсиликоновые соединения полимеризуются значительно легче по сравнению с винилсиликоновыми. Коршак и сотрудники [239] установили, однако, более легкую полимеризацию алкилвинилсилана по сравнению с алкилаллилсиланами.

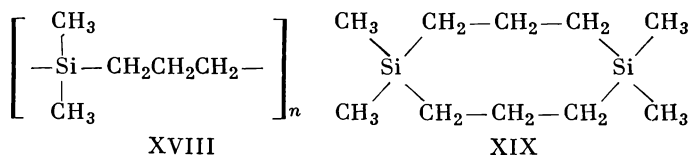
Осуществлена полимеризация тетрааллилсилана нагреванием в присутствии органической перекиси или таких катализаторов, как линолеат кобальта, хлорид олова (IV) или трифторид бора [261]. Термическая полимеризация тетрааллилсилана ускоряется, вероятно, карбонатами щелочных металлов и различными окислительными реагентами [44, 377]. Известно также, что аллилтриметилсилан легко образует низкомолекулярные полимеры в присутствии хлористого алюминия [423]. Еще в 1949 г. Яковлев указал на способность диаллилдиэтилсилана к полимеризации в присутствии перекиси бензоила и других катализаторов [475].

Петров и сотрудники [350] изучили полимеризацию ряда аллилзамещенных силанов, используя в качестве катализатора перекись третичного бутила, при давлении 5500 ат и 130°. В этих условиях аллилтриалкилсиланы

дают низкомолекулярные полимеры (от тримеров до пентамеров), в то время как диаллилдиалкил- или диаллилдиарилсиланы образуют твердые пространственные полимеры желтого цвета. Триаллилметилсилан, тетрааллилсилан и тетраметаллилсилан дают бесцветные жесткие пространственные вещества. Полякова и сотрудники [362] нашли, что в вышеуказанных условиях полимеризуются самые разнообразные аллилзамещенные силаны. Ряд диаллил-, триаллил- и тетрааллилпроизводных силанов дают твердые полимеры [362]. Коршак и сотрудники [232, 239] исследовали другие аллилсиликоновые соединения и нашли, что металлилсиланы полимеризуются труднее аллилсиланов; аллилтрибутилсилан, диметаллилдиметилсилан, тетраметаллилсилан и диаллилметилсилан не образуют высокомолекулярных веществ при нагревании в присутствии перекиси бензоила или под влиянием таких ионных катализаторов, как хлористый алюминий или трифторид бора.

Микулашова и Гривик [184, 298, 299] изучили полимеризацию аллилтриметилсилана, диаллилдиметилсилана, триаллилметилсилана и тетрааллилсилана при температурах 110—150° в присутствии перекиси третичного бутила. Наиболее трудно полимеризуется аллилтриметилсилан. Все эти мономеры дают низкомолекулярные вещества. В присутствии перекисей диаллилдиметилсилан и диаллилдифенилсилан полимеризуются с образованием твердых полимеров [56]. В патентной литературе имеются сведения по полимеризации тетрааллилсилана, триаллилметилсилана и аллилдиметилсилана при нагревании от 200 до 300° в кислородсодержащей атмосфере [22].

Миронов и Петров [302] получили парафиноподобный полимер из аллилдихлорсилана кипячением с обратным холодильником в присутствии платинированного угля; подобным же образом аллилдиэтилсилан и аллилдифенилсилан дают полимеры в виде вязких жидкостей. Миронову и Петрову не удалось заподимеризовать в этих условиях аллилдиметилсилан, однако Кэрри и Гаррисон [85] сообщили, что этот полимер гладко полимеризуется с образованием бесцветной вязкой жидкости при нагревании с обратным холодильником в присутствии платинированного угля. Данные ядерного магнитного резонанса подтверждают линейную структуру (XVIII) для этого жидкого полимера. Однако если реакцию проводить в толуоле, то наряду с линейным полимером получается небольшое количество кристаллического циклического димера (XIX) [85].



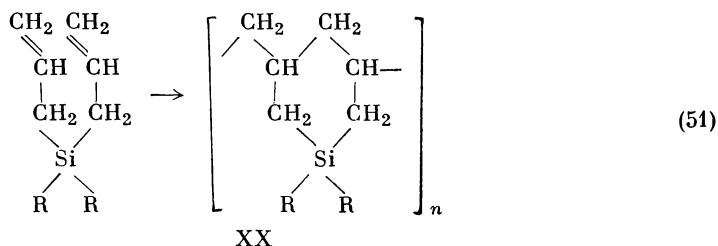
XVIII

XIX

Коршак и сотрудники [234] установили, что соединения  $\text{R}_2\text{HSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  дают при нагревании в присутствии платинированного угля полимеры с повторяющимся звеном  $-\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ . Однако при получении этих полимеров в присутствии органических перекисей связи  $\text{Si}-\text{H}$  сохраняются и повторяющимся звеном является, вероятно,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H})\text{CH}_2-$ .

За последние три года возросло внимание к полимеризации аллилзамещенных силанов на катализаторах Циглера. Натта и сотрудники [322, 323] получили с хорошими выходами низкомолекулярные жидкости при нагревании аллилсилана  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiH}_3$  до 70° в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{TiCl}_4$ ; если вместо четыреххлористого титана взять треххлористый титан, то получается кристаллический полиаллилсилан, который вследствие присутствия связей  $\text{Si}-\text{H}$  может легко сшиваться. Аллилтриметилсилан дает кристаллические полимеры в присутствии любого из вышеуказанных катализаторов [323]. Имеется несколько других сообщений, появившихся в последнее время, по полимеризации триалкилаллилсилана в присутствии катализаторов Циглера [57а, 307а, 307б, 313а, 313д]. Топчиев и сотрудники [313в, 313д, 439] исследо-

вали полимеризацию диаллилдиметилсилана и диаллилдиэтилсилана, используя комплексный катализатор  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ , и получили жидкие и твердые полимеры, причем из жидких можно изолировать тримеры, тетрамеры и пентамеры. Изучение полимеризации диаллилдиметилсилана и диаллилметилфенилсилана с катализатором  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$  показывает, что первый мономер образует белые твердые полимеры, а второй дает резиноподобные продукты [40]. Для этих полимеров была предложена циклическая структура XX [57, 231, 286].



Полимеризация диаллилдиметилсилана и диаллилдиэтилсилана в присутствии перекиси бензоила не идет, однако эти мономеры дают низкомолекулярные полимеры при использовании катализатора  $(C_2H_5)_3Al - TiCl_4$  [231]. В аналогичных условиях Батлер и Стекмен [56, 57] получили бензолрастворимые полимеры из диаллилдиметилсилана и диаллилдифенилсилана, но попытки полимеризовать диметаллилдиметилсилан с катализатором Циглера оказались безуспешными. Полимеризация диаллилдиметилсилана в присутствии катализаторов Циглера исследовалась также Марвелом и Вулфордом [286].

Аллилалкоксисиликоновые производные типа металлитриэтоксисилана легко полимеризуются при нагревании в присутствии органической перекиси, образуя жесткие прозрачные пленки [428, 457, 459]; аналогичным образом полимеризуется диаллилдихлорсилан [447]. Вероятно, эти полимеры при гидролизе поперечно сшиваются с последующим образованием силоксановых связей. При гидролизе диаллилдиетоксисилана и других подобных аллилалкоксисиликоновых соединений с последующей полимеризацией ненасыщенных связей также образуются сетчатые полимеры [429 — 431, 458, 460]. Полимеры этого типа можно получить аналогичной обработкой аллилхлорсиликоновых соединений типа диаллилдихлорсилана [1, 187, 188, 331]. Сетчатые продукты получают при многократном присоединении дигидридов полисилоксана к диаллилполисилоксанам [163] и при присоединении тетраалкилдисилоксана к диаллилдиалкилсиланам [357].

Аллилсиликоновые соединения легко образуют сополимеры с различными виниловыми мономерами. В старой патентной литературе [261] описана сополимеризация тетрааллилсилана с алкидными смолами, винилацетатом, стиролом, эфирами акриловой кислоты и другими мономерами в присутствии перекисного катализатора. Исследована также сополимеризация тетрааллилсилана с винилацетатом и метил- или бутилметакрилатом [277]. Известны патенты по сополимеризации тетрааллилсилана, триаллилметилсилана и диаллилдиметилсилана со стиролом, винилхлоридом, винилацетатом и метилметакрилатом в присутствии перекисного катализатора [46, 366]. Коршак и сотрудники [232, 362] исследовали сополимеризацию ряда аллилзамещенных силанов с метилметакрилатом и стиролом с перекисным катализатором; продукты представляли собой твердые вещества. Микулашова и сотрудники [300] сообщили о сополимеризации тетрааллилсилана и триаллилметилсилана с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила. В аналогичных условиях Живухин и Соболевская [478] получили сополимеры диаллилдиметилсилана и аллилтриметилсилана со стиролом, метилметакрилатом,

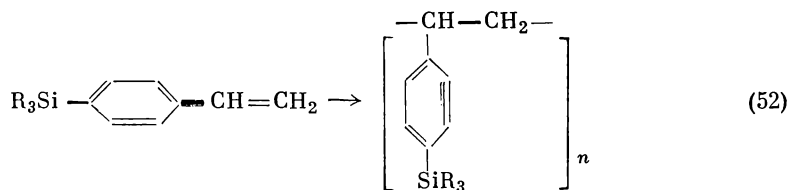
акрилонитрилом и винилацетатом. Живухин [478] сообщает, что кремнийорганические мономеры не задерживают полимеризацию виниловых мономеров, Колесников же [231а] и Микулашова [300] пришли к противоположному выводу.

Наметкин и сотрудники [314] исследовали сополимеризацию диаллилдиметилсилана и диаллилметилфенилсилана с пропиленом в присутствии циглеровского катализатора. Сообщалось о сополимеризации различных аллилалкоксисиланов с аллилфталатом или аллилкарбонатом в присутствии перекисного катализатора [457, 459]. Аллилхлорсиликоновые соединения также образуют сополимеры с виниловыми мономерами [447, 457]. Металлилтриэтоксисилан и родственные соединения образуют стеклообразные сополимеры с эфирами малеиновой и фумаровой кислот [51, 175, 269], а диаллилдизтоксисилан и родственные соединения образуют сополимеры с фторированными олефинами [125]. Тетрааллилортосиликат сополимеризуется с метилметакрилатом и акрилонитрилом [477]. Способны полимеризоваться различные органосилилакрилаты и органосилилметакрилаты [8а, 292а]. Продукты, полученные при присоединении полисульфида водорода к различным аллилзамещенным силанам, способны полимеризоваться в эмульсии или растворе с образованием веществ, содержащих кремний и серу [321]. Получены полимеры при реакции дифенилсилана и других диорганосиланов с диаллилфталатом и другими диаллильными сложными эфирами [229а], а также с диаллилсульфидом или диаллилсульфоном [323в].

### 3. Силилстироловые соединения

Кремнийорганические производные стирола изучались различными авторами. Раньше они синтезировались дегидратацией [341, 472] или реакцией отщепления хлористого водорода [52, 268, 280, 281] соответствующих органосиланов. Доступность *n*-винилфенилмагниихлорида позволила на основе реакции этого гриньяровского реагента с галогенсиланами разработать лучший метод синтеза силилстироловых соединений [101, 227, 282, 329, 358, 391].

Баннелл и Гатчер [52] впервые осуществили полимеризацию кремнийорганических производных стирола: *n*-трихлорсилилстирол полимеризовался при нагревании в присутствии перекисного катализатора. Изучена также полимеризация *n*-триметилсилилстирола, *n*-триэтилсилилстирола и *n*-триметилсилил- $\alpha$ -метилстирола [22, 237, 238, 329, 358, 472].



Эти мономеры легко полимеризуются при температуре от 70 до 90° в присутствии радикальных инициаторов, предпочтительно 2,2'-азо-бис-(2-метилпропионитрила), давая бесцветные прозрачные твердые вещества. Возможна также термическая полимеризация, но она требует продолжительного нагревания [329]. Некоторые авторы предлагают использовать высокие давления [237, 238]. *n*-Триметилсилилстирол полимеризуется в присутствии циглеровского катализатора  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$  [3136]. Также легко образуют различные полимеры и сополимеры *n*-(метоксиметилсилил)-стиролы [268а]. Имеется краткое сообщение о реакции *n*-винилфенилмагниибромида с четыреххлористым кремнием, которая дает способные к полимеризации продукты [101]. *n*-Триалкилсилилстироловые соединения легко сополимеризуются со стиролом или метилметакрилатом, образуя стеклообразные материалы [52, 237, 267, 283].



Хоуэл и Яковик [183а] предложили различные методы получения поли-(*n*-триметилсилилстирола). Этот кремнийсодержащий полимер получается при реакции поли-(*n*-бромстирола) и хлортриметилсилана с литием или взаимодействием поли-(*n*-стироллития) с хлортриметилсиланом.

Кроме указанных выше винил- и аллилсиликоновых производных также легко полимеризуются длинноцепочечные алкенилзамещенные силаны в присутствии перекисных катализаторов [13, 350, 362, 397]. 5-Триметилсилилпентен-1 с пиглеровскими катализаторами образует кристаллический полимер [323]. Многие органосиланы с сопряженными кратными связями легко полимеризуются во время стояния при комнатной температуре [232, 344, 352, 354, 400, 400в].

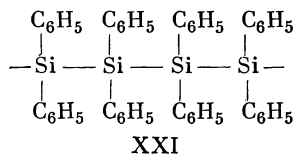
### Г. Органополисиланы

В заключение этого раздела уместно остановиться на органополисиланах. Связь кремний — кремний в общем является значительно менее устойчивой, чем связь углерод — углерод (для Si — Si 45 ккал/моль; для C — C 80 ккал/моль [360]). В то время как длина углеродной цепи почти не ограничена, известные в настоящее время кремниевые цепи относительно коротки. Значительное количество работ посвящено полисиланам  $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$  и поликремнехлоридам  $\text{Si}_x\text{Cl}_{2x+2}$ , однако они не являются кремнийорганическими соединениями и поэтому не рассматриваются в этом разделе.

Почти вся современная химия кремнийорганических соединений построена на основе работ Киппинга и его сотрудников. Это особенно касается области органополисиланов. Краткое изложение исследований Киппинга приведено в работе [364]. Ниже рассматриваются только трисиланы и высшие полисиланы. Обзор дисиланов дан в других работах [102, 324].

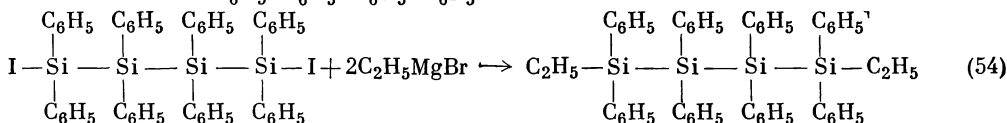
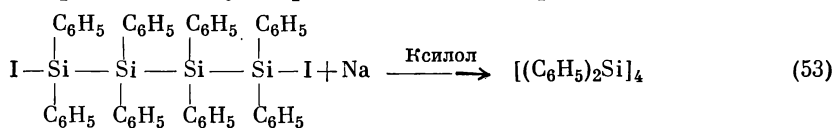
В 1911 г. Киппинг впервые сообщил об исследовании реакции между соединениями  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  и натрием [210]. В этой статье он сообщил о выделении 1,2-диэтил-1,2-дифенилсилена  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Однако еще раньше Ладенбург [262] при изучении реакции дихлордифенилсилана с натрием пришел к выводу, что в этой системе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  не образуется. После более обстоятельных исследований Киппинг также подтвердил, что реакция  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  с натрием не дает соединений с двойными связями кремний — кремний [216, 220, 221].

Одной из реакций, изученных Киппингом и сотрудниками в их обширных исследованиях, была реакция дихлордифенилсилана с натрием [211—216, 219, 221, 222, 426]. Когда реакция проводится выше температуры плавления натрия в отсутствие растворителя, то образуется сложная смесь свободных от хлора кремнийорганических веществ. Эта смесь в результате нескольких операций разделяется на шесть компонентов, причем из них наиболее исследованы два вещества — А и Б.



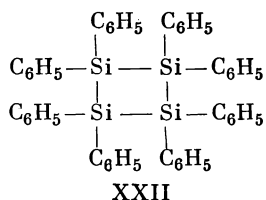
Соединению А Киппинг приписал структуру XXI [211—213, 215, 216, 221]. Эта структура дает удовлетворительное объяснение его высокой реакционной способности в реакциях, протекающих по свободнорадикальному механизму. Например, соединение А реагирует с одним эквивалентом иода с образованием 1,4-диiodоктафенилтетрасилана [221], а с атмосферным кислородом или нитробензолом дает силоксаны [211, 212]. С некоторыми галогенированными растворителями соединение А образует 1,4-дигалогенноктафенилтетрасилан. Результаты анализа соединения А показывают, что оно содержит

дифенилсилиленовые звенья, причем, согласно определению молекулярного веса, имеется четыре таких звена. Присутствие четырех дифенилсилиленовых агрегатов подтверждается двумя реакциями диодипроизводных [212, 221]:



Аналитические данные и определения молекулярного веса находятся в соответствии с предложенной для 1,4-диод- и 1,4-диэтилоктафенилтетрасилана структурой. Соединение А синтезировано также при реакции хлорфенокси-дифенилсилана с натрием [215].

Соединение Б заметно менее реакционноспособно, чем соединение А. Так, оно не реагирует с иодом и кислородом [221]; с хлористым алюминием в хлороформе дает нерастворимый продукт, низкое водородное число которого указывает на то, что большинство связей Si — Si разорвано [105]. На основании аналитических данных предполагают, что соединение состоит из дифенилсилиленовых звеньев. Для соединения Б Киппинг предлагает структуру XXII [214, 215, 221, 222]:

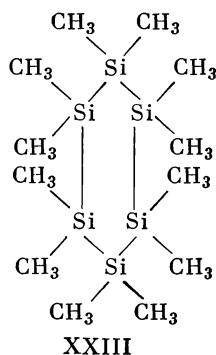


Криоскопическое измерение молекулярного веса согласуется со структурой октафенилциклотетрасилана [221]. Остальные четыре вещества, выделенные при реакции дихлордифенилсилана с натрием, представляют собой, вероятно, высшие полимеры, однако их строение не изучено [216]. Соединение Б при сухой перегонке образует тетрафенилсилан и трифенилсилан; остаток после перегонки содержит полимерные продукты с молекулярным весом порядка 4000 [219]. Соединение А при подобной перегонке дает также тетрафенилсилан и трифенилсилан; циклические продукты не образуются [219].

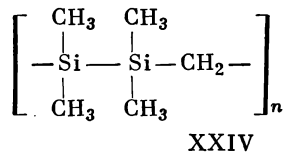
Реакция между дихлорди-*n*-толилсиланом и натрием в сухом толуоле в токе азота дает два изомера, очень похожие по своему поведению на соединения А и Б [426]. Результаты анализа указывают, что эти изомеры имеют формулу  $[(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}]_4$ ; им приписывают линейную и циклическую структуры подобно соединениям А и Б [216, 426]. Дибензилдихлорсилан при аналогичной реакции не дает подобных продуктов; в этом случае основным продуктом реакции является  $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4\text{O}$ , который всегда содержит небольшие количества гексабензилдисилоксана и тетрабензилсилана [216, 218]. Дихлордифенокси-силан при обработке натрием образует фенилортосиликат и богатые кремнием вещества неопределенной структуры [216, 436]. Взаимодействие натрия с фенилтрихлорсиланом приводит к неопределенному полимерному веществу, содержащему кислород и имеющему молекулярный вес около 5000 [217, 220, 223].

Диметилдихлорсилан реагирует с расплавленным натрием, давая главным образом не растворимое в углеводородах вещество вместе с небольшим количеством растворимого в углеводородах продукта. Лучше всего реакция протекает в автоклаве с бензолом в качестве растворителя [53, 54]. Продукт,

не растворимый в углеводородах, является полимером  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$  со средней степени полимеризации около 55. Растворимое в углеводородах вещество дает циклический гексамер — додекаметилциклогексасилан (XXIII) — и вещество, которое, по-видимому, является сополимером звеньев  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$  [53]. Подобным образом при реакции между смесью триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана с натрием образуются воскообразные полимеры типа  $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{CH}_3$  при кипячении с обратным холодильником в ксилоле [185]. Диэтилдихлорсилан при обработке расплавленным натрием в ксилоле образует высокополимерную белую консистентную смазку  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_n$

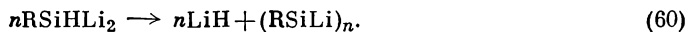
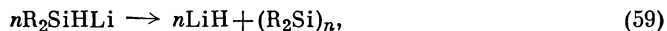
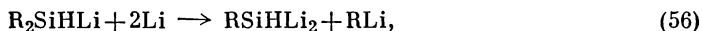


[98]. Полимеры, содержащие в основной цепи связи Si—Si и Si—C, образуются при обработке соединений  $\text{CH}_2(\text{SiR}_2\text{Cl})_2$  расплавленным натрием [71, 74]; например,  $\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$  реагирует с натрием, давая полимер XXIV:



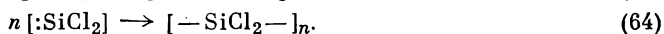
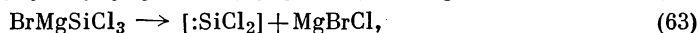
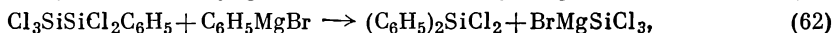
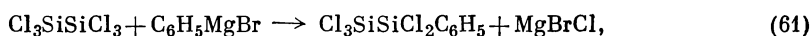
Не растворимые в углеводородах полимеры со связями Si—Si и Si—O—Si получают при реакции метилмагнийиодида с гексахлордисиланом с последующим гидролизом оставшихся связей кремний — галоген [284, 285]. Подобные полимеры получают частичным гидролизом различных органохлорсиланов с последующей реакцией между этими продуктами и натрием [96, 100].

Различные гидриды кремния при обработке сплавом натрия — калий в диэтиловом эфире или литием в тетрагидрофуране дают соответствующие силилсоединения щелочных металлов; побочными продуктами этих реакций являются полимерные вещества  $(\text{R}_2\text{Si})_n$ . Образование этих соединений можно объяснить уравнениями (55) — (60) [473, 474]:



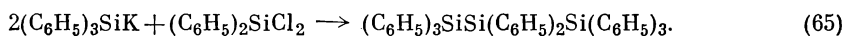
Восстановление четырехбромистого кремния кремнием при  $1200^\circ$  дает коричневый полупрозрачный смолообразный полимер  $(\text{SiBr}_2)_n$ . Этот полимер легко взаимодействует с реактивом Гриньяра, образуя вязкие масла типа  $(\text{R}_2\text{Si})_n$ , где R — метил, этил, пропил, бутил [386]. Аналогичный полимерный материал получается при реакции фенилмагнийбромидом с гексахлордисила-

ном. Эти реакции можно представить следующими уравнениями:

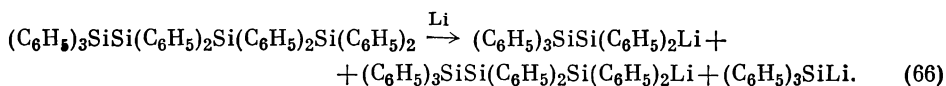


Имеются и другие сообщения о подобных полимерных смолах [133, 473].

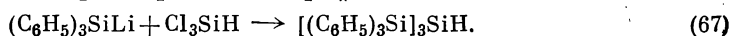
Хотя гексаарилдисиланы и гексаарилдисилоксаны можно получить с хорошими выходами из соответствующих хлоридов кремния, эту реакцию нельзя применить для синтеза соединений, имеющих структуру Si — Si — Si; таким образом, взаимодействие октахлортрисилана с фенилмагнибромидом дает тетрафенилсилан и гексафенилдисилан, но не дает октафенилтрисилана [387]. Октафенилтрисилан можно получить при реакции 2 молей трифенилсилилкалия с 1 молем дифенилдихлорсилана [142]:



Расщепление октафенилтрисилана литием в тетрагидрофуране дает смесь трифенилсилиллития и пентафенилдисиланиллития. Последнее соединение наряду с трифенилсилиллитием и гептафенилтрисиланиллитием образуется при расщеплении литием декафенилтетрасилана:

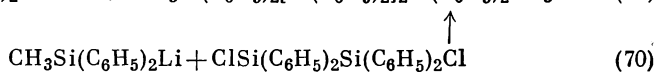
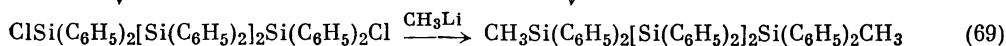
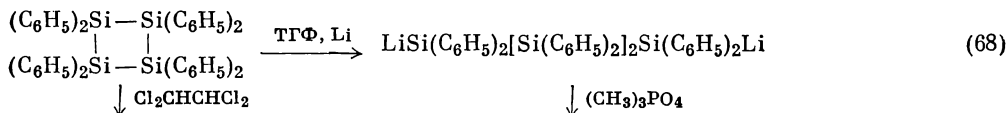


Последующий гидролиз дает трифенилсилан, пентафенилдисилан и гептафенилтрисилан [473]. Небольшие количества *трис*-(трифенилсилил)-силана получают при реакции трихлорсилана с трифенилсилиллитием [473]:



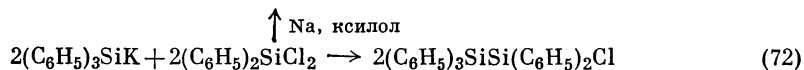
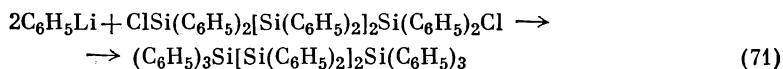
Имеются данные о синтезе октаметилтрисилана и декаметилтетрасилана [466a]. Первый из них получен при реакции смеси триметилхлорсилана и пентаметилхлордисилана со сплавом натрия — калий в бензоле. Декаметилтетрасилан подобным же образом синтезирован при обработке пентаметилхлордисилана сплавом натрия — калий.

Недавно проведены новые исследования продуктов реакции дихлордифенилсилана со щелочными металлами. Соединение А, для которого Киппинг предложил структуру XXI, представляет собой октафенилциклотетрасилан (XXII) [138, 196]. Хотя его можно получить при реакции дихлордифенилсилана с натрием в толуоле или ксилоле по Киппингу, лучшие выходы дает использование лития в тетрагидрофуране [196]. Октафенилциклотетрасилан расщепляется литием с образованием 1,4-дилитийоктафенилтетрасилана; последующая обработка этого продукта триметилфосфатом дает 1,4-диметил-октафенилтетрасилан:

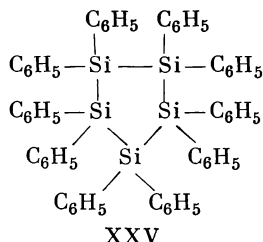


1,4-Диметилсоединения получают также при взаимодействии метиллития с 1,4-дихлороктафенилтетрасиланом. Независимый синтез 1,4-диметил-октафенилтетрасилана сочетанием симметричного дихлортетрафенилдисилана с метилдифенилсилиллитием в отношении 1:2 подтверждает структуру [138,

196]. Аналогичным образом фениллитий реагирует с 1,4-дихлороктафенилтетрасиланом и дает известный декафенилтетрасилан [142, 196]:

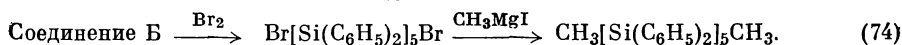
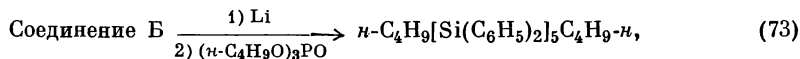


Соединение Б, которому Киппинг приписал структуру XXII, представляет собой декафенилциклопентасилан (XXV) [130а, 139, 471]:



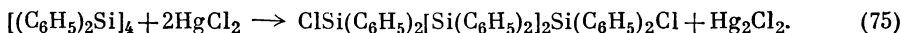
XXV

Химическое доказательство строения соединения Б получено при помощи двух различных реакций. Во-первых, расщеплением соединения Б литием в тетрагидрофуране с образованием дилитийпроизводных, которые с три-*n*-бутилфосфатом дают 1,5-ди-*n*-бутилдекафенилпентасилан с 83 %-ным выходом, структура которого установлена исследованиями ЯМР. Во-вторых, взаимодействие соединения Б с бромом дает с 95 %-ным выходом 1,5-дибромдекафенилпентасилан, который при обработке метилмагниййодидом образует 1,5-диметилдекафенилпентасилан с 97 %-ным выходом. Структура этого соединения была также подтверждена ЯМР-исследованиями [130а].



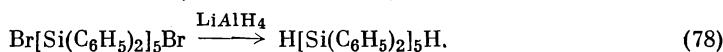
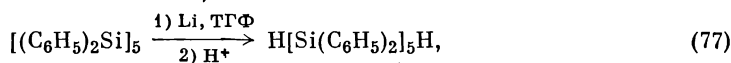
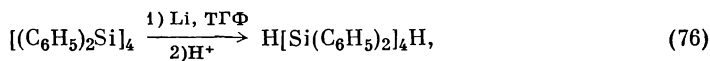
Взаимодействие симметричного дихлортетрафенилдисилана с натрием дает смесь октафенилциклотетрасилана и декафенилциклопентасилана приблизительно такого же состава, как и смесь, полученная из дихлордифенилсилана и натрия [468]. Октафенилциклотетрасилан выделили также при реакции азобензол-, стильбен- и тетрафенилэтилендилитиевых аддуктов с симметричным дихлортетрафенилдисиланом [195]. Октафенилциклотетрасилан можно перевести в декафенилциклопентасилан действием каталитических количеств лития или натрия. Это значительно лучший метод получения декафенилциклопентасилана из дихлордифенилсилана и небольшого избытка лития [469].

Неорганические галогениды, такие, как хлорид ртути (II), хлорид олова (IV) и хлорид меди (II), реагируют с октафенилциклотетрасиланом с образованием соответствующего 1,4-дигалогеноктафенилтетрасилана [134, 193]:



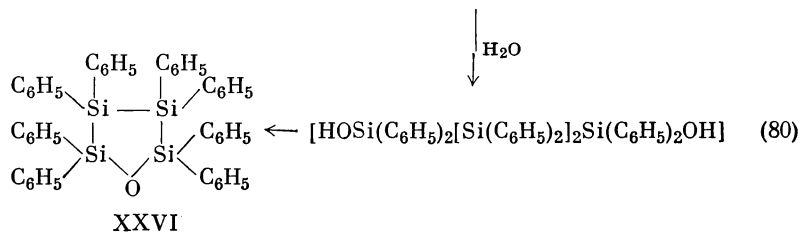
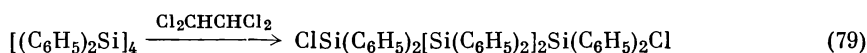
Хлориды палладия, серебра и кадмия не дают этой реакции [193]. Октафенилциклотетрасилан расщепляется литием в тетрагидрофуране. Гидролиз получающегося 1,4-дилитийпроизводного дает 1,1,2,2,3,3,4,4-октафенилтетрасилан [467]. Этот тетрасилан выделен также при реакции дихлордифенилсилана с натрием, диспергированным в эфире [467]. Подобным же образом расщепление декафенилциклопентасилана литием в тетрагидрофуране с последующим кислотным гидролизом дает линейный пентасилан с Si — H-группами на концах [уравнение (77)]. Это соединение удобно также получать восста-

новлением 1,5-дибромдекафенилпентасилана [уравнение (78)].

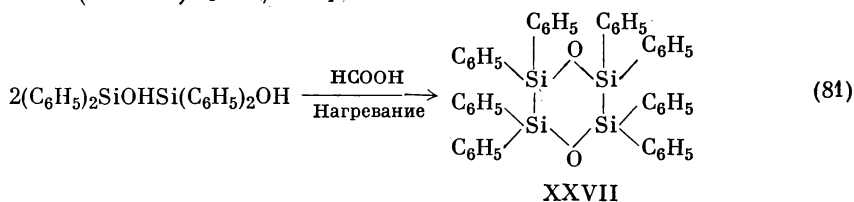


1,1,1,2,2,3,3-Гептафенилтрисилан получается при реакции трифенилсилллития с одним эквивалентом симметричного дихлортетрафенилдисилана с последующим восстановлением образовавшегося продукта алюмогидридом лития [467]. Проведено исследование реакций октафенилциклотетрасилана и декафенилциклопентасилана с фениллитием, фенилмагнибромидом и трифенилсилллитием и найдено, что декафенилциклопентасилан более устойчив к расщеплению Si — Si-связей этими реагентами, чем октафенилциклотетрасилан [192]. Андрианов в своих работах [11а] указывает ряд методов получения различных циклотрисиланов и циклотетрасиланов, хотя в основном рассматриваются циклополисилоксановые соединения.

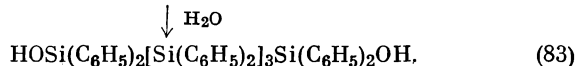
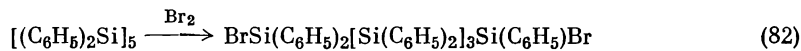
Гидролиз 1,4-дигалогеноктафенилтетрасиланов ведет к образованию октафенилциклотетрасиланоксида (XXVI); даже в условиях слабого гидролиза не удалось выделить 1,4-дисиланол [191, 194]:



Один из двух изомерных циклических силоксанов, выделенных Киппингом [221], представляет собой 2,2,3,3,5,5,6,6-октафенил-1,4-диокса-2,3,5,6-тетрасилциклогексан (XXVII) [194, 470]:



В отличие от 1,4-дигалогеноктафенилтетрасилана гидролиз 1,5-дибромдекафенилпентасилана легко дает 1,5-диоксидакафенилпентасилан [191, 194]:



Пиекош и Радецкий [3576] тщательно исследовали реакции между феноксигалогенсиланами и металлическим натрием и получили результаты, несколько отличающиеся от данных Томпсона и Киппинга [436]. Кроме тетрафеноксисилана, галогенида натрия и свободного кремния среди продуктов реакции в каждом случае был найден фенолят натрия; в некоторых реакциях были получены вещества со связями Si — Si [3576].

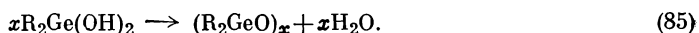
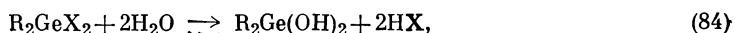
### III. ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В течение последних десяти лет опубликовано несколько обзоров по органической химии германия [40а, 127, 146, 199, 332]. Эти обзоры показывают, что до совсем недавнего времени проведено лишь небольшое количество исследований по германийорганическим полимерам.

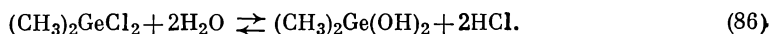
#### А. Германийорганические окиси

Германийорганическим окисям не уделялось такого внимания, как их силиконовым аналогам. Германийорганические окиси (некоторые из них являются полимерами) обычно получают гидролизом соответствующих галогенгерманов. Хотя известны некоторые германола, соединения этого типа трудно синтезируются, если только не принимаются особые меры предосторожности, чтобы избежать межмолекулярной дегидратации с образованием дигерманоксанов. Хотя в этом отношении они аналогичны силанолам, потеря воды у германола происходит значительно легче, чем у силанолов. Устойчивы только триалкилгерманола (триизопропилгерманола [6] и трициклогексилгерманола [33]), которые содержат объемистые группы, препятствующие дегидратации вследствие стерических факторов. Тризамещенные силанола самопроизвольно воду не теряют; обычно дегидратация происходит над пятиокисью фосфора. Триарилгерманола еще более устойчивы к дегидратации, что также можно объяснить стерическими факторами. Несмотря на то что гексафенилдигерманоксан обычно получают гидролизом трифенилгалогенгерманов, принимая особые меры предосторожности, можно выделить трифенилгерманола [48]. Гидролиз бромтри-1-нафтилгермана и бромтри-*о*-толилгермана дает три-1-нафтилгерманола [455] и три-*о*-толилгерманола [406]. Однако в подобных условиях гидролиза бромтри-*м*-толилгерман и бромтри-*п*-толилгерман образуют соответствующие дигерманоксаны вследствие меньших стерических препятствий [406].

Диалкил- и диарилгермандиола не получены, так как они немедленно теряют воду, образуя либо низкомолекулярные циклические тримеры и тетрамеры, либо высокомолекулярные линейные полимеры:

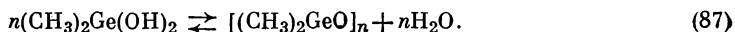


Попытки синтеза окиси диметилгермания путем гидролиза дихлордиметилгермана оказались безуспешными [376]. Эту неудачу Рохов объясняет обратимостью реакции:



Дихлордиметилгерман полностью растворяется в 100 объемах воды, тогда как дихлордиметилсилан легко гидролизуетс с образованием водонерастворимой пленки. Рохов и Олред [379] установили, что дихлордиметилгерман полностью гидролизуетс в водном растворе, давая диметилгермандиол. Окись же была получена при гидролизе сульфида диметилгермания серной кислотой; криоскопические измерения указывают на тетрамер  $[(CH_3)_2GeO]_4$  [47, 376].

В последней работе Браун и Рохов [50] нашли, что окись диметилгермания удобно получается гидролизом дихлордиметилгермана водным раствором едкого натра, последующей экстракцией петролевым эфиром и затем кристаллизацией. Криоскопические исследования полученных этим методом бесцветных кристаллов указывают на тетрамер  $[(CH_3)_2GeO]_4$ . Тетрамер хорошо растворим в воде, вероятно, с образованием, хотя и медленным, диметилгермандиола.

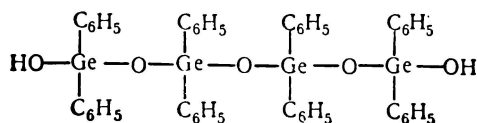


При выпаривании водного раствора окиси диметилгермания получается белое волокнистое вещество. Свойства этого вещества находятся в соответствии с высокомолекулярной структурой [50]. Тензиметрические исследования показали, что при температуре приблизительно  $160-250^\circ$  и давлении  $100 \text{ мм рт. ст.}$  окись диметилгермания в паровой фазе существует в виде тримера  $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_3$ . Кристаллический сульфид диметилгермания можно получить гидролизом дихлордиметилгермана и последующей обработкой сероводородом. Сульфид диметилгермания, по-видимому, является тримером и в твердом состоянии, и в газовой фазе [50].

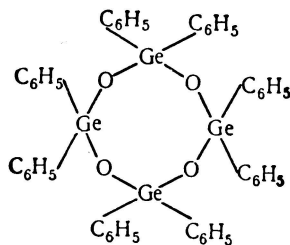
Флуд [108] нашел, что гидролиз диэтилдигалогенгерманов дает две полимерные формы окиси диэтилгермания. При комнатной температуре устойчивой формой является белое аморфное твердое вещество, не растворимое в органических растворителях и в воде; можно также получить неустойчивую жидкую форму, растворимую в обычных органических растворителях. Криоскопические данные указывают, что жидкая форма является тримером  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeO}]_3$ . Тротмен и Амброуз [446] получили жидкую тримерную форму нагреванием устойчивой формы вблизи ее точки плавления ( $175^\circ$ ). Андерсон [3, 4], используя аналогичные гидролитические методы с последующей вакуумной перегонкой, получил третью полимерную форму, которая плавится при  $27-29^\circ$ . Криоскопические измерения в камфоре указывают на тетрамер  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeO}]_4$ . Жидкие тримерные окиси диметил- и диэтилгермания были предложены в качестве противопенообразующих агентов для смазочных масел [446].

Основной гидролиз дифтордипропилгермана дает тримерную форму окиси дипропилгермания  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeO}]_3$  с температурой плавления  $5,8^\circ$  [5]. Эта низкоплавкая форма медленно переходит в другую форму, которая плавится уже около  $153^\circ$ ; при нагревании вблизи точки плавления высокоплавкая форма переходит обратно в менее стабильную низкоплавкую форму. Тетрамер окиси дипропилгермания  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeO}]_4$  получается при гидролизе дихлордипропилгермания [201]. Однако гидролиз дифтордиизопропилгермана дает только тример окиси диизопропилгермания [6].

Исследования окиси дифенилгермания особенно интересны. При гидролизе нитратом серебра дибромдифенилгермана, полученного реакцией фенилмагнибромидом с четырехбромистым германием, Морган и Дрю [311] получили две кристаллические модификации окиси дифенилгермания. Первая модификация с температурой плавления  $218^\circ$  изображается авторами в виде циклического тетрамера (XXIX), в то время как для второй модификации с температурой плавления  $149^\circ$  предложена формула линейного тетраме-



XXVIII



XXIX

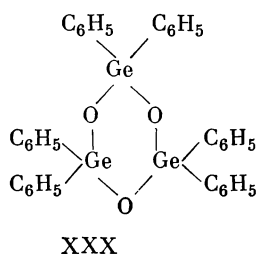


ра XXVIII. Имеется сообщение и о третьей форме окиси в виде нерастворимого аморфного вещества с температурой плавления  $260^{\circ}$ .

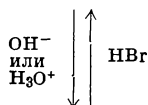
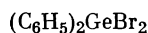
Орндорф и сотрудники [333] получили загрязненный дибромдифенилгерманий при взаимодействии брома с тетрафенилгерманом. Гидролиз бромированной смеси, кроме гексафенилдигерманоксана, дает два вещества с температурами плавления  $147$  и  $210^{\circ}$ , которые являются, по-видимому, теми же тетрамерами, полученными Морганом и Дрю.

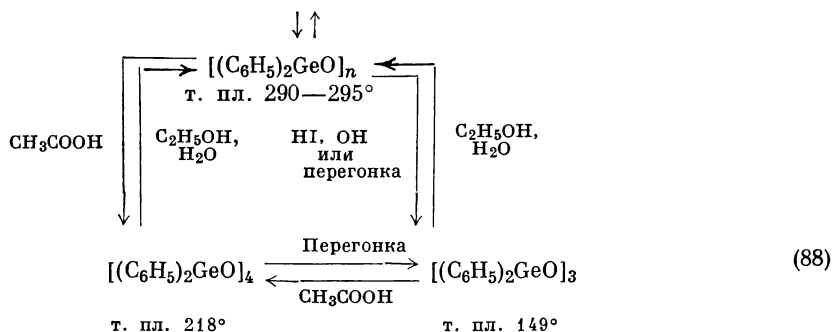
Вышеприведенные реакции гидролиза были осуществлены со смесями бромидов, содержащими дибромдифенилгерман. Краус и Браун [252] повторили эти реакции гидролиза, используя чистый дихлорид, и получили образцы окисей с точками плавления в пределах  $133$ — $150$ ,  $140$ — $185$ ,  $149$ — $300^{\circ}$ . Подобная смесь окисей была получена также гидролизом имина дибромдифенилгермана. Джонсон и Харрис [200] гидролизировали дибромдифенилгерман водным раствором аммиака и после нескольких последовательных перекристаллизаций продукта из нитрометана получили кристаллическую окись дифенилгермания, которая при  $145^{\circ}$  спекается и плавится при  $180$ — $210^{\circ}$ .

Недавно Метлесикс и Цейсс [295] провели тщательное исследование окиси дифенилгермания. Расщепление тетрафенилгермана бромом и последующий гидролиз дают сырую нерастворимую окись с т. пл.  $230$ — $295^{\circ}$ , аналогичную той, о которой сообщали Морган и Дрю. При продолжительном кипячении с обратным холодильником в уксуснокислой среде это вещество растворяется и затем кристаллизуется почти количественно в виде растворимой окиси с т. пл.  $219$ — $221^{\circ}$ . Инфракрасные спектры этой формы содержат полосы частот поглощения, характерные для связей германий — кислород, тогда как полосы частот поглощения, характерные для гидроксидов, отсутствуют. Эти данные подтверждают тетрамерную структуру XXIX, предложенную Морганом и Дрю. При кислотном или щелочном гидролизе чистого дибромдифенилгермана образуется микрокристаллическая окись дифенилгермания с т. пл.  $290$ — $295^{\circ}$ . При действии иодистоводородной кислоты она превращается в диоддифенилгерман, который затем гидролизуеться в кристаллическую окись с т. пл.  $147$ — $149^{\circ}$ . Эта низкоплавкая окись, вероятно, аналогична структуре XXVIII, однако Метлесикс и Цейсс считают, что окись с т. пл.  $149^{\circ}$  представляет собой чистый тример окиси дифенилгермания. На основании определений молекулярного веса и данных инфракрасной спектроскопии (отсутствие гидроксидов) этой форме приписывают строение XXX:

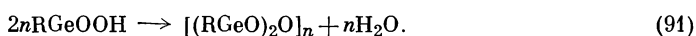
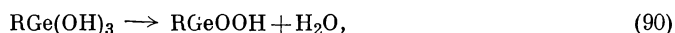
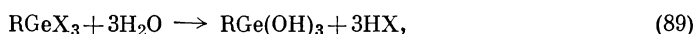


Тримерная форма может быть получена также перегонкой окиси с т. пл.  $218$  или  $295^{\circ}$  [уравнение (88)]. Тример можно перевести в окись с т. пл.  $218^{\circ}$  кипячением с обратным холодильником в уксуснокислой среде и в окись с т. пл.  $295^{\circ}$  кипячением разбавленного этанольного раствора с обратным холодильником. Данных для установления структуры окиси с т. пл.  $295^{\circ}$  нет.





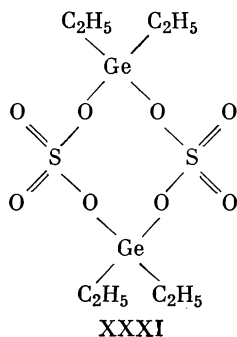
Органические германтриолы, образующиеся при гидролизе соответствующих тригалогенидов, неустойчивы и сразу же дегидратируются с образованием твердых полимерных веществ.



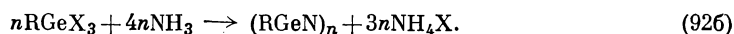
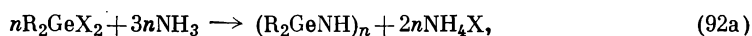
Эти полимеры не растворимы в воде и в обычных органических растворителях, но могут растворяться в кислотах и щелочах, причем из этих растворов они осаждаются снова двуокисью углерода. Состав полимеров обычно соответствует составу ангидрида  $[(\text{RGeO})_2\text{O}]$ . Соединения этого типа, в которых R—этил, бутил, фенил и различные арильные группы, представляют собой полимеры с неопределенными температурами плавления [7, 79, 199]. Гидролиз бис-(трихлоргермил)-метана дает соединение со структурой  $\text{CH}_2(\text{GeOOH})_2$ , которое, вероятно, также является полимерным ангидридом.

Гидролиз и конденсация трихлорметилгермана являются обратимыми реакциями, и хотя метилгермантриол не выделен, имеются убедительные доказательства его существования [264]. При этой реакции можно получить высокополимерную окись метилгермания, не изменяющуюся при нагревании на воздухе до  $480^\circ$  [264].

Окись диэтилгермания реагирует со 100%-ной серной кислотой с образованием кристаллического димерного сульфата диэтилгермания  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{SO}_4)]_2$  [3]. Для него предложена структура XXXI с восьмичленным кольцом, аналогичная структуре XXIX для тетрамерных окисей диорганогермания.



Взаимодействие жидкого аммиака с соответствующими дигалогенидами дает полимерные германийорганические соединения — имины  $(\text{R}_2\text{GeNH})_n$  и нитриды  $(\text{RGeN})_n$ :

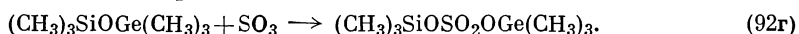


Определение молекулярного веса имина диэтилгермания указывает на тримерную форму [108]. Имин дифенилгермания описан [252] в виде чрезвычайно вязкой бесцветной жидкости. Оба эти имина легко гидролизуются в соответствующие  $(R_2GeO)_n$ . Нитрид этилгермания образуется в виде белого осадка при реакции этилтриодгермана с жидким аммиаком [109]. Он очень легко гидролизуется в  $(C_2H_5GeO)_2O$ . Трифенилгермиламин  $(C_6H_5)_3GeNH_2$  легко теряет аммиак, давая *бис*-(трифенилгермил)-амин  $[(C_6H_5)_3Ge]_2NH$ ; *бис*-амин — вязкая жидкость, которая при нагревании в вакууме до  $200^\circ$  снова теряет аммиак и дает *трис*-(трифенилгермил)-амин  $[(C_6H_5)_3Ge]_3N$  [258].

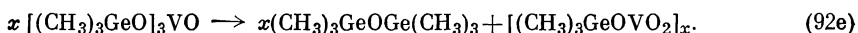
Шмидт и Шмидбаур [386б — 386г, 386з] получили различные соединения типа  $R_3GeOSiR_3$ , а также диметил-*бис*-(триметилсилокси)-герман:



Триметил-(триметилсилокси)-герман взаимодействует с трехокисью серы и хромовой кислотой, давая триметилгермилтриметилсилилсульфат или триметилгермилтриметилсилилхромат [386г]:



Арсенат серебра реагирует с хлористым триметилгерманием, образуя *трис*-(триметилгермил)-арсенат [386ж]. Аналогичная реакция протекает с хлористым триметилгерманием и ванадатом серебра [386е]:

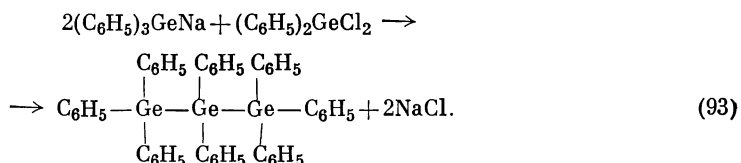


Имеется интересное сообщение о соединении  $[(CH_3)_4N^+][(C_6H_5)_3GeB(C_6H_5)_3]^-$  [396а].

## Б. Полиорганогерманы

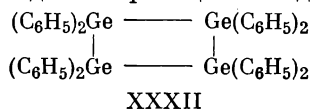
Известен ряд гексаалкил- и гексаарилдигерманов. В литературе имеются подробные обзоры по синтезу и свойствам этих соединений [49, 146, 199, 332], поэтому в настоящей главе эти соединения не рассматриваются. Эта глава посвящена высшим полиорганогерманам.

Взаимодействие трифенилгермилнатрия с дихлордифенилгерманом в бензоле дает октафенилтригерман [252, 253]:



Октафенилтригерман представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл.  $247-248^\circ$ , легко растворимое в теплом бензоле и хлороформе и устойчивое на воздухе и во влажной атмосфере.

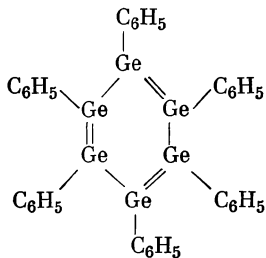
Неорганические соединения двухвалентного германия редки. Для получения органических соединений двухвалентного германия Краус и Браун [253] исследовали реакцию дихлордифенилгермана с натрием в кипящем ксилоле; при этом они получили белое кристаллическое вещество с т. пл.  $294-295^\circ$ . Анализ и определение молекулярного веса этого вещества дают формулу тетрамера  $[(C_6H_5)_2Ge]_4$ , причем нет убедительных доказательств его строения (линейный или циклический), хотя чаще рассматривается циклическая структура (XXXII) [199]. При подобной реакции между дихлордифенилсиланом



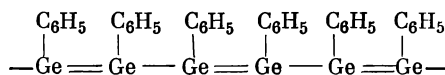
натрием Киппинг и Зандс [221] получили два изомера  $[(C_6H_5)_2Si]_4$ . Эта реакция была тщательно проверена; полученное соединение по свойствам соответствует октафенилциклотетрасилану [138] (см. раздел II, Г). В жидком аммиаке натрий реагирует с полимерным дифенилгерманием и дает раствор красного цвета; по предварительным сообщениям, это указывает на образование дифенилгермилнатрия [253].

Джекобс [190] недавно изучил реакцию диэтил- и дибутилртути с ди-йодидом германия; выделить соответствующие диалкилгерманиевые соединения  $(R_2Ge)$  не удалось, хотя предполагается их существование.

Шварц и сотрудники [388, 389] исследовали реакцию трихлорфенилгермана с натрием и калием в кипящем ксилоле и установили существование аморфного полимерного твердого вещества, анализ и определение молекулярного веса которого указали на гексамер  $(C_6H_5Ge)_6$ . Для этого вещества авторы предложили структуры XXXIII и XXXIV. Недавно эта реакция была тщательно проведена Метлесиксом и Цейссом [294]. Когда реакция проводилась в условиях, сообщенных Шварцем с сотрудниками, не было получено достаточного количества полимерных веществ, однако при применении 50%-ного избытка калия в толуоле и при диспергировании расплавленного калия в токе азота с энергичным перемешиванием авторы получили темно-коричневый порошок, содержащий 28% германия.



XXXIII



XXXIV

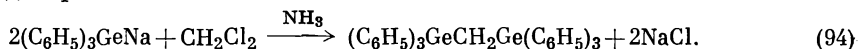
О дальнейшем исследовании этого вещества не сообщалось. Аналогичное вещество получено при реакции трихлорфенилсилана с большим избытком щелочного металла [36].

Метлесикс и Цейсс [294] прерывали вышеуказанную реакцию дегалогенирования на стадии, когда раствор не меняет свой цвет в контакте с воздухом, и получили желтые твердые вещества, подобные тем, о которых сообщал Шварц. Анализ этого вещества дает отношение фенил : германий = 1 : 1, однако анализ и инфракрасные спектры указывают, что вещество содержит кислород в количестве 5—10%. Вещество размягчается при температуре около 240°; молекулярные веса колеблются от 805 до 1280, что соответствует 5—8 фенилгерманиевым единицам. Этот фенилгерманиевый полимер был получен также при реакции трихлорфенилгермана с амальгамой лития. Разрушение этого соединения бромированием указывает на присутствие в нем фенилгерманиевых, дифенилгерманиевых и фенилгерманийкислородных, а также германийкислородных единиц, однако представить структуру подобного вещества невозможно [294]. Киппинг и сотрудники [220] подобным образом получили полимерное кремнийорганическое вещество с отношением фенил : кремний = 1 : 1, однако оно содержало значительное количество кислорода.

Дихлордипропилгерман и трихлорпропилгерман можно получить реакцией между пропиллитием и четыреххлористым германием [201]. При этой реакции обычно образуются бесцветные жидкие побочные продукты, особенно при температуре выше 85°. Эта жидкость не исследована, но на основании аналитических данных можно предположить формулу  $(C_3H_7Ge)_n$ .

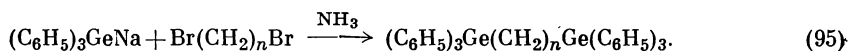
Имеются сведения о некоторых германийорганических соединениях, содержащих два атома германия в молекуле, исключая дигерманы. В 1932 г.

Краус и Нуттинг [257] описали реакцию трифенилгермилнатрия с дихлорметаном в жидком аммиаке. В качестве основного продукта они изолировали *бис*-(трифенилгермил)-метан, сопровождаемый метилтрифенилгерманом и гексафенилдигерманоксаном:

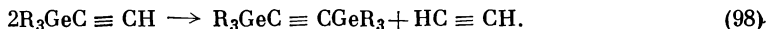
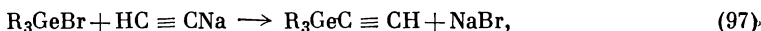


Эти же продукты получаются при взаимодействии трифенилгермилнатрия с хлороформом в жидком аммиаке [257]. В диэтиловом эфире эти реагенты дают гексафенилдигерман и небольшие количества *бис*-(трифенилгермил)-метана [407]. В жидком аммиаке трифенилгермилнатрий реагирует с четыреххлористым углеродом с образованием гексафенилдигерманоксана и ряда неидентифицированных низкоплавких веществ [257]; с диэтиловым эфиром в качестве растворителя получается гексафенилдигерман с небольшим количеством гексафенилдигерманоксана [407].

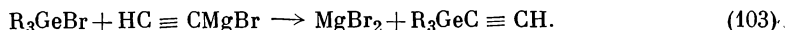
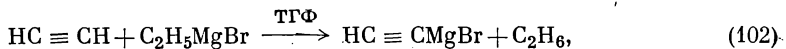
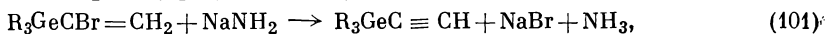
1,3-Дибромпропан и 1,5-дибромпентан реагируют с трифенилгермилнатрием в жидком аммиаке с образованием 1,3-*бис*-(трифенилгермил)-пропана и 1,5-*бис*-(трифенилгермил)-пентана [407]:



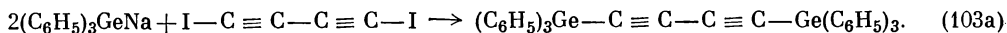
Ацетилен-*бис*-(магнийбромид) в хлороформе и ацетиленид натрия в тетрагидрофуране взаимодействуют с  $\text{R}_3\text{GeBr}$  ( $\text{R}$  = этил, циклогексил или фенил), образуя соответствующие *бис*-(триорганогермил)-ацетиленовые соединения [169]:



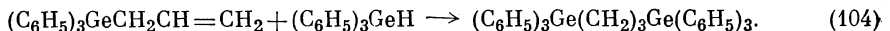
Первоначально образующиеся из ацетиленида натрия триалкилэтинилгерманы, вероятно, легко диспропорционируют на замещенные производные. Однако триалкилэтинилгерманы можно получить при выделении галогеноводородов из триалкил-(1,2-дибромэтил)-германа или прямо из триалкилбромгермана и этилнлмагнийбромида [287, 288]:



*бис*-(Трифенилгермил)-бутадиеп синтезирован из трифенилгермилнатрия и диодбутадиина [170а].

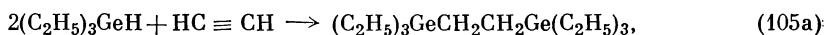


Имеются сообщения о синтезе кремнийорганических соединений путем свободнорадикальной реакции присоединения силанов к олефинам. Фишер и сотрудники [107] распространили эту реакцию на германы. Они исследовали взаимодействие трихлоргермана с гексеном-1. Позже установлено, что трифенилгерман в присутствии перекисных катализаторов присоединяется к олефиновым связям обычным образом, давая полностью замещенные алкилгерманы [132]. Таким образом, трифенилгерман реагирует с аллилтрифенилгерманом с образованием 1,3-*бис*-(трифенилгермил)-пропана:

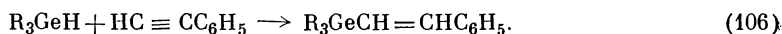


Аналогичным путем два эквивалента триэтилгермана реагируют с ацетиленом, образуя 1,2-*бис*-(триэтилгермил)-этан, тогда как трибутилгерман взаимодейст-

вует с трибутилгермилацетиленом, давая 1,2-бис-(трибутилгермил)-этилен [266, 383a]:

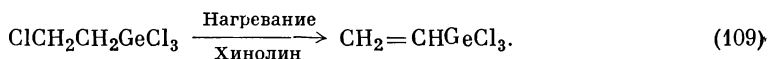
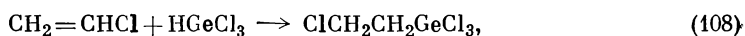
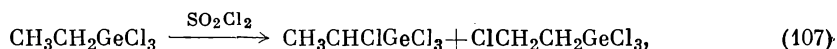


Реакция между трихлоргерманом или трифенилгерманом и фенилацетиленом дает  $\beta$ -замещенные стироловые соединения [1016, 177a]:



## В. Германийорганические полимеры из ненасыщенных германов

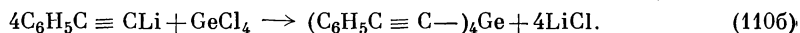
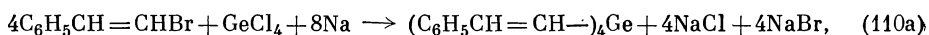
Полимеризация аллил- и винилпроизводных германия еще недостаточно изучена, хотя имеются сообщения о синтезе ряда способных к полимеризации производных германия этого типа [132, 178, 289, 303, 304, 345, 348, 392]. Аллилпроизводные обычно получают при реакции аллилмагнийбромида с четыреххлористым германием или германийорганическими галогенидами [132, 178, 289]. Винилпроизводные германия получают аналогичным путем с использованием винильного гриньяровского реактива в тетрагидрофуране [178, 204, 289, 303, 345, 392]. Аллилтрихлоргерман синтезирован непосредственно нагреванием аллилхлорида со смесью германий — медь в запаянной трубке при  $340^\circ$  [348]. Винилтрихлоргерман получается хлорированием трихлорэтилгермана с помощью сульфурилхлорида; образующийся при этой реакции трихлор-(2-хлорэтил)-герман при перегонке из хинолина выделяет хлористый водород и дает винилтрихлоргерман [304, 348]:



Трихлор-(2-хлорэтил)-герман получен также взаимодействием винилхлорида и трихлоргермана [305, 349]. Реакция между дивинилртутью и четыреххлористым германием [43] позволяет более прямым путем получить винилтрихлоргерман.



*тетраakis*-(2-Фенилвинил)-герман дает реакция  $\beta$ -бромстирола с хлоридом германия (IV) в присутствии натрия, в то время как *тетраakis*-(фенилэтинил)-герман образуется при реакции фенилацетиленида лития с хлоридом германия (IV) [376]:

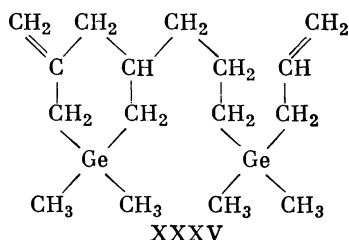


Первое исследование по полимеризации соединений этого типа проведено Коршаком и сотрудниками [235]. В этом исследовании полимеризовали различные аллилалкилгерманы при  $6000 \text{ ат}$  и  $120^\circ$  в присутствии перекиси *трет*-бутила. Триалкилаллилгерманы ( $\text{R}_3\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), где R — метил или этил, образуют маслообразные полимеры; диаллилдиметилгерман и триаллилметилгерман полимеризуются в прозрачные стекла и имеют молекулярный вес тримера; 2-изобутилтриметилгерман практически не полимеризуется. Все эти аллилалкилгерманы образуют сополимеры с метилметакрилатом. Введение алкенилгерманиевых единиц в метилметакрилатный полимер понижает вязкость и молекулярный вес. Сополимеризация моноалкенилгерманиевых соединений с метилметакрилатом дает линейные полимеры, которые при опре-

деленных температурах переходят из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние [235].

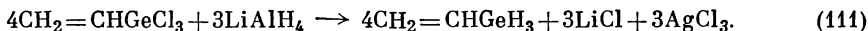
Коршак и сотрудники [233] исследовали также сополимеризацию силитриметилгермана со стиролом, а также с метилметакрилатом. Они также сообщили о полимеризации диэтилдвинилгермана с образованием бесцветного стекла, имеющего поперечно-сшитую структуру.

Колесников и сотрудники [231] изучили полимеризацию диаллилдиметилгермана в присутствии триэтилалюминия и тетрахлорида титана и предположили, что эта реакция дает низкомолекулярное вещество со структурой XXXV:



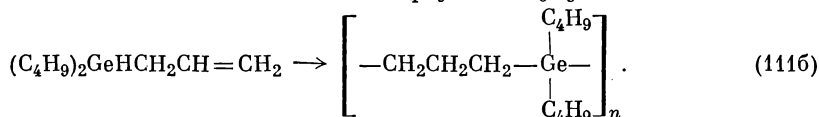
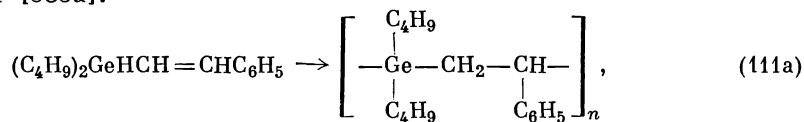
Колесников и Давыдова [230] синтезировали и пытались полимеризовать *n*-(триэтилгермил)-стирол; несмотря на применение ряда инициаторов и катализаторов, они не получили удовлетворительного выхода полимеризованного продукта, *n*-(Триэтилгермил)-стирол получен из *n*-(триэтилгермил)-фенилмагнибромидом и винилбромидом в присутствии хлорида кобальта (II), а также при реакции между хлортриэтилгерманом и *n*-хлорстиролом в присутствии магния в тетрагидрофуране [357а]. Недавно получили *n*-(трифенилгермил)-стирол и дифенил-*bis*-(*n*-винилфенил)-герман взаимодействием бромтрифенилгермана или дибромдифенилгермана с *n*-винилфенилмагнибромидом в тетрагидрофуране [326]. *n*-(Триметилгермил)-стирол и *n*-(триметилгермил)-метилстирол полимеризуются при 70—90° в присутствии инициаторов свободных радикалов, таких, как 2,2'-азо-*bis*-(2-метилпропионитрил), образуя прозрачные бесцветные твердые вещества [327]. Колесников и сотрудники [231б — 231г] исследовали полимеризацию триэтилгермилметакрилата в присутствии перекисей и его сополимеризацию с метилметакрилатом и стиролом. Изучена также сополимеризация диаллилпроизводных германия со стиролом и метилметакрилатом [231а, 231в, 231г].

Восстановление винилтрихлоргермана алюмогидридом лития дает винилгерман:



Это соединение полимеризуется при освещении дневным светом, особенно в присутствии ртути, с образованием белого твердого вещества  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge})_n$  [43]. Полимерный винилгерман начинает заметно разлагаться выше 275°, выделяя водород и небольшие количества этилена и германа. Подобно полимерному винилсилану поливинилгерман не растворим во многих растворителях. Полученный аналогичным образом винилстаннан значительно менее устойчив, чем винилгерман, и может храниться только при низких температурах.

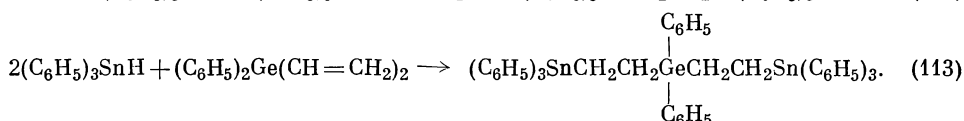
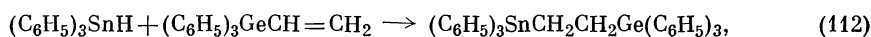
Легко полимеризуются также дибутил-(2-фенилвинил)-герман и аллилдибутилгерман [383а].



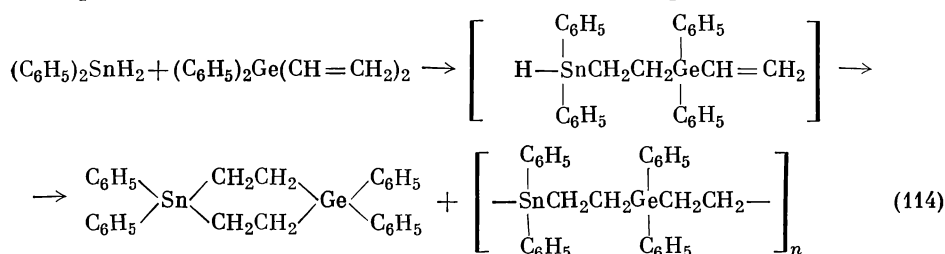
В патентной литературе [307а, 307б] имеются сообщения о полимерах аллил-триметилгермана и родственных соединениях.

#### Г. Полимеры, содержащие германий и другие элементы IV группы

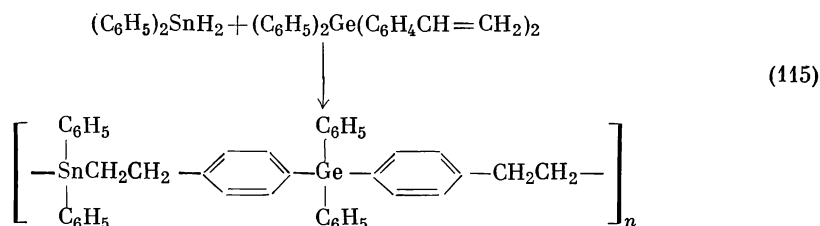
Генри и Нолтс [179, 180, 325] получили элементоорганические соединения, содержащие наряду с германием и олово. Соединения этого типа синтезированы при реакции оловоорганического гидрида с винилзамещенным германийорганическим соединением. Например, при присоединении трифенилоловогидрида к трифенилвинилгерману или дифенилдивинилгерману образуются соответственно трифенил-2-(трифенилстаннил)-этилгерман или дифенил-бис-[(2-трифенилстаннил)-этил]-герман [179, 325]:



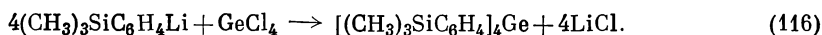
Однако взаимодействие дифенилоловодигидрида и трифенилвинилгермана дает трифенил-2-(трифенилстаннил)-этилгерман; дифенилоловодигидрид, вероятно, диспропорционирует, и образующийся при этом трифенилоловодигидрид присоединяется к винильной группе. При нагревании эквимольных количеств дифенилоловодигидрида и дифенилдивинилгермана образуется главным образом 1,1,4,4-тетрафенил-1-станна-4-германоциклогексан. Наряду с ним выделен также нерастворимый неплавкий материал, который хотя и не изучен, но, вероятно, представляет собой линейный полимер [180, 325]:



Дифенилоловодигидрид реагирует с дифенил-бис-(*n*-винилфенил)-германом и дает стеклообразный полимер с молекулярным весом 27 000 [327]:



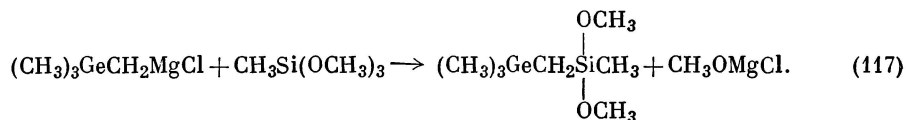
В последние годы появился ряд работ по элементоорганическим соединениям, содержащим наряду с германием и кремний. *n*-Триметилсилилфениллитий реагирует с четыреххлористым германием, образуя *тетракис*-(*n*-триметилсилилфенил)-герман [291]:



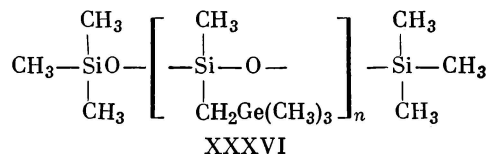
Подобная реакция трифенилсиланолята натрия с четыреххлористым германием дает *тетракис*-(трифенилсилокси)-герман [168]. При взаимодействии



триметилгермилметилмагнийхлорида с триметоксиметилсиланом образуется диметоксиметил-(триметилгермилметил)-силан [395]:



Гидролиз и последующее взаимодействие этого соединения с гексаметилди-силоксаном дает полисилоксан (XXXVI), содержащий германийорганическую боковую цепь [396]. Петров и сотрудники [349] синтезировали 2-(трихлоргер-

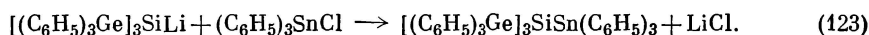
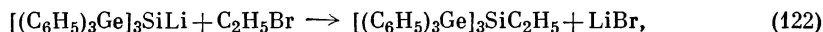
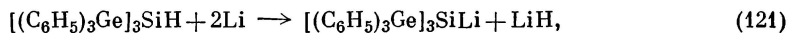
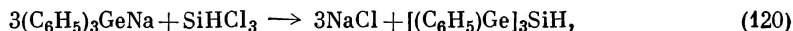


мил)-этилтрихлорсилан и [2-хлор-2-(трихлоргермил)-этил]-трихлорсилан при реакции трихлоргермана с соответствующим винилзамещенным силаном:

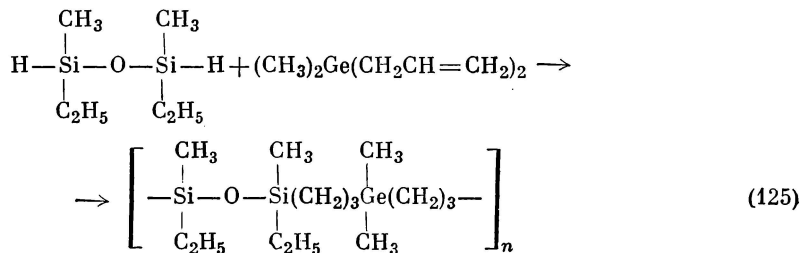
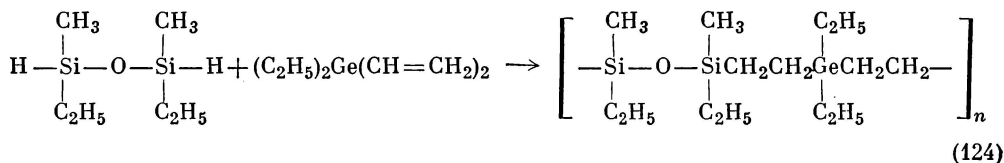


Должны быть интересными продукты гидролиза этих соединений, однако о них в литературе нет сведений.

Трифенилгермилнатрий и трихлорсилан реагируют в эфире с образованием *трис*-(трифенилгермил)-силана [301], который в свою очередь взаимодействует с литием в этиламин и дает *трис*-(трифенилгермил)-силиллитий. Это промежуточное соединение реагирует с бромэтаном [301] и хлористым трифенилоловом [148]:



Коршак и сотрудники [243] установили, что присоединение диэтилдиметилдигидросилоксанов к германийорганическим соединениям, содержащим две ненасыщенные группы, дает полимерные продукты; реакция протекает при нагревании смеси до 120° в течение 6 час в запаянной трубке в присутствии следов платина(IV)хлористоводородной кислоты:



С диэтилдивинилгерманом  $n \simeq 15$ , тогда как с диаллилдиметилгерманом значение  $n = 13$ . Последующие сообщения [361] для последнего полимера дали значение  $n = 6$ .

Ставицкий и сотрудники [425] исследовали влияние атомов германия при их включении в полисилоксановую структуру. Совместный гидролиз дихлордиметилсилана и дибромдиметилгермана дает циклические низкомолекулярные германосилоксаны. Полимеризация этих германосилоксанов в присутствии концентрированной серной кислоты приводит к высокомолекулярным полидиметилгерманосилоксанам, свойства которых во многом аналогичны свойствам полидиметилсилоксановых каучуков. Найдено, что с увеличением отношения германий : кремний относительная длина цепи уменьшается. Термическая устойчивость полимеров не зависит от присутствия германия в силоксановой структуре.

В заключение этого раздела следует упомянуть о полимеризации олефинов в присутствии каталитической смеси, содержащей триалкил- и триарилгерманы и галогениды титана, ванадия, хрома и молибдена [398]. Предполагают, что эти катализаторы эффективнее катализаторов Циглера в отношении кристалличности образующихся полимеров.

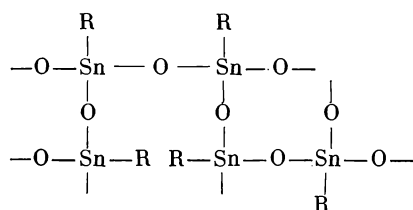
#### IV. ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

##### А. Оловоорганические окиси и родственные соединения

Последний обзор [189] по химии оловоорганических соединений показывает, что, несмотря на наличие ряда полимерных или способных к полимеризации оловоорганических соединений, имеется мало обстоятельных исследований по оловоорганическим полимерам. Можно ожидать, что оловоорганические дигалогениды по аналогии с органогалогенсиланами являются удобными исходными веществами для синтеза оловоорганических полимеров [189, 325]. Соединения  $R_2SnX_2$  легко гидролизуются с образованием соответствующих оловоорганических окисей. Эти оловоорганические окиси  $R_2SnO$  представляют собой белые аморфные порошки, которые не плавятся, а разрушаются при высоких температурах; как правило, они не растворимы в обычных органических растворителях и в воде. Хотя эти вещества представляют как  $[-R_2SnO-]_n$ , их физические свойства напоминают физические свойства окисей металлов и совершенно отличны от физических свойств структурно подобных силиконов [372г]. Частичный гидролиз дигалогенидов диалкилолова дает комплекс циклического тристанноксана и дигалогенида диалкилолова  $[R_2SnO]_3 \cdot 3R_2SnX_2$  [2a].

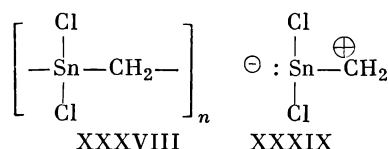
Смит и Киппинг [409] изучили свойства производных окиси дибензилолова  $HO\dot{S}n(CH_2C_6H_5)_2[OSn(CH_2C_6H_5)_2]_nOSn(CH_2C_6H_5)_2OH$ . Определения молекулярного веса дают  $n$ , равное 6 или 7. В некоторых случаях отмечается, что свежеприготовленные окиси растворяются в щелочах, тогда как после стояния они становятся нерастворимыми. Соединения  $R_2SnO$  существуют в виде мономеров, если R является большой группой, например  $C_{12}H_{25}$ , но они существуют в полимерном состоянии при небольших R [414]. Недавно проведены исследования по оловоорганическим кислотам [1056, 207, 325]. Алкилстанноновые кислоты  $[R\dot{S}nOOH]_n$  представляют собой полимерные твердые вещества, которые не плавятся, а разрушаются при температурах выше  $300^\circ$ . Они не растворимы в воде и большинстве органических растворителей, однако легко растворяются в низших алифатических спиртах, образуя с ними, вероятно, оловоорганические эфиры. После испарения растворителя из спиртовых растворов и последующего нагревания получается прозрачное

полимерное вещество, имеющее, вероятно, структуру XXXVII.



XXXVII

Действие диазометана на хлорид олова (II) в бензоле дает высокомолекулярные продукты типа XXXVIII. Эти вещества, вероятно, являются продуктами полимеризации исходного продукта присоединения XXXIX [476].



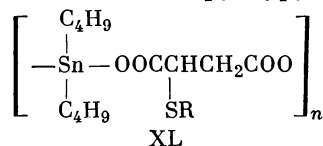
XXXVIII

XXXIX

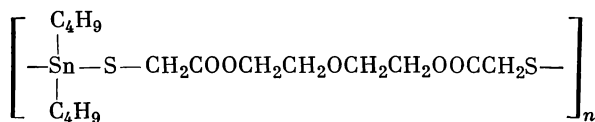
Хотя полимерные оловоорганические соединения еще не получили большого практического применения, использование их в качестве стабилизаторов полимеров, особенно поливинилхлорида, приобрело в последние годы промышленное значение [408]. Ряд оловоорганических стабилизаторов является полимерными веществами, содержащими связи олово — кислород.

В 1942 г. Куаттлебаум и Ноффзингер [367] получили ряд оловоорганических солей органических кислот, включая малеат дибутилолова  $[-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnOOCCH}=\text{CHCOO}-]_n$ , который полимеризуется при комнатной температуре, переходя из клееобразного вещества в кусковой продукт неизвестного молекулярного веса. При осторожном перекисном катализе вновь образованного вещества в суспендированной системе можно осуществить известное регулирование молекулярного веса и получить «свободнотекущий» порошок. Низкомолекулярное вещество является хорошим стабилизатором поливинила, но обладает слезоточивым действием. Высокомолекулярный материал менее слезоточив, однако он менее эффективный стабилизатор.

Взаимодействие между дибутилоловооксидом или диацетатом дибутилолова и рядом дикарбоновых кислот или их ангидридов дает полимерные соединения типа  $[-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnOOC}-\text{R}_x-\text{COO}-]_n$  [9]. Алифатические кислоты, такие, как янтарная и адипиновая, образуют при этой реакции циклические соединения низкого молекулярного веса. Щавелевая кислота дает нерастворимый неплавкий продукт с характерными свойствами солей. Терфталевая и длинноцепочечная себаценовая кислоты образуют линейные полимеры большого молекулярного веса. Серусодержащие дикарбоновые кислоты, такие, как тиомалеиновая [410, 412] и S-акрилтиомалеиновая, подобным же образом дают полимерные продукты с солями дибутилолова, причем полимеры, вероятно, имеют структуру XL. Окись дибутилолова



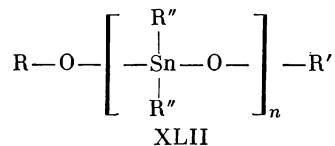
XL



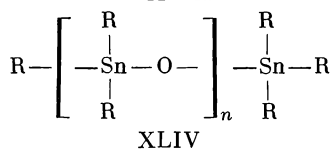
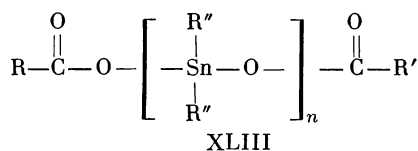
XLI

реагирует с дитиогликолятом диэтиленгликоля [58] с образованием полимеров типа XLI. Известны также и другие серусодержащие оловоорганические полимеры [86a].

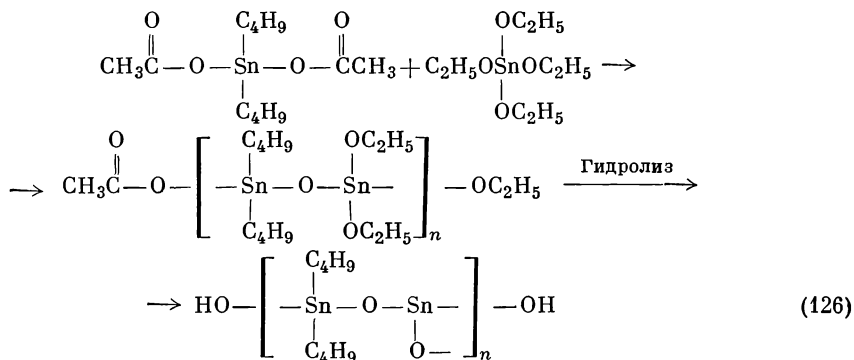
Окиси диалкилолова и другие оловоорганические соли взаимодействуют со спиртами, образуя низкомолекулярные полимеры типа



Некоторые полимерные оловоорганические алкоксиды этого типа способны к стабилизации поливинила [273, 372, 381]. Многие мономерные оловоорганические алкоксиды полимеризуются при стоянии или нагревании, причем полимеризационная способность возрастает с ростом молекулярного веса [275]. Полимеры со структурой XLIII образуются из мономеров  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OOCR}')_2$  при перегонке с паром. Высшие полимеры получают при просасывании влажного воздуха через смесь при  $140^\circ$  [274]. Известны также полимеры типа XLIV [307].

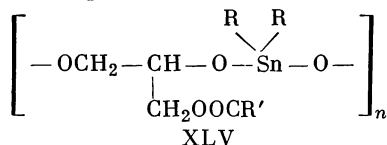


Полиорганостанноксаны получают также нагреванием смеси тетраалкоксидов олова с диацетатом диалкилолова [246]:



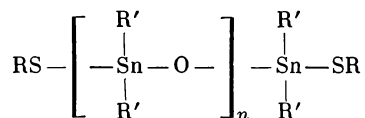
Гидроокись триэтилолова и окись бис-(триэтилолова) реагируют с 2-нафтолом и резорцином, образуя соответственно  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOC}_{10}\text{H}_7$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{OSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; эти соединения с формальдегидом дают жесткие и хрупкие смолы [226].

При взаимодействии соединений  $\text{R}_2\text{SnO}$  с моноглицеридами жирных кислот [368] образуются полимерные соединения типа XLV:



Сложные оловосодержащие алкидные смолы образуются при реакции между поликарбоновой кислотой или ее ангидридом и многоатомным спиртом в присутствии окиси диалкил- или диарилолова [453]. Аналогичным путем оловоорганические смолы получают взаимодействием окиси *бис*-(триэтилолова) и *бис*-(диэтилолова) с глицидными спиртами, а также реакцией сложных эфиров  $\beta$ -нафтола или резорцина и гидроокиси триэтилолова с формальдегидом [4006].

Полимерные оловоорганические соединения типа XLVI являются стабилизаторами поливинилхлорида [276]. Другие родственные полимерные стабилизаторы получают конденсацией оловоорганических соединений с меркаптоалкил- или меркаптоарилборатами [369, 370].



XLVI

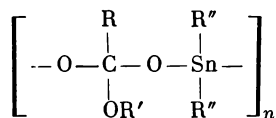
Окиси диалкилолова реагируют с альдегидами и кетонами с образованием полимерных комплексов [64, 65, 408] с общими формулами



XLVII

XLVIII

где  $x = 1-10$ ,  $y = 1-6$  и  $n = 1-7$ . Подобным же образом окиси диалкилолова и эфиры карбоновых кислот образуют полимеры со структурой XLIX [59, 198].



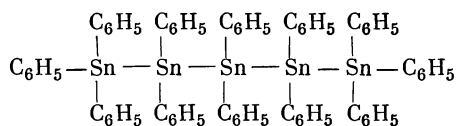
XLIX

Известны и другие сложные оловоорганические соединения [189]. Вероятно, многие из них имеют полимерное строение [82].

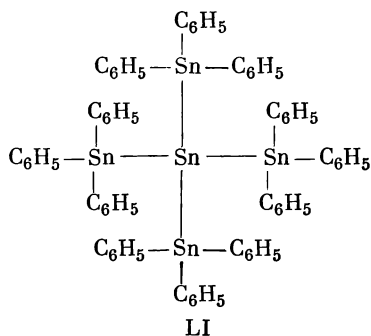
## Б. Полиоловоорганические вещества

Склонность к образованию цепочечных соединений наиболее характерна для углерода. Однако хотя это свойство выражено значительно слабее при переходе от углерода к другим элементам как по группе, так и по ряду периодической системы, известны оловоорганические соединения, содержащие от двух до пяти связей  $-\text{Sn}-\text{Sn}-$  в молекуле. Наиболее изученными из этих производных являются соединения общей формулы  $\text{R}_3\text{SnSnR}_3$ , а большая часть данных по структуре высших гомологов носит умозрительный характер. По гексадиоловоорганическим соединениям недавно опубликован обзор [189].

Дифенилолово при кипячении с обратным холодильником с избытком фенилмагнийбромидом дает гексафенилолово и металлическое олово [259]. Бёзекен и Ратгерс [39] повторили этот эксперимент и выделили не только гексафенилдиолово, но и тетрафенилолово и соединение, охарактеризованное как додекафенилпентаолово. Для последнего авторы предлагают две структуры:

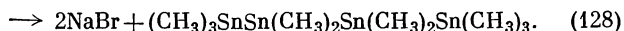
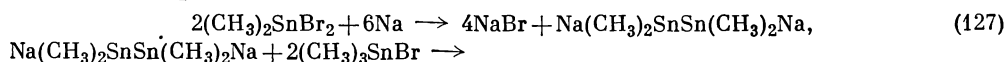


L



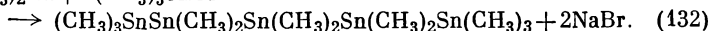
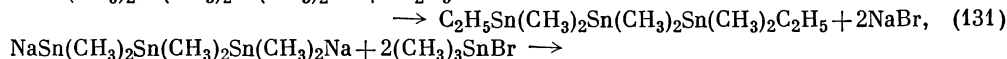
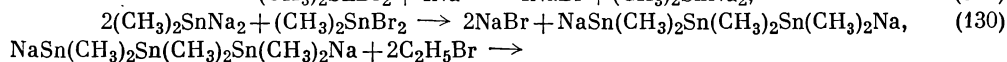
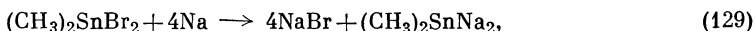
Из этих структур предпочтительнее оказывается структура LI вследствие устойчивости соединения. Додекафенилпентаолово представляет собой твердое вещество, которое не плавится, а начинает разлагаться при 280°.

Краус и Нил [256] получили декаметилтетраолово при реакции дибромидом диметилолова с натрием в жидком аммиаке с последующим добавлением бромистого триметилолова:

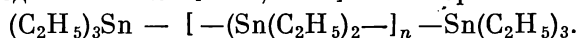


Декаметилтетраолово представляет собой бесцветную жидкость, иногда вязкую, которая легко окисляется с образованием белого твердого вещества.

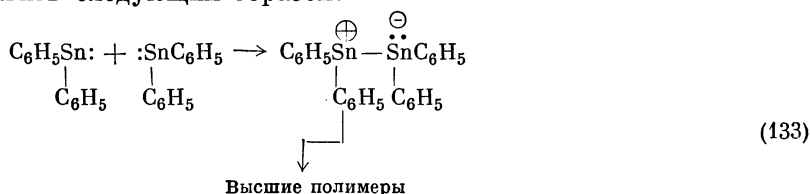
Аналогичные реакции в жидком аммиаке использовались для получения 1,3-диэтил-1,1,2,2,3,3-гексаметилтриолова и додекаметилпентаолова [254]:



1,3-Диэтил-1,1,2,2,3,3-гексаметилтриолово и додекаметилпентаолово являются маслообразными жидкостями, которые медленно окисляются воздухом. В качестве промежуточных продуктов реакций диспропорционирования гексаэтилолова предполагаются [372а, 372б] полимеры типа

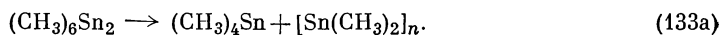


Первое сообщение о соединении  $\text{R}_2\text{Sn}$  сделано Лёвигом [272], который получил диэтилолово, а также триэтилоловоидид и гексаэтилолово при обработке сплава натрия — олово этилиодидом. В настоящее время известен ряд соединений типа  $\text{R}_2\text{Sn}$  [189]. Основным методом их получения является реакция гриньяровского реактива с хлористым оловом (II). Эти соединения обычно выделяются в виде полимерных веществ; в нескольких случаях получены мономерные соединения, медленно полимеризующиеся при стоянии. Особенно тщательно исследовано дифенилолово [197]. Свежеприготовленное дифенилолово мономерно и легко полимеризуется до пентамера и выше, на всех стадиях являясь диамагнитным. Дипольный момент равен примерно 1 дебаю на всех стадиях полимеризации. Полимеризацию дифенилолова можно представить следующим образом:

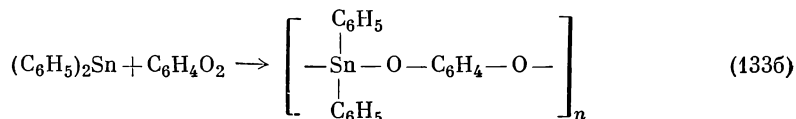


Соединения  $R_2Sn$  обычно плавятся в интервале от 100 до 200°, причем точка плавления может возрастать довольно значительно при старении [18, 255]. При более высоких температурах, обычно 200—300°, соединения разрушаются с выделением металлического олова. Ди-9-фенантролинолово обладает необычайно высокой термической устойчивостью; оно не выделяет олова даже при нагревании до 360° [18].

Недавно получены новые формы дифенилолова — одна желтая и две бесцветные модификации [2616]. Рентгенографическое исследование порошков показывает, что эти формы имеют различное строение. Известна работа, описывающая реакцию диспропорционирования гексаметилдиолова в присутствии льюисовских кислот с образованием полимерных диметилолова и тетраметилолова от белого до желтого цвета [52a]:

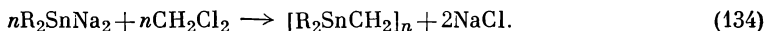


При стоянии бензольного раствора эквимольных количеств дифенилолова и бензохинона в течение 24 час происходит образование с выходом 93% темно-желтого нерастворимого полимера, анализ которого соответствует аддукту исходных реагентов в соотношении 1 : 1 [261a]:



## В. Органооловометиленовые полимеры

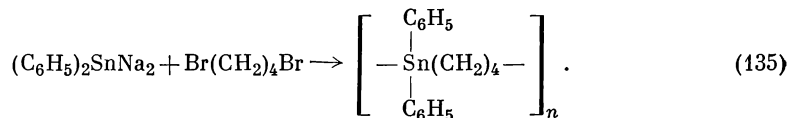
Известен ряд мономеров со связью углерод — олово, имеющих два или более атомов олова в молекуле [189, 203a]. Полимерный «станноэтилен»  $[R_2SnCH_2]_n$  получили по реакции (134) при использовании жидкого аммиака или полиэфиров в качестве растворителя [104, 254]:



Свежеприготовленное диметил-(метил)-олово  $[(CH_3)_2SnCH_2]_n$  представляет собой маслообразную жидкость, медленно затвердевающую при стоянии. Молекулярный вес свежеприготовленного вещества, определенный криоскопически в бензоле, показывает степень полимеризации 6, однако нет определений молекулярных весов продуктов после стояния.

Дибутил-(метил)-олово  $[(C_4H_9)_2SnCH_2]_n$  является очень вязким маслом, которое при стоянии постепенно затвердевает в стеклообразное вещество. Метилен-(дифенилолово) получили в тетрагидрофуране в виде светлой смолы  $[(C_6H_5)_2SnCH_2]_n$ . Дифенил-(дифенилметил)-олово  $[(C_6H_5)_2SnC(C_6H_5)_2]_n$  синтезировали при реакции между дифенилоловодинатрием и дихлордифенилметаном в 1,2-диметоксизтане в виде смолообразного продукта. Взаимодействие дифенилоловодинатрия с фосгеном, дихлордиметилсиланом или сульфурилхлоридом дает различные полимерные вещества [104].

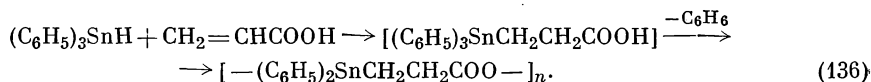
Реакция дифенилоловодинатрия с 1,4-дибромбутаном дает эластомер [82]:



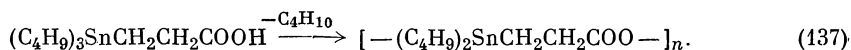
Дифенилоловодинарий реагирует также с *n*-дибромбензолом [82], однако окончательные результаты не опубликованы.

### Г. Полимеры из оловоорганических гидридов и ненасыщенных соединений

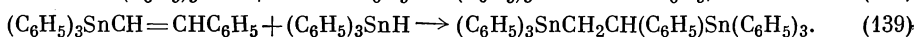
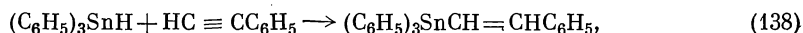
Нолтс и ван-дер-Керк [207—209, 325, 326] провели обширные исследования взаимодействия оловоорганических гидридов с ненасыщенными органическими соединениями. В результате этих исследований получены интересные оловоорганические полимеры. Гидрид трифенилолова присоединяется к акриловой кислоте, однако образующийся продукт нестабилен; он выделяет бензол и дает неплавкий твердый полимер [16, 209]:



Подобным же образом, хотя и менее легко, трибутил-2-карбоксиэтилолово отщепляет молекулу бутана с образованием полимерного продукта:

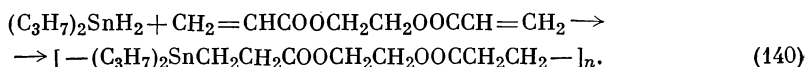


Эту реакцию можно использовать для получения ненасыщенных оловоорганических соединений. Например, гидрид трифенилолова и фенилацетилен количественно дают трифенил-(β-стирил)-олово; при избытке оловоорганического гидрида образуется продукт двойного присоединения [208]:

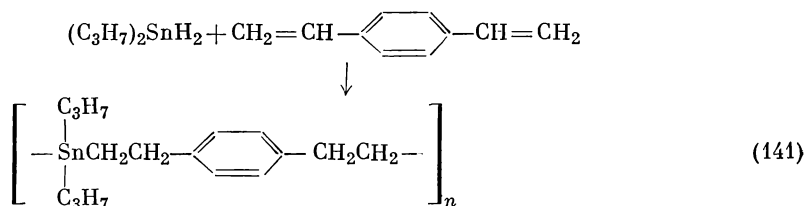


В отличие от соответствующих реакций трифенилсилана и трифенилгермана, реакции присоединения трифенилоловогидрида протекают без катализатора и лучше всего без растворителя.

Взаимодействие оловоорганических дигидридов с диеновыми соединениями служит прямым методом получения полимерных оловоорганических соединений со связями олово — углерод. Вообще алифатические оловоорганические гидриды реагируют только с активированными олефиновыми двойными связями и не взаимодействуют с простыми диенами типа бутадиена или гексадиена. Нагревание смеси дигидрида дипропилолова и диакрилата гликоля в токе азота при 80° в течение 5 час дает каучукоподобный полимер [325]:



Нет данных по физическим свойствам этого полимера и поэтому неизвестно, имеет ли он линейную или циклическую структуру. Подобным образом при нагревании эквимоларных количеств *n*-дивинилбензола и дигидрида дипропилолова при 100° в течение 6 час образуется бесцветное прозрачное каучукоподобное твердое вещество [325]:

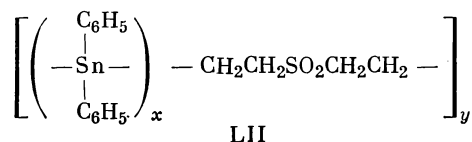


Отсутствуют данные по физическим исследованиям этих полимеров, однако наличие относительно фиксированных винильных групп дает возможность предполагать линейную структуру. Аналогичные полимеры получили при реакции дигидрида диорганолова с *n*-диизопропенилбензолом [1а].

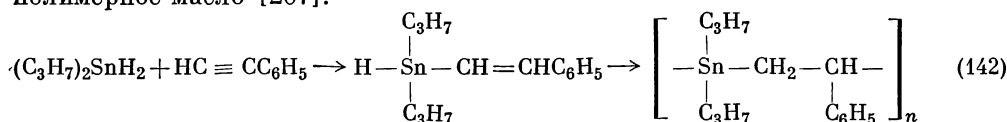
Взаимодействие дигидрида дифенилолова с дивинилсульфоном в атмосфере азота при 60° в течение 4 час дает желтый твердый полимер с молекулярным весом приблизительно 6500 [339]. Согласно элементарному анализу, отноше-



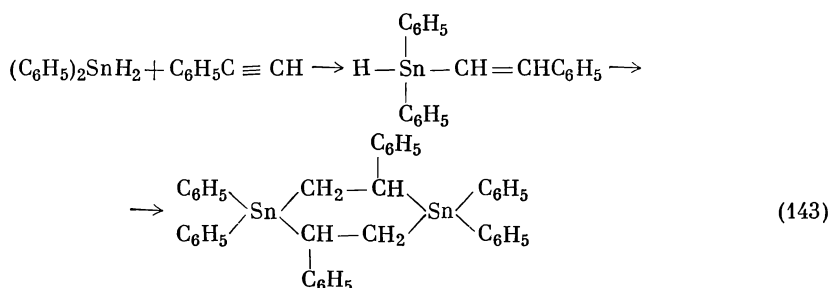
ние олова к сере в полимере больше единицы. Для него предложена структура LII со связями олово — олово.



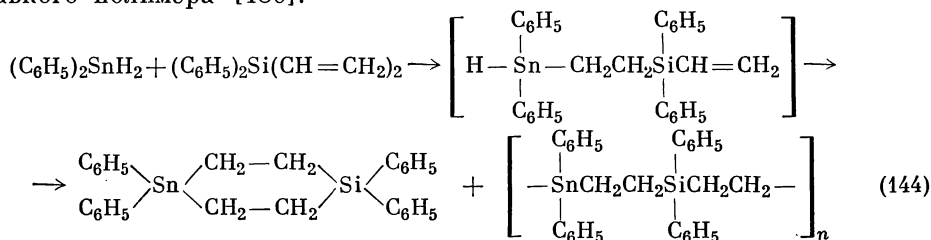
Дигидрид дипропилолова реагирует с фенилацетиленом, образуя вязкое полимерное масло [207]:



При нагревании эквимольных количеств дигидрида фенилолова и фенилацетилена в пентане 1,1,2,4,4,5-гексафенил-1,4-дистаннациклогексан образуется скорее, чем предполагаемый полимер [180, 325]:

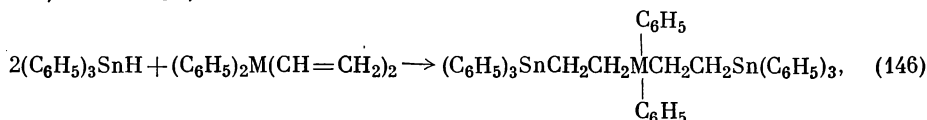
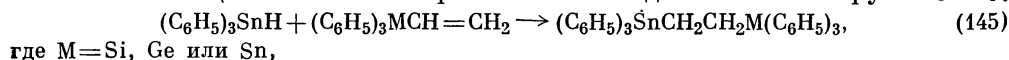


Эквимольная смесь дифенилоловодигидрида и дифенилдивинилсилана при нагревании при 65—80° в течение 13 час дает 1,1,4,4-тетрафенил-1-станна-4-силациклогексан с примесью небольшого количества нерастворимого неплавкого полимера [180]:

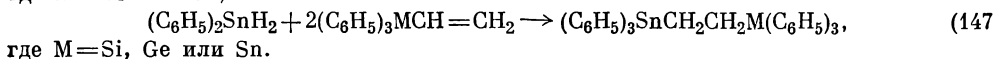


Попытки синтезировать соответствующее 1,4-дистаннациклогексановое соединение взаимодействием дигидрида дифенилолова с дифенилдивинилоловом окончились безрезультатно; при этом получались только низкоплавкие продукты и нерастворимый неплавящийся материал [180].

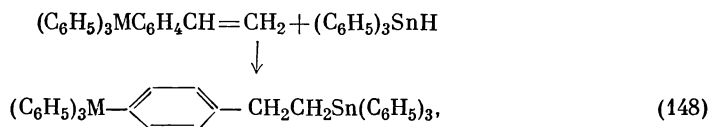
Соединения, содержащие два или более различных элементов IV Б группы, синтезированы при присоединении оловоорганических гидридов к различным ненасыщенным элементоорганическим соединениям IV Б группы [179]:



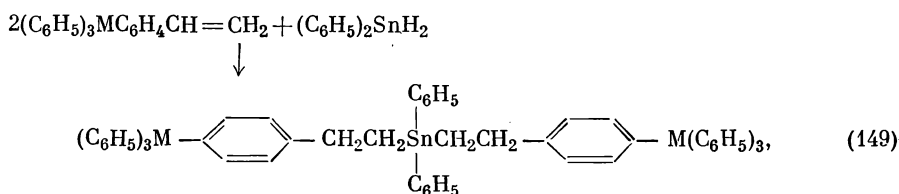
где M=Si или Ge,



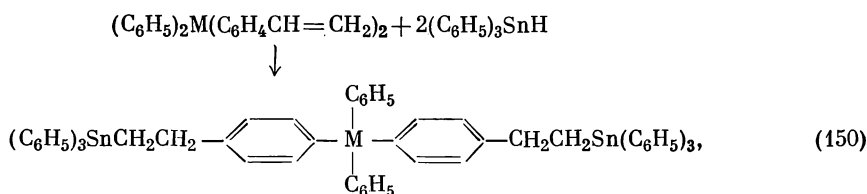
В последней из вышеуказанных реакций дифенилоловодигидрид должен давать гидрид трифенилолова в результате либо фенил-водородного обмена, либо диспропорционирования [179]. Аналогичный необычный продукт присоединения образуется при реакции дигирида диметилолова с различными олефинами [87]. Нолтс и ван-дер-Керк [327, 327a] получили аналогичные продукты, содержащие два или более элемента IV Б группы:



где M=Ge, Sn или Pb,

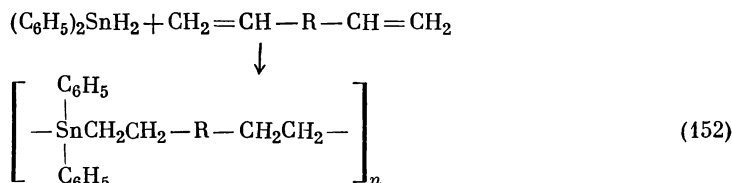
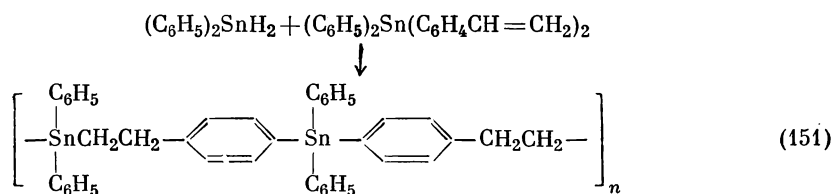


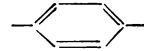

где M=Ge, Sn или Pb,



где M=Ge, Sn или Pb.

Взаимодействие дифенилоловодигирида с дифенил-бис-(*n*-винилфенил)-оловом дает стеклообразный полимер с молекулярным весом 48 000. Подобным же образом 1,4-дивинилбензол и 3,9-дивинил-2,4,8,10-тетраоксаспиро-[5,5]-ундекан образуют твердые стеклообразные продукты при обработке дигиридом дифенилолова [327]:

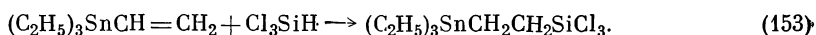


где R =  или 

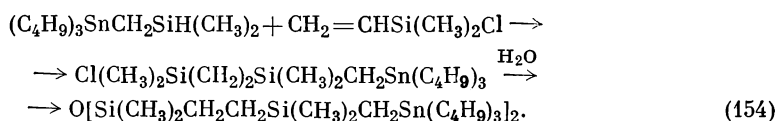
При реакции между фенилдивинилфосфином и дигиридом диэтилолова получается полимер, содержащий фосфор и олово [323a].

## Д. Станносилоксаны

Впервые органическое соединение, содержащее кремний и олово, получено Грютнером и Краузе [166] реакцией *n*-триэтилсилилфенилмагнибромидом с бромистым триэтилоловом, в результате которой образуется триэтил-(*n*-триэтилсилилфенил)-олово. Недавно опубликовано несколько статей о смешанных соединениях, содержащих кремний и олово. Папетти и Пост [334] и Сейферт [393] получили соединения с общей формулой  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_x\text{SnR}_{4-x}$ . Шостаковский с сотрудниками [404] синтезировали  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . При присоединении трихлорсилана к триэтилвинилолову образуется ( $\beta$ -трихлорсилилэтил)-триэтилолово [394]. Соединения этого типа при гидролизе должны давать оловосодержащие полисилоксаны:



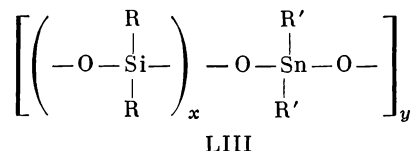
Известны и другие реакции этого типа [292]:



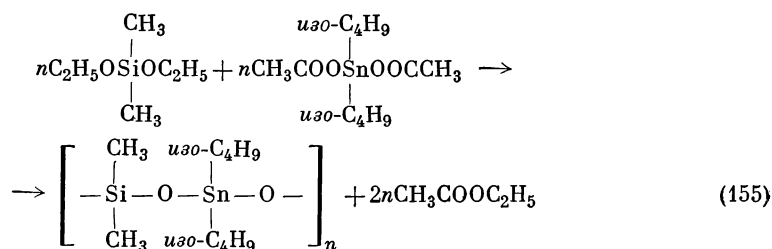
*тетракис*-(Трифенилсилокси)-олово получено при взаимодействии трифенилпиланолята натрия с четыреххлористым оловом (IV) [168]. Аналогично получают диметил-*бис*-(триметилсилокси)-олово и метил-*трис*-(триметилсилокси)-олово [2616].

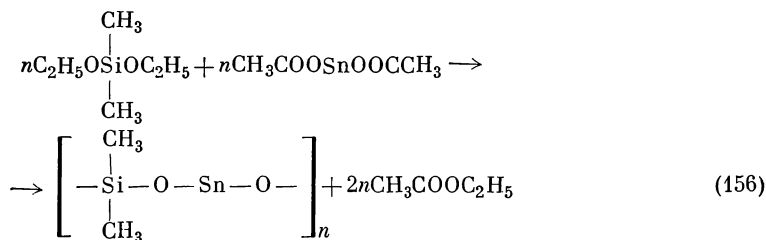
В последние несколько лет значительное внимание уделяется синтезу полимеров, обладающих не только хорошими механическими свойствами, но и имеющих высокую термоустойчивость. Полисилоксаны обладают многими нужными свойствами, и повышение их термической устойчивости можно осуществлять введением небольшого количества других соединений металлов в качестве поперечно-сшивающих агентов [82]. Это открытие привело к исследованиям различных органометаллосилоксанов, в том числе и станносилоксанов.

Андрианов и сотрудники [10—12] получили соединения с общей формулой LIII. Например, гидролиз смеси 0,6 моля дихлордиэтилсилана, 0,3 моля трихлорфенилсилана и 0,1 моля дихлорида диэтилолова дает полимерный продукт, который можно разделить по растворимости в этаноле, толуоле и ацетоне. Полимеры представляют собой стеклообразные вещества, в которых соотношение Si : Sn варьирует от 4 до 11 [12].

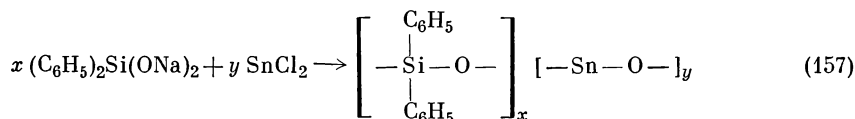


Полимеры этого типа получают также при следующих реакциях [11, 105а, 177]:



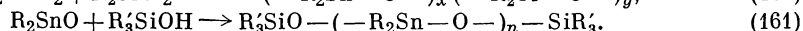
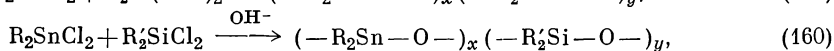
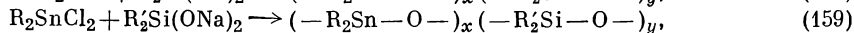
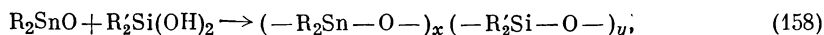


Аналогичные станносилоксановые полимеры получают при реакции полисилоксанов с оловоорганическими окисями [400a]. Взаимодействие дифенилсиландиолята натрия с безводным хлористым оловом (II) дает желтое смолообразное вещество [183]:



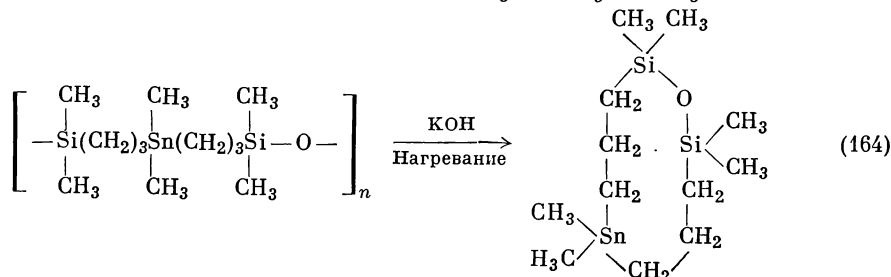
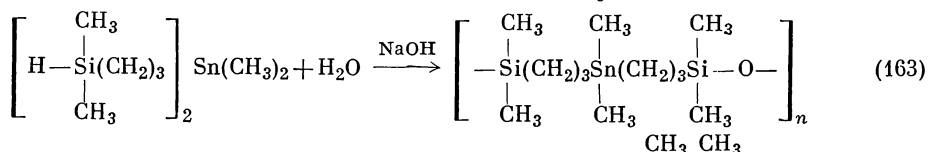
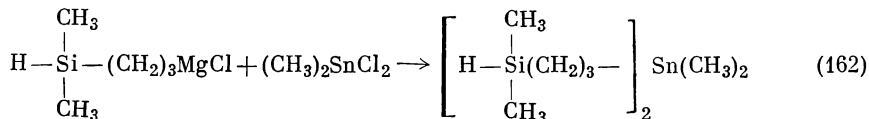
Этот станносилоксановый полимер устойчив при нагревании до 175° в течение 1 час; за это время он лишь немного темнеет. Потемнение происходит также и при более низких температурах, но при более длительном нагревании.

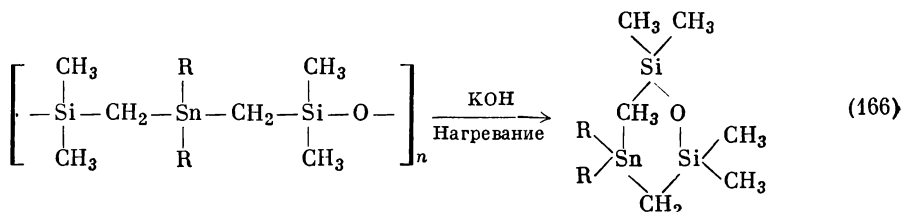
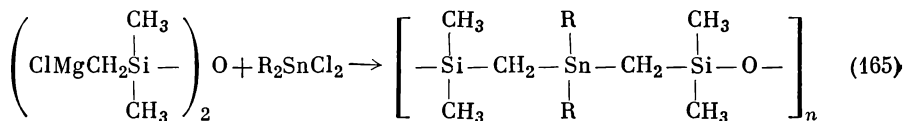
Ряд станносилоксанов получен и исследован Крейном и Кёнигом [16, 82]; эти станносилоксаны были получены по следующим реакциям:



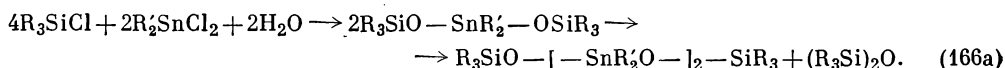
Молекулярные веса этих растворимых в бензоле полимеров колеблются от 1000 до 5000. Устойчивость их значительно ниже устойчивости полидифенилсилоксана. Однако станносилоксановые полимеры при продолжительном нагревании подвергаются меньшему разрушению по сравнению с полиметилсилоксанами и поливинилсилоксанами. Станносилоксаны, содержащие фенилсилоконовые группы, устойчивее метилсилоконовых аналогов. Устойчивость полимеров, вероятно, увеличивается с уменьшением относительного количества олова [82].

Следующие реакции использовались для получения оловосодержащих полисилоксанов, а также циклических станносилоксанов [292б, 293]:

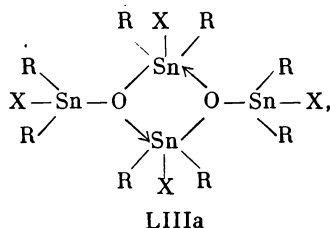




Согидролиз триметилхлорсилана с дихлоридом диалкилолова вначале дает нестабильные соединения дисилоксиолова, которые медленно переходят в стабильные дистанноксаны [332а — 332в]:

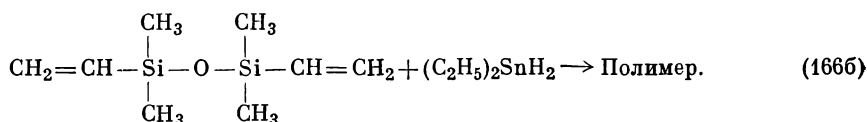


Тетраметил-1,3-бис-(триметилсилокси)-дистанноксан в бензоле и в циклогексане является, вероятно, димером. Его рентгенографическое исследование дает структуру LIIIa:

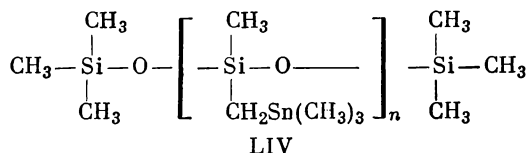


где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ .

Полимерный станносилоксан получен при реакции тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана с дигидридом диэтилолова [323б]:



Сейферт и Рохов [395] получили соединения типа  $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{SiR}'_3$ . В соединениях, где  $\text{R}'$  — галоген или метоксигруппа, легко протекает гидролиз с образованием оловосодержащих полисилоксанов. Например, подобным методом получен полисилоксан (LIV), содержащий оловоорганические заместители в боковой цепи [396]:



Имеются сообщения об отверждении кремнийорганических полимеров оловоорганическими соединениями [23]. Чемберлен и МакДиармид [60, 61] недавно получили несколько соединений, содержащих связи олово — кислород — мышьяк; взаимодействие оловоорганического дихлорида с мышьяксодежащей кислотой или ее солью дает полимеры типа  $[\text{OSnR}_2\text{OAs}(\text{O})\text{R}']_n$  и  $[\text{OAs}(\text{OSnR}_2\text{O})_3\text{AsO}]_n$ . Получены также *тетракис*-(трифенилстанноокси)титан  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}]_4\text{Ti}$  [80], *бис*-(триметилсилокси)диметилолово

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2$  [432] и *трис*-(триметилстаннил)-фосфин  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$  [50a]. Тетраметил-(триметилсилокси)-сурьма расщепляется хлоридом триметиллолова с образованием триметил-(триметилсилокси)-олова [386a].

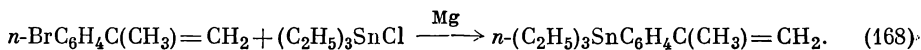
### Е. Полимеры из ненасыщенных оловоорганических соединений

Известно много оловоорганических соединений, которые содержат способные к полимеризации ненасыщенные группы. Исследуется их полимеризационная способность. Особенно много исследований в этой области проводится в СССР [181].

Первым синтезированным соединением этого типа является триэтил-(*n*-изопропенилфенил)-олово. Оно получено, хотя и с низкими выходами, Бахманом и сотрудниками [17] при реакции между *n*-изопропенилфениллитием и хлоридом триэтилолова в диэтиловом эфире:



Затем это стироловое производное сополимеризовали с бутадиеном в типичной эмульсионной системе с образованием рыхлого каучука. Полимеризация протекает довольно медленно [17], но с высокими выходами. Позже Коршак и сотрудники [241] улучшили синтез триэтил-(*n*-изопропенилфенил)-олова реакцией хлорида триэтилолова с соответствующим реагентом Гриньяра, образующимся в этой же системе, в тетрагидрофуране:



Этот мономер полимеризуется при нагревании в течение 6 час при 80—130° и давлении 6000 ат с перекисью бензоила, перекисью третичного бутила или 2,2'-азо-*бис*-(2-метилпропионитрилом). Последний из трех указанных выше катализаторов является наиболее эффективным [241].

Производились исследования полимеризации и других оловосодержащих производных стирола — триэтил-(*n*-винилфенил)-олова [230] и трифенил-(*n*-винилфенил)-олова [247, 248, 251a]. Первое соединение довольно трудно полимеризуется с различными катализаторами, причем наиболее эффективным из них является четыреххлористый титан. Второе из указанных выше соединений — трифенил-(*n*-винилфенил)-олово — легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом и метилметакрилатом с образованием прозрачной пластической пленки. Недавно опубликовано [101] очень краткое сообщение о получении и полимеризации *тетракис*-(*n*-винилфенил)-олова. Триметил-(*n*-винилфенил)-олово и (*n*-изопропенилфенил)-триметиллово полимеризуются при 70—90° в присутствии свободнорадикальных инициаторов с образованием прозрачных бесцветных твердых веществ [329]. Триметил-(*n*-винилфенил)-олово легко сополимеризуется со стиролом или метилметакрилатом с образованием стеклообразных веществ.

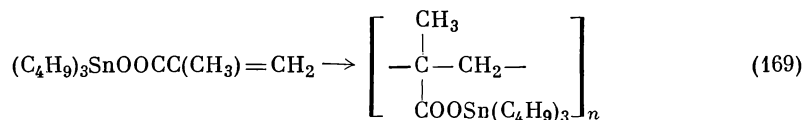
Опубликовано много сообщений по синтезу различных винил- и аллилпроизводных олова, особенно в последнее время. Хотя, вероятно, большая часть этих соединений была синтезирована с целью исследования их полимеризации, до сих пор опубликовано лишь несколько кратких сообщений по этому вопросу.

Котон и Киселева [245, 251, 251a] исследовали полимеризацию аллилтрифенилолова, диаллилдифенилолова и тетрааллиллолова и нашли, что эти соединения не полимеризуются в блоке как в присутствии инициаторов, так и без них. Исследовано влияние добавок аллилпроизводных олова на полимеризацию стирола, метилметакрилата и винилацетата при 120°; получены сополимеры, однако у метилметакрилата и винилацетата наблюдается значительное замедление полимеризации и уменьшение выхода полимера. Последний

эффект увеличивается с увеличением числа аллильных групп в молекуле; наиболее эффективными ингибирующими свойствами при полимеризации метилметакрилата и винилацетата обладает тетрааллилолово [231а, 245, 251].

Коршак и сотрудники [233] исследовали полимеризацию триэтилвинилола, аллилтриметилола и аллилтриэтилола. Триэтилвинилолово полимеризуется в низкомолекулярное масло при нагревании в течение 6 час в присутствии перекиси третичного бутила при 120° и давлении 6000 ат. В подобных условиях аллилтриметилолово и аллилтриэтилолово не полимеризуются, однако первое из них образует сополимер с метилметакрилатом. Полимеризация винилхлорида в присутствии небольших количеств винилзамещенных оловоорганических соединений  $R_3SnCH=CH_2$  дает сополимеры, устойчивые к свету и теплу [413]. Котон и сотрудники [251] при продолжительном нагревании тетравинилола и дифенилдивинилола в присутствии 2,2'-азо-бис-(2-метилпропионитрила) в атмосфере азота получили небольшое количество смеси неплавких нерастворимых веществ, которые не изменяются при нагревании до 300—400° и, вероятно, представляют собой полимерные соединения олова. Аллилтриметилолово и родственные соединения образуют твердые линейные полимеры при нагревании с катализаторами Циглера [307а, 307б]. Эти ненасыщенные оловоорганические соединения способны также сополимеризоваться с пропиленом.

Перспективные полимеры получены из органооловоакрилатных эфиров. В 1958 г. Монтермозо и сотрудники [308, 309] получили эластомеры при полимеризации трибутиловоакрилата и трибутиловометакрилата в растворе и в эмульсии:



Эти вещества представляют собой типичные цепные виниловые продукты полимеризации со связями углерод — углерод в цепи. Мономер легко получается при реакции окиси бис-(трибутилола) с соответствующей ненасыщенной кислотой в соотношении 1:1. В том же году Шостаковский и сотрудники [404] исследовали полимеризацию триэтиловометакрилата и его сополимеризацию с метилметакрилатом.

Позднее Котон и сотрудники [249, 250, 251а] сообщили о синтезе и полимеризации некоторых акрилатных и метакрилатных эфиров типа  $R_3SnOOCCH(CH_3)=CH_2$  (R — метил, этил, бутил или фенил) и нашли, что эти эфиры полимеризуются в отсутствие катализаторов и при добавлении перекисей или азосоединений. Некоторые триалкил- и триариловометакрилаты и родственные соединения дают очень прозрачные полимеры и сополимеры, хорошо поглощающие рентгеновские лучи [181, 400б]. Кочкин, Шостаковский и сотрудники [225, 226, 400г, 401] опубликовали более детальное описание продуктов, полученных из триэтиловоакрилата и триэтиловометакрилата полимеризацией или сополимеризацией с метилметакрилатом, метакриловой кислотой, стиролом, акрилонитрилом, циклопентадиеном и дивинилбензолом. Они также рассмотрели полимеризацию диакрилатного и диметакрилатного эфиров окисей диалкил- и диарилола. Полимеры этих диэфиров имеют линейную винилоподобную структуру [400б]. Подобные исследования провел также Линг [271].

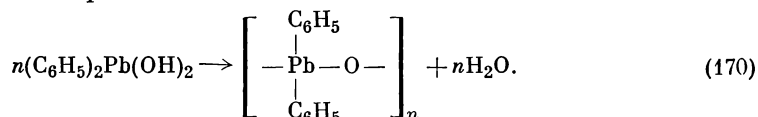
Недавно Монтермозо [310] провел новые исследования органооловоакрилатных полимеров. Трибутиловометакрилат полимеризуется в жесткий каучук, но при сополимеризации с дибутиловометакрилатом образуется прозрачное эластичное вещество с прочностью на разрыв приблизительно 0,088 кг/мм<sup>2</sup> и удлинением 400%. Вещество трудно вулканизуется, разрушается окисью цинка, однако вулканизирующими агентами могут служить

окись дибутилолова, сера и дигидрид дибутилолова. Выдерживание при 250° в течение 45 мин или при 290° в течение 30 мин приводит к прочности на разрыв 0,28 и 0,21 кг/мм<sup>2</sup> и удлинению 370 и 250 % соответственно. Изменение объема в изооктане при 25° в течение 24 час составляет 125 и 32,4 % [310]. Можно ожидать, что алкилолово-метакрилатные полимеры найдут применение в тех случаях, когда требуются огнестойкость, устойчивость к экзотическому горючему и высоким температурам. По прочности на разрыв и относительному удлинению в настоящее время они уступают обычным каучукам [15].

## V. СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

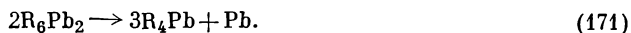
Хотя химия свинецорганических соединений привлекает в настоящее время значительное внимание [265], опубликовано лишь несколько работ по исследованию свинецорганических полимеров. Несомненно, частично это объясняется низкой устойчивостью свинецорганических соединений, которые более легко разрушаются при нагревании или действии света и более реакционноспособны по отношению к кислотам и окислительным агентам, чем другие элементоорганические соединения IVB группы.

Найдено, что сульфид дифенилсвинца в растворе тримерен [270]. Дигидроокись дифенилсвинца легко теряет воду с образованием окиси дифенилсвинца, поэтому она не может быть выделена [11, 265]. Детального изучения этого соединения пока не проводилось, но можно полагать, что окись дифенилсвинца является полимерной:

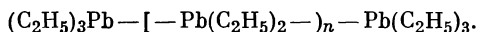


Известны и другие свинецорганические окиси [265], но отсутствуют структурные данные и значения молекулярных весов.

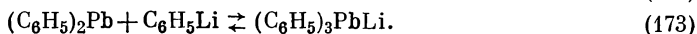
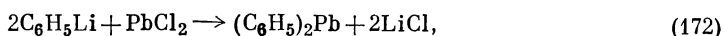
Синтезирован ряд гексаалкил- и гексаарилсвинцовых соединений [19, 265]. Они намного менее устойчивы, чем их оловянные аналоги; большая часть соединений  $\text{R}_6\text{Pb}_2$  разрушается в интервале температур между 100 и 200°:



Малой прочностью связи свинец — свинец объясняется отсутствие полисвинцовых соединений, содержащих три или более атомов свинца в молекуле. Предполагалось, что в качестве промежуточных соединений при реакциях диспропорционирования гексаэтилдисвинца [372б, 372в] образуются полимеры типа



В отличие от высокостабильных неорганических соединений Pb (II), производные  $\text{R}_2\text{Pb}$  труднодоступны вследствие большой неустойчивости. Краузе и Рейссо [260] получили дифенилсвинец и ди-*о*-толилсвинец с очень низкими выходами при реакции хлорида свинца (II) с реактивом Гриньяра при 2° в виде темно-красных твердых веществ. Работа выполнена весьма тщательно и дифенилсвинец охарактеризован анализами на свинец, углерод и водород. Криоскопические измерения показали, что соединение мономерно. Однако попытки повторить синтез оказались безуспешными [265]. Даже авторы указанной выше работы испытывали большие экспериментальные трудности при повторных синтезах. Взаимодействие фениллития с хлоридом свинца (II) при —10° протекает в две стадии согласно уравнениям

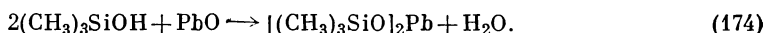




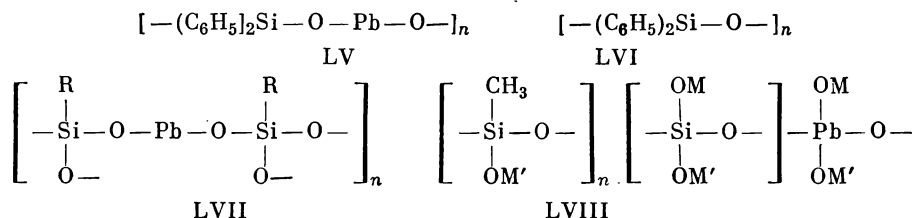
Первая реакция необратима и, вероятно, в качестве промежуточного соединения дает дифенилсвинец [141, 265]. Соединение не было выделено и идентифицировано, но оно обладает, вероятно, желтой окраской, а не темно-красной, как описали Краузе и Рейссо.

Имеются сообщения о нескольких производных диалкилсвинца, однако они не идентифицированы [265]. Совсем недавно Фишер и Груберт [106] синтезировали дициклопентадиенилсвинец при реакции между циклопентадиенилом натрия и нитратом свинца (II) в диметилформамиде. Соединение представляет собой твердое вещество с неопределенной температурой плавления и, вероятно, не имеет «сандвичевой» структуры, а является молекулой с обычными гомеоплярными связями [106, 454].

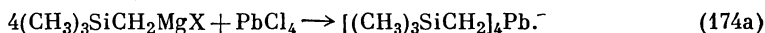
Известны органические полимеры, содержащие связи Pb — O — C или Pb — O — Si. Полимеризуются свинцовые соли акриловой кислоты [125a, 263, 373]. Полимерные вещества получены при взаимодействии окиси свинца (II) с глицерином [37]. Патнод и Шмидт [338] исследовали реакцию между триметилсиланолом и окисью свинца (II):



Реакция между дифенилсиландиолом натрия и хлоридом свинца (II) дает смесь полимеров со структурами LV или LVI [183]. Андрианов и сотрудники [11] сообщили о полимерах типа LVII и LVIII.

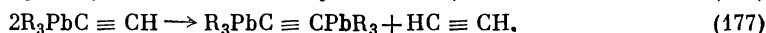
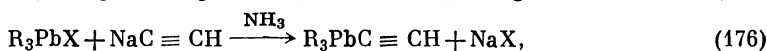
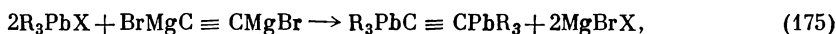


При взаимодействии хлорида свинца (IV) с соответствующим реактивом Гриньяра образуется *тетракис*-(триметилсилилметил)-свинец [3946]:



Реакция между триметилсиланолом натрия и хлоридом триметилсвинца дает триметил-(триметилсилокси)-свинец [386d].

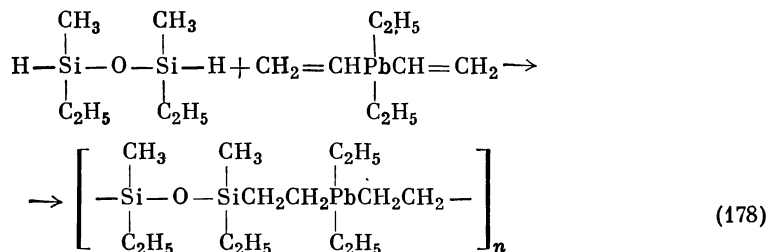
Кроме соединений гексаалкил- и гексаарилдисвинца (обзор соединений  $\text{R}_3\text{PbPbR}_3$  дан в работе [265]), получены другие производные с двумя атомами свинца в молекуле. Грютнер и сотрудники [167] синтезировали пентаметиле**н-бис**-(триметилсвинец) и пентаметиле**н**-(триметилсвинец)-(триметилолово) из бромистого триметилсвинца и соответствующего реактива Гриньяра. Викзер [463] получил соединения типа  $\text{R}_3\text{PbCH}_2\text{PbR}_3$  и  $\text{R}_3\text{PbCH}_2\text{CH}_2\text{PbR}_3$  при нагревании смеси тетраалкилсвинца и соответствующего дибромалкана в присутствии хлористого алюминия. Триметиле**н-бис**-(трифенилсвинец) и тетраметиле**н-бис**-(трифенилсвинец) можно получить при реакции трифенилсвинецлития с дигалогеналканом [140], а *n*-фениле**н-бис**-(трифенилсвинец) получается из *n*-фенилендилития и хлористого трифенилсвинца [137]. Ряд соединений  $\text{R}_3\text{PbC} \equiv \text{CPbR}_3$  получили Хартман и сотрудники [35, 170, 170a] с помощью реактива Гриньяра или натриевой соли ацетилена:



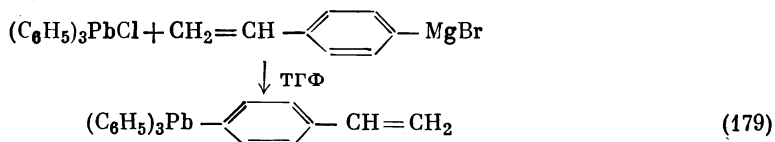
Ряд аллил-, 3-бутенил- и  $\beta$ -стирилзамещенных свинцовых соединений дают реакции соответствующих реактивов Гриньяра с свинецорганичес-

кими галогенидами [31, 131, 265, 340, 357a]. При взаимодействии хлористого триэтилсвинца с 2-метил-1-пропилитием образуется триэтил-(2-метил-1-пропенил)-свинец [145]. Использование в качестве растворителя тетрагидрофурана привело к хорошим выходам винилмагнийбромида, что послужило причиной появления целого ряда работ по винилзамещенным свинцовым соединениям [32, 178, 202—204, 278, 279, 371]. Однако в вышеуказанных работах не рассматриваются вопросы полимеризации синтезированных соединений, хотя некоторые из них, несомненно, были получены для этой цели. Имеются сообщения о полимеризации трифенилсвинцаакрилата и трифенилсвинцаметакрилата [249, 251a], а недавно опубликованы исследования полимеризации дифенилсвинцадиметакрилата и его сополимеризации с метилметакрилатом [224, 224a].

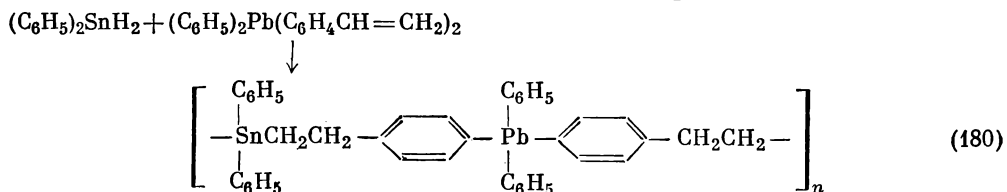
Коршак и сотрудники [240] при реакции между винилмагнийбромидом и хлористым триэтилсвинцом или дихлоридом диэтилсвинца получили триэтилвинилсвинец и диэтилдивинилсвинец и исследовали полимеризацию этих соединений. Они нашли, что эти два соединения очень неустойчивы и разрушаются под действием перекисей при 120—130° с выделением металлического свинца. Получены продукты сополимеризации триэтилвинилсвинца со стиролом и  $\alpha$ -метилстиролом. Диэтилдивинилсвинец сополимеризуется с диэтилдиметилсилоксаном:



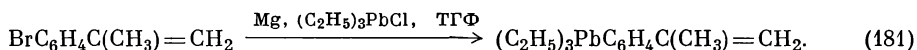
Использование тетрагидрофурана в качестве растворителя при получении *n*-винилфенилмагнийбромида привело к синтезу ряда производных *n*-стирилсвинца. Котон и сотрудники [247] при взаимодействии этого гриньяровского реактива с хлористым трифенилсвинцом получили трифенил-(*n*-винилфенил)-свинец:



Авторы установили, что этот мономер легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом или метилметакрилатом с образованием прозрачных пластиков, однако в первоначальных сообщениях отсутствуют подробности [247—249, 251a]. Нолтс и сотрудники [328] подобным же образом получили трифенил-(*n*-винилфенил)-свинец и дифенил-бис-(*n*-винилфенил)-свинец, однако они не сообщают данных о их полимеризации. Позже Нолтс и ван-дер-Керк [329] сообщили, что реакция между дигидридом дифенилолова и дифенил-бис-(*n*-винилфенил)-свинцом дает твердый стеклообразный полимер с низкой точкой размягчения и молекулярным весом 14 000:



Парс и сотрудники [335] также использовали *n*-винилфенилмагнибромид для синтеза трифенил-(*n*-винилфенил)-свинца и триэтил-(*n*-винилфенил)-свинца. Первый из них полимеризуется в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила. Триэтил-(*n*-винилфенил)-свинец, который при комнатной температуре является жидкостью, полимеризуется под действием ультрафиолетового света, давая твердый прозрачный полимер. Недавно Дрефаль и сотрудники [101] синтезировали *n*-стирилсвинцовые соединения с примесью, вероятно, *тетракис*-(*n*-винилфенил)-свинца и кратко сообщили о его полимеризации. Коршак и сотрудники [242] изучили синтез и полимеризацию триэтил-(*n*-изопропенилфенил)-свинца:



Котон и сотрудники [251, 251а] установили, что аллилтрифенилсвинец не полимеризуется в условиях радикальной полимеризации, а даже тормозит полимеризацию виниловых мономеров, таких, как стирол или метилметакрилат. Имеются сведения о полимеризации аллилзамещенных свинецорганических соединений в присутствии катализаторов типа Циглера, однако без подробностей [307а, 307б]. Недавно опубликовано сообщение о полимеризации триметил-(*n*-винилфенил)-свинца и (*n*-изопропенилфенил)-триметилсвинца в присутствии 2,2'-азо-*бис*-(2-метилпропионитрила) при температуре от 70 до 90° с образованием прозрачных бесцветных твердых полимеров [329]. Триметил-(*n*-винилфенил)-свинец также легко дает стеклообразные сополимеры со стиролом и метилметакрилатом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Adelson D. E., Larsen R. G., англ. пат. 596668; Chem. Abstr., **42**, 3997 (1948).
- 1а. Адрова Н. А., Котон М. М., Клагес В. А., Высокомолекулярные соединения, **3**, 1041 (1961).
2. Agre C. L., J. Am. Chem. Soc., **71**, 300 (1949).
- 2а. Alleston D. L., Davies A. G., Figgis B. N., Angew. Chem., **73**, 683 (1961).
3. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 194 (1950).
4. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2089 (1950).
5. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2370 (1952).
6. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 814 (1953).
7. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3016 (1960).
8. Андреев Д. Н., Кукарская Е. В., ДАН СССР, **134**, 89 (1960).
- 8а. Андреев Д. Н., Кукарская Е. В., ЖОХ, **30**, 2782 (1960).
9. Andrews T. M., Bower F. A., LaLiberte B. R., Montermoso J. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4102 (1958).
10. Андрианов К. А., Успехи химии, **26**, 895 (1957).
11. Андрианов К. А., Успехи химии, **27**, 1257 (1958).
- 11а. Андрианов К. А., J. Polymer Sci., **52**, 257 (1961).
- 11б. Андрианов К. А., Никитенков В. Е., Высокомолекулярные соединения, **2**, 1099 (1960).
12. Андрианов К. А., Ганина Т. Н., Хрусталева Е. Н., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 798.
13. Андрианов К. А., Лезнов Н. С., Дабагова А. К., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 459.
- 13а. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М., Конопченко Ю. Ф., Высокомолекулярные соединения, **2**, 719 (1960).
14. Андрианов К. А., Никитенков В. Е., Соколов Н. Н., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1224.
15. Ing. Eng. Chem., **52** (1), 21A (1960).
16. Atlas S. M., Mark H. F., Angew. Chem., **72**, 249 (1960).
17. Bachman G. B., Carlson C. L., Robinson M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1964 (1951).
18. Bähr G., Gelius R., Chem. Ber., **91**, 829 (1958).
19. Bähr G., Zsche G., Chem. Ber., **88**, 542 (1955).
20. Bailey D. L., Pike R. M., пат. США 2820798; Chem. Abstr., **52**, 7777 (1958).
- 20а. Bailey D. L., Pike R. M., пат. США 2928806; Chem. Zentr., **1961**, 5273.

21. Bailey D. L., Pines A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2363 (1954).
22. Baker W. O., Grisdale R. O., Winslow F. H., пат. США 2697029; *Chem. Abstr.*, **49**, 5883 (1955).
23. Барановская Н. В., Берлин А. А., Захарова М. З., Мизинкин А. И., Зильберман Е. Н., регистр. свид. СССР 126115.
24. Barry A. J., пат. США 2557778; *Chem. Abstr.*, **45**, 8288 (1951).
25. Barry A. J., пат. США 2557931; *Chem. Abstr.*, **45**, 8816 (1951).
26. Barry A. J., англ. пат. 671710; *Chem. Abstr.*, **47**, 4909 (1953).
27. Barry A. J., англ. пат. 671747; *Chem. Abstr.*, **46**, 9338 (1952).
28. Barry A. J., пат. США 2626266; *Chem. Abstr.*, **48**, 7636 (1954).
29. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., англ. пат. 633732; *Chem. Abstr.*, **45**, 3409 (1951).
30. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., пат. США 2475122; *Chem. Abstr.*, **43**, 8194 (1949).
31. Bartocha B., Douglas C. M., Gray M. Y., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 809 (1959).
32. Bartocha B., Gray M. Y., *Z. Naturforsch.*, **14b**, 350 (1959).
33. Bauer H., Burschkies K., *Ber. deut. chem. Ges.*, **65**, 956 (1932).
34. Baum G., *J. Org. Chem.*, **23**, 480 (1958).
35. Berman C., Hartmann H., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **276**, 20 (1954).
36. Benkeser R. A., Foster D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5314 (1952).
37. Берлин А. А., Парини В. П., *Успехи химии*, **18**, 546 (1949); *Chem. Abstr.*, **45**, 5957 (1951).
- 37a. Bilow N., Brady J. L., Segal C. L., *J. Org. Chem.*, **26**, 929 (1961).
- 37b. Birr K. H., Kräft D., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **311**, 235 (1961).
38. Bluestein B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3068 (1948).
39. Boeseken J., Rutgers J. J., *Rec. trav. chim.*, **42**, 1017 (1923).
40. Богомольный В. Я., *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 1469 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 14753 (1960).
- 40a. Braun D., *Angew. Chem.*, **73**, 197 (1961).
41. Breed L. W., *J. Org. Chem.*, **25**, 1198 (1960).
42. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., Baiocchi F., *J. Org. Chem.*, **25**, 1633 (1960).
43. Brinckman F. E., Stone F. G. A., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **11**, 24 (1959).
44. British Thomson-Houston Co. Ltd., англ. пат. 616320, *Chem. Abstr.*, **43**, 5637 (1949).
45. British Thomson-Houston Co. Ltd. англ. пат. 618451; *Chem. Abstr.*, **43**, 5625 (1949).
46. British Thomson-Houston Co. Ltd., англ. пат. 641268; *Chem. Abstr.*, **45**, 391 (1951).
47. British Thomson-Houston Co. Ltd., англ. пат. 654571; *Chem. Abstr.*, **46**, 4561 (1952).
48. Brook A. G., Gilman H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 77 (1954).
49. Brown M. P., Fowles G. W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **p. 2811** (1958).
50. Brown M. P., Rochow E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4166 (1960).
- 50a. Брукер А. Б., Балашова Л. Д., Соболевский Л. З., ДАН СССР, **135**, 843 (1960).
- 50b. Булатов М. А., Спасский С. С., *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 658 (1960).
51. Bunnell R. H., пат. США 2632755; *Chem. Abstr.*, **47**, 6442 (1953).
52. Bunnell R. H., Hatcher D. B., пат. США 2469154; *Chem. Abstr.* **43**, 5635, 1949.
- 52a. Burg A. B., Spielman J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2667 (1961).
53. Burkhard C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963 (1949).
54. Burkhard C. A., пат. США 2554976; *Chem. Abstr.*, **45**, 8809 (1951).
55. Burkhard C. A., Kriebel R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2687 (1947).
56. Butler G. B., Paper presented at WADC Materials Laboratory Conference on High Polymer and Fluid Research, Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.
57. Butler G. B., Stackman R. W., *J. Org. Chem.*, **25**, 1643 (1960).
- 57a. Campbell T. W., пат. США 2958681; *Chem. Abstr.*, **55**, 6028 (1961).
58. Carlisle Chemical Works, Inc., японск. пат. 4992 (1958); *Chem. Zentr.*, **1960**, 13210.
59. Carroll R. T., пат. США 2597920; *Chem. Abstr.*, **46**, 7824 (1952).
60. Chamberland B. L., MacDiarmid A. G., *Abstr. Papers. Presented 138th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y.*, 1960, p. 20N.
61. Chamberland B. L., MacDiarmid A. G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 445.
62. Чернышев Е. А., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 2161 (1960).
63. Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Егоров Ю. П., *ЖОХ*, **27**, 2676 (1957).
- 63a. Чугунов В. С., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 942.
64. Church J. M., Johnson E. W., Ramsden H. E., пат. США 2591675; *Chem. Abstr.*, **48**, 5207 (1954).
65. Church J. M., Johnson E. W., Ramsden H. E., пат. США 2593267; *Chem. Abstr.*, **48**, 6460 (1954).

66. Clark H. A., пат. США 2507514; Chem. Abstr., 45, 2197 (1951).
67. Clark H. A., пат. США 2507515; Chem. Abstr., 45, 2197 (1951).
68. Clark H. A., пат. США 2507521; Chem. Abstr., 45, 2265 (1951).
69. Clark H. A., пат. США 2557782; Chem. Abstr., 46, 529 (1952).
70. Clark H. A., пат. США 2557942; Chem. Abstr., 46, 1027 (1952).
71. Clark H. A., пат. США 2563004; Chem. Abstr., 45, 10676 (1951).
72. Clark H. A., пат. США 2590937; Chem. Abstr., 46, 7360 (1952).
73. Clark H. A., англ. пат. 671553; Chem. Abstr., 47, 4909 (1953).
74. Clark H. A., англ. пат. 671773; Chem. Abstr., 46, 8146 (1952).
75. Clark H. A., англ. пат. 672825; Chem. Abstr., 47, 3869 (1953).
76. Clark H. A., англ. пат. 674591; Chem. Abstr., 47, 3875 (1953).
77. Clark H. A., пат. США 2762717; Chem. Abstr., 51, 3955 (1957).
78. Clark H. A., Gordon A. F., Young C. W., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 73, 3798 (1951).
79. Coates G. E., Organo-Metallic Compounds, 2nd ed., Methuen, London, 1960, pp. 164—213.
80. Cohen H. J., Dessy R. E., Abstr. Papers Presented 138th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y., 1960, p. 20N.
81. Cohen M., Ladd J. R., пат. США 2716638; Chem. Abstr., 50, 7502 (1956).
- 81a. Cooper G. D., J. Org. Chem., 26, 925 (1961).
82. Grain R. D., Koenig P. E., Paper presented at WADS Materials Laboratory Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research; Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.
83. Curry J. W., J. Am. Chem. Soc., 78, 1686 (1956).
84. Curry J. W., пат. США 2811541; Chem. Abstr., 52, 10639 (1958).
- 84a. Curry J. W., J. Org. Chem., 26, 1308 (1961).
85. Curry J. W., Harrison G. W., Jr., J. Org. Chem., 23, 1219 (1958).
86. DePree L., Barry A. J., Hook D. E., пат. США 2580159; Chem. Abstr., 46, 6670 (1952).
- 86a. Deutsche Advance Produktion G. m. b. M., репм. пат. 1080555; Chem. Zentr., 1961, 2457.
87. Dillard C. R., Abstr. Papers Presented 138th Meeting. Am. Chem. Soc., N. Y., 1960, p. 50N.
88. Dow Corning Corp., англ. пат. 646629; Chem. Abstr., 45, 5184 (1951).
89. Dow Corning Corp., репм. пат. 855401; Chem. Zentr., 1953, 7928.
90. Dow Corning Corp., Barry A. J., DePree L., Hook D. E., англ. пат. 635645; Chem. Abstr., 44, 6882 (1950).
91. Dow Corning Corp. and Goodwin J. T., Jr., англ. пат. 624551; Chem. Abstr., 44, 4924 (1950).
92. Dow Corning Corp. and Goodwin J. T., Jr., англ. пат. 624814; Chem. Abstr., 44, 2010 (1950).
93. Dow Corning Corp. and Goodwin J. T., Jr., англ. пат. 631619; Chem. Abstr., 44, 4491 (1950).
94. Dow Corning Corp. and Goodwin J. T., Jr., англ. пат. 632563; Chem. Abstr., 44, 6425 (1950).
95. Dow Corning Corp. and Goodwin J. T., репм. пат. 847594; Chem. Zentr., 1953, 7927.
96. Dow Corning Ltd., англ. пат. 657912; Chem. Zentr., 1955, 3347.
97. Dow Corning Ltd., англ. пат. 667435; Chem. Abstr., 46, 6429 (1952).
98. Dow Corning Ltd., англ. пат. 671774; Chem. Abstr., 46, 8895 (1952).
99. Dow Corning Ltd., англ. пат. 688799; Chem. Abstr., 47, 7700 (1953).
100. Dow Corning Ltd., англ. пат. 689648; Chem. Zentr., 1955, 3020.
101. Drefahl G., Plötner G., Lorenz D., Angew. Chem., 72, 454 (1960).
- 101a. Дургарьян С. Г., Егоров Ю. П., Наметкин Н. С., Топчиев А. В., ЖОХ, 30, 2600 (1960).
- 101b. Джуринская Н. Г., Миронов В. Ф., Петров А. Д., ДАН СССР, 138, 1107 (1961).
102. Eaborn D., Organosilicon Compounds, Chapters 12, 14, 15, Butterworths, London, 1960.
103. English W. D., Taurins A., Nicholls R. V. V., Can. J. Chem., 30, 646 (1952).
104. Evers E. C., Paper presented at WADC Materials Laboratory Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.
105. Evison W. E., Kipping F. S., J. Chem. Soc., 1931, 2774.
- 105a. Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges., репм. пат. 1099743; Chem. Zentr., 1961, 10000.
- 105b. Farbwerke Hoechst Akt.-Ges., репм. пат. 1078772; Chem. Abstr., 55, 13927 (1961).
- 105c. Fekete F., пат. США 2954357; Chem. Abstr., 55, 4027 (1961).
106. Fischer E. O., Grubert H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 286, 237 (1956).
107. Fisher A. K., West R. C., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., 76, 5878 (1954).

- 107a. Фишер Е., Петров А. Д., ДАН СССР, 138, 136 (1961).  
108. Flood E. A., J. Am. Chem. Soc., 54, 1663 (1932).  
109. Flood E. A., J. Am. Chem. Soc., 55, 4935 (1933).  
110. Francis J. D., пат. США 2573426; Chem. Abstr., 46, 1300 (1952).  
111. Frisch K. C., Young R. B., J. Am. Chem. Soc., 74, 4853 (1952).  
112. Fritz G., Z. Naturforsch., 12b, 66, (1957).  
113. Fritz G., Z. Naturforsch., 12b, 123 (1957).  
114. Fritz G., Angew. Chem., 70, 402 (1958).  
115. Fritz G., Angew. Chem., 70, 701 (1958).  
116. Fritz G., Grobe J., Angew. Chem., 70, 701 (1958).  
117. Fritz G., Grobe J., Z. anorg. u. allgem. Chem., 299, 302 (1959).  
117a. Fritz G., Grobe J., Z. anorg. u. allgem. Chem., 309, 77 (1961).  
117b. Fritz G., Grobe J., Z. anorg. u. allgem. Chem., 309, 98 (1961).  
117c. Fritz G., Grobe J., Z. anorg. u. allgem. Chem., 311, 325 (1961).  
118. Fritz G., Raab B., Z. anorg. u. allgem. Chem., 286, 149 (1956).  
119. Fritz G., Raab B., Z. anorg. u. allgem. Chem., 299, 232 (1959).  
120. Fritz G., Teichmann G., Angew. Chem., 70, 701 (1958).  
121. Fritz G., Thielking H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 306, 39 (1960).  
122. Fritz G., Habel D., Kummer D., Teichmann G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 302, 60 (1959).  
123. Fritz G., Habel D., Teichmann G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 303, 85 (1960).  
124. Fritz G., Teichmann G., Thielking H., Angew. Chem., 72, 209 (1960).  
125. Frost L. W., пат. США 2596967; Chem. Abstr., 47, 4365 (1953).  
125a. Fuji Chemical Co., японск. пат. 2360 (1960); Chem. Abstr., 55, 5186 (1961).  
126. Gainer G. C., пат. США 2709692; Chem. Abstr., 49, 12875 (1955).  
127. Gasteringer E., Fortschr. chem. Forsch., 3, 633 (1955).  
128. George P. D., Prober M., Elliott J. R., Chem. Revs., 56, 1065 (1956).  
128a. George P. J., пат. США 2910495; Chem. Abstr., 54, 7225 (1960).  
129. Geyer A. M., Haszeldine R. N., Leedham K., Marklow R. J., J. Chem. Soc., 1957, 4472.  
130. Gilman H., Aoki D., Chem. & Ind. (London), 1960, 1165.  
130a. Gilman H. et al., неопубликованные данные.  
131. Gilman H., Eisch J., J. Org. Chem., 20, 763 (1955).  
132. Gilman H., Gerow C. W., J. Am. Chem. Soc., 79, 342 (1957).  
133. Gilman H., Gorsich R. D., J. Am. Chem. Soc., 80, 3243 (1958).  
134. Gilman H., Jarvie A. W. P., Chim. & Ind. (London), 1960, 965.  
135. Gilman H., Lichtenwalter G. D., J. Org. Chem., 24, 1588 (1959).  
136. Gilman H., Marrs O. L., J. Org. Chem., 25, 1194 (1960).  
137. Gilman H., Melstrom D. S., J. Am. Chem. Soc., 72, 2953 (1950).  
138. Gilman H., Peterson D. J., Jarvie A. W., Winkler H. J. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 2076 (1960).  
139. Gilman H., Peterson D. J., Jarvie A. W., Winkler H. J. S., Tetrahedron Letters, No. 23, 5 (1960).  
140. Gilman H., Summers L., Am. Chem. Soc., 74, 5924 (1952).  
141. Gilman H., Summers L., Leeper R. W., J. Org. Chem., 17, 630 (1952).  
142. Gilman H., Wu T. C., Hartzfeld H. A., Guter G. A., Smith A. G., Goodman J. J., Eidt S. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 561 (1952).  
143. Gilman H., Zuech E. A., Chem. & Ind. (London), 1960, 120.  
144. Gilman H., Zuech E. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 3605 (1960).  
145. Glockling F., J. Chem. Soc., 1955, 716.  
146. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System No. 45, 8th ed., Suppl. pp. 547—557, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.  
147. Goldblatt L. O., Oldroyd D. M., пат. США 2533240, Chem. Abstr., 45, 2262 (1951).  
147a. Голубцов С. А., Попелева Г. С., Андрианов К. А., регистр. свид. СССР 134688.  
148. Goodman J. J., Gilman H., неопубликованные данные; see Zeiss H., Organometallic Chemistry, p. 274, Reinhold, New York, 1960.  
149. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2483972; Chem. Abstr., 44, 2011 (1950).  
150. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2507512; Chem. Abstr., 45, 3410 (1951).  
151. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2507513; Chem. Abstr., 45, 3410 (1951).  
152. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2511056; Chem. Abstr., 44, 8362 (1950).  
153. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2511 12; Chem. Abstr., 44, 8362 (1950).  
154. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2527 08; Chem. Abstr., 45, 2016 (1951).  
155. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2544079; Chem. Abstr., 45, 6654 (1951).  
156. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2592681; Chem. Abstr., 46, 6141 (1952).  
157. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2592682; Chem. Abstr., 46, 6141 (1952).  
158. Goodwin J. T., Jr., пат. США 2607791; Chem. Abstr., 48, 13732 (1954).

159. Goodwin J. T., Jr., Baldwin W. E., McGregor R. R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2247 (1947).
160. Gordon A. F., пат. США 2755295; Chem. Abstr., **51**, 2033 (1957).
161. Gordon A. F., Clark H. A., пат. США 2696480; Chem. Abstr., **49**, 9324 (1955).
- 161a. Greber G., Degler G., Angew. Chem., **73**, 243 (1961).
162. Greber G., Metzinger L., Makromol. Chem., **39**, 167 (1960).
163. Greber G., Metzinger L., Makromol. Chem., **39**, 189 (1960).
164. Greber G., Metzinger L., Makromol. Chem., **39**, 217 (1960).
- 164a. Greber G., Reese E., Makromol. Chem., **47**, 228 (1961).
165. Grüttner G., Cauer M., Ber. deut. chem. Ges., **51**, 1283 (1918).
166. Grüttner G., Krause E., Ber., deut. chem. Ges., **50**, 1559 (1917).
167. Grüttner G., Krause E., Wiernik M., Ber. deut. chem. Ges., **50**, 1549 (1917).
168. Gutmann V., Meller A., Monatsh. Chem., **91**, 519 (1960).
169. Hartmann H., Ahrens J. U., Angew. Chem., **70**, 75 (1958).
170. Hartmann H., Eschenbach W., Naturwiss., **46**, 321 (1959).
- 170a. Hartmann H., Dietz E., Komorniczky K., Reiss W., Naturwiss., **48**, 570 (1961).
171. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2545780; Chem. Abstr., **45**, 7590 (1951).
172. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2570551; Chem. Abstr., **46**, 4568 (1952).
173. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2612510; Chem. Abstr., **47**, 11243 (1953).
174. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2618646; Chem. Abstr., **47**, 8088 (1953).
175. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2624720; Chem. Abstr., **47**, 3614 (1953).
176. Hatcher D. B., Bunnell R. H., пат. США 2624721; Chem. Abstr., **47**, 3613 (1953).
177. Henglein F. A., Land R., Schmack L., Makromol. Chem., **22**, 103 (1957).
- 177a. Henry M. C., Downey M. F., J. Org. Chem., **26**, 2299 (1961).
178. Henry M. C., Noltes J. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 555 (1960).
179. Henry M. C., Noltes J. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 558 (1960).
180. Henry M. C., Noltes J. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 561 (1960).
181. Hester A. S., Chem. Eng. News, **38**, (26), 21 (1960).
182. Hizawa K., Nojimoto E., японск. пат. 3767 (1952); Chem. Abstr., **48**, 3992 (1954).
183. Hornbaker E. D., Conrad F., J. Org. Chem., **24**, 1858 (1959).
- 183a. Houel B., Jácović M. S., Compt. rend. acad. sci., **251**, 2523 (1960).
184. Hrivík A., Mikulášová D., Chem. zvesti, **12**, 32 (1958); Chem. Abstr., **52**, 13616 (1958).
185. Hunter M. J., пат. США 2554193; Chem. Abstr., **46**, 1027 (1952).
186. Hunyar A., Chemie der Silicone, 2nd. ed., Chap. 4, VEB Verlag Technik, Berlin, 1959.
187. Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1813 (1945).
188. Hurd D. T., Roedel G. F., Ind. Eng. Chem., **40**, 2078 (1948).
189. Ingham R. K., Rosenberg S. D., Gilman H., Chem. Revs., **60**, 459 (1960).
190. Jacobs G., Compt. rend. acad. sci., **238**, 1825 (1954).
191. Jarvie A. W. P., Gilman H., Chem. & Ind. (London), **1960**, 1271.
192. Jarvie A. W. P., Gilman H., J. Org. Chem., **26**, 1999 (1961).
193. Jarvie A. W. P., Gilman H., J. Org. Chem., в печати.
194. Jarvie A. W. P., Winkler H. J. S., Gilman H., J. Org. Chem., **27**, 614 (1962).
195. Jarvie A. W. P., Winkler H. J. S., Gilman H., неопубликованные исследования.
196. Jarvie A. W. P., Winkler H. J. S., Peterson D. J., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1921 (1961).
197. Jensen K. A., Clauson-Kass N., Z. anorg. u. allgem. Chem., **250**, 277 (1943).
198. Johnson E. W., англ. пат. 737033; Chem. Abstr., **50**, 13992 (1956).
199. Johnson O. H., Chem. Revs., **48**, 259 (1951).
200. Johnson O. H., Harris D. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5564 (1950).
- 200a. Johnson W. K., Pollart K. A., J. Org. Chem., **26**, 4092 (1961).
201. Johnson O. H., Jones L. V., J. Org. Chem., **17**, 1172 (1952).
202. Juenge E. C., Cook S. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3578 (1959).
203. Juenge E. C., Seyferth D., Abstr. Papers Presented 138th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y., 1960, p. 51P.
- 203a. Kaesz H. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1514 (1961).

204. Кац Г. Д., Стоун Дж. А., в книге «Химия металлоорганических соединений», Москва, Изд-во «Мир», 1964.
- 204a. Kali-Chemie Akt.—Ges., герм. пат. 1089552; Chem. Zentr. 1961, 4907.
205. Kanazashi M., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 44 (1955).
206. Kantor S. W., Osthoff R. C., Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., 77, 1685 (1955).
207. Kerk G. J. M. van der, Luijten J. G. A., Noltes J. G., Angew. Chem., 70, 298 (1958).
208. Kerk G. J. M. van der, Noltes J. G., J. Appl. Chem., 9, 106 (1959).
209. Kerk G. J. M. van der, Noltes J. G., J. Appl. Chem., 9, 113 (1959).
210. Kipping F. S., Proc. Chem. Soc., 27, 143 (1911).
211. Kipping F. S., J. Chem. Soc., 123, 2590 (1923).
212. Kipping F. S., J. Chem. Soc., 123, 2598 (1923).
213. Kipping F. S., J. Chem. Soc., 125, 2291 (1924).
214. Kipping F. S., J. Chem. Soc., 1927, 2719.
215. Kipping F. S., J. Chem. Soc., 1927, 2728.
216. Kipping F. S., Proc. Roy. Soc., A159, 139 (1937).
217. Kipping F. S., Blackburn J. C., Short J. F., J. Chem. Soc., 1931, 1290.
218. Kipping F. S., Murray A. G., J. Chem. Soc., 1928, 1431.
219. Kipping F. S., Murray A. G., J. Chem. Soc., 1929, 360.
220. Kipping F. S., Murray A. G., Maltby J. G., J. Chem. Soc., 1929, 1180.
221. Kipping F. S., Sands J. E., J. Chem. Soc., 119, 830 (1921).
222. Kipping F. S., Sands J. E., J. Chem. Soc., 119, 848 (1921).
223. Kipping F. S., Short J. F., J. Chem. Soc., 1930, 1029.
- 223a. Knott W. H., Jr., Lindsey R. V., Jr., J. Org. Chem., 23, 1392 (1958).
224. Кочкин Д. А., ДАН СССР, 135, 857 (1960).
- 224a. Кочкин Д. А., Новиченко Ю. П., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., регистр. свид. СССР 133224.
225. Кочкин Д. А., Котрелев В. Н., Калинин С. П., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., Червова Л. В., Борисова А. И., Борисенко В. В., Высокомолекулярные соединения, 1, 1507 (1959).
226. Кочкин Д. А., Котрелев В. Н., Шостаковский М. Р., Калинин С. П., Кузнецова Г. И., Борисенко В. В., Высокомолекулярные соединения, 1, 482 (1959).
227. Kohata S., J. Chem. Soc. Japan, 80, 284 (1959).
228. Kojima K., Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 663 (1958).
229. Kojima K., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1400 (1960).
- 229a. Kojima K., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 18 (1961).
230. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., ЖОХ, 29, 2042 (1959).
231. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Ермолаева Т. И., Высокомолекулярные соединения, 1, 1493 (1959).
- 231a. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Ермолаева Т. И., Шилова Н. Д., Быковская М. Б., Высокомолекулярные соединения, 2, 567 (1960).
- 231б. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Климентова Н. В., Высокомолекулярные соединения, 2, 563 (1960).
- 231в. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Климентова Н. В., Международный симпозиум по макромолекулярной химии, доклады московской секции, 1, 159 (1960).
- 231г. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Климентова Н. В., Z. Polymer Sci., 52, 55 (1961).
232. Коршак В. В., Петров А. Д., Матвеева Н. Г., Миронов В. Ф., Никитин Г. И., Садык-Заде С. И., ЖОХ, 26, 1209 (1956).
233. Коршак В. В., Полякова А. М., Миронов В. Ф., Петров А. Д., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 178.
234. Коршак В. В., Полякова А. М., Миронов В. Ф., Петров А. Д., Тамбовцева В. С., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1116.
235. Коршак В. В., Полякова А. М., Петров А. Д., Миронов В. Ф., ДАН СССР, 112, 436 (1957).
236. Коршак В. В., Полякова А. М., Захарова А. А., Миронов В. Ф., Чернышев Е. А., Высокомолекулярные соединения, 2, 1370 (1960).
237. Коршак В. В., Полякова А. М., Захарова А. А., Петров А. Д., Чернышев Е. А., ДАН СССР, 119, 282 (1958).
238. Коршак В. В., Полякова А. М., Захарова А. А., Петров А. Д., Чернышев Е. А., ДАН СССР, 126, 791 (1959).
239. Коршак В. В., Полякова А. М., Захарова А. А., Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Никишин Г. И., ЖОХ, 27, 2445 (1957).
240. Коршак В. В., Поляков А. М., Сучкова М. Д., Высокомолекулярные соединения, 2, 13 (1960).



241. Коршак В. В., Полякова А. М., Тамбовцева Е. С., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 742.
242. Коршак В. В., Полякова А. М., Тамбовцева Е. С., Высокомолекулярные соединения, 1, 1021 (1959).
243. Коршак В. В., Полякова А. М., Вдовин В. М., Миронов В. Ф., Петров А. Д., ДАН СССР, 128, 960 (1959).
244. Котон М. М., Успехи химии, 26, 1125 (1957).
245. Котон М. М., Киселева Т. М., ЖОХ, 27, 2553 (1957).
246. Котон М. М., Киселева Т. М., ДАН СССР, 130, 86 (1960).
247. Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С., Изв. АН СССР, ОХН, 948 (1959).
248. Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С., Angew. Chem., 72, 712 (1960).
249. Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С., Высокомолекулярные соединения, 2, 1639 (1960).
250. Котон М. М., Киселева Т. М., Парибок В. А., ДАН СССР, 125, 1263 (1959).
251. Котон М. М., Киселева Т. М., Запевалова Н. П., ЖОХ, 30, 186, (1960).
- 251a. Котон М. М., Киселева Т. М., Флоринский Ф. С., J. Polymer Sci., 52, 237 (1961).
252. Kraus C. A., Brawn C. L., J. Am. Chem. Soc., 52, 3690 (1930).
253. Kraus C. A., Brawn C. L., J. Am. Chem. Soc., 52, 4031 (1930).
254. Kraus C. A., Greer W. N., J. Am. Chem. Soc., 47, 2568 (1925).
255. Kraus C. A., Johnson E. G., J. Am. Chem. Soc., 55, 3542 (1933).
256. Kraus C. A., Neal A. M., J. Am. Chem. Soc., 51, 2403 (1929).
257. Kraus C. A., Nutting H. S., J. Am. Chem. Soc., 54, 1622 (1932).
258. Kraus C. A., Wooster C. B., J. Am. Chem. Soc., 52, 372 (1930).
259. Krause E., Becker R., Ber. deut. chem. Ges., 53, 173 (1920).
260. Krause E., Reissaus G., Ber. deut. chem. Ges., 55, 888 (1922).
- 260a. Kriegsmann H., Beyer H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 311, 180 (1961).
261. Кропа Е. Л., пат. США 2388161; Chem. Abstr., 40, 592 (1946).
- 261a. Kuivila H. G., Jakusik E. R., J. Org. Chem., 26, 1430 (1961).
- 261b. Kuivila H. G., Sawyer A. K., Armour A. G., J. Org. Chem., 26, 1426 (1961).
262. Ladenburg A., Ber. deut. chem. Ges., 40, 2274 (1907).
263. Langkammerer C. M., пат. США 2253128; Chem. Abstr., 35, 8151 (1941).
264. Laubengayer A. W., Allen B., Abstr. Papers Presented. 117th Meeting Am. Chem. Soc. Detroit, Michigan, 1950, p. 16.
265. Leeper R. W., Summers L., Gilman H., Chem. Revs., 54, 101 (1954).
266. Lesbire M., Satgé J., Compt. rend. acad. sci., 250, 2220 (1960).
267. Lewis C. W., Lewis D. W., J. Polymer Sci., 36, 325 (1959).
268. Lewis D. W., J. Org. Chem., 23, 1893 (1958).
- 268a. Lewis D. W., пат. США 2982757; Chem. Abstr., 55, 19327 (1961).
269. Libbey-Owens-Ford Glass Co., англ. пат., 663770; Chem. Abstr., 46, 11228 (1952).
270. Lile W. J., Menzies R. C., J. Chem. Soc., 1950, 617.
271. Ling Y.-C., K'o Hsueh T'ung Pao, No. 3, 89 (1959); Chem. Abstr., 54, 20286 (1960).
272. Löwig C., Ann. Chem. Liebigs, 84, 308 (1852).
273. Mack G. P., Parker E., пат. США 2592926; Chem. Abstr., 46, 11767 (1952).
274. Mack G. P., Parker E., пат. США 2628211; Chem. Abstr., 47, 5165 (1953).
275. Mack G. P., Parker E., пат. США 2700675; Chem. Abstr., 50, 397 (1956).
276. Mack G. P., Parker E., пат. США 2809956; Chem. Abstr., 52, 3863 (1958).
277. MacKenzie C. A., Rust J. B., пат. США 2438612; Chem. Abstr., 42, 4795 (1948).
278. Maier L., Angew. Chem., 71, 161 (1959).
279. Maier L., Tetrahedron Letters, No. 6, 1 (1959).
280. Manami H., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 62, 529 (1959).
281. Manami H., Nishizaki S., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 61, 1344 (1958).
282. Manami H., Nishizaki S., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 62, 1262 (1959).
283. Manami H., Nishizaki S., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 62, 1791 (1959).
284. Martin G., Ber. deut. chem. Ges., 46, 2442 (1913).
285. Martin G., Ber. deut. chem. Ges., 46, 3289 (1913).
286. Marvel C. S., Woolford R. G., J. Org. Chem., 25, 1641 (1960).
287. Mazerolles P., Bull. soc. chim. France, 1960, 856.
288. Mazerolles P., Compt. rend. acad. sci., 251, 2041 (1960).
289. Mazerolles P., Lesbire M., Compt. rend. acad. sci., 248, 2018 (1959).
290. Meals R. N., Lewis F. M., Silicones, Reinhold, New York, 1959, pp. 96, 106, 119.

291. Meen R. H., Gilman H., J. Org. Chem., **22**, 564 (1957).  
292. Merker R. L., пат. США 2920060; Chem. Abstr., **54**, 16386 (1960).  
292a. Merker R. L., пат. США 2956044; Chem. Abstr., **55**, 6028 (1961).  
292b. Merker R. L., пат. США 2956045; Chem. Abstr., **55**, 5552 (1961).  
293. Merker R. L., Scott M. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 975 (1959).  
294. Metlesics W., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3321 (1960).  
295. Metlesics W., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3324 (1960).  
296. Midland Silicones Ltd., англ. пат. 749938; Chem. Abstr., **51**, 2033 (1957).  
297. Midland Silicones Ltd., англ. пат. 786259; Chem. Abstr., **52**, 19236 (1958).  
297a. Midland Silicones Ltd., англ. пат. 846978; Chem. Abstr., **55**, 12922 (1961).  
298. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti, **11**, 641 (1957); Chem. Abstr., **52**, 9028 (1958).  
299. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti, **11**, 708 (1957); Chem. Abstr., **52**, 9950 (1958).  
300. Mikulášová D., Pavlinec J., Šimek I., Hrivík A., Chem. zvesti, **13**, 228 (1959); Chem. Abstr., **53**, 24621 (1959).  
301. Milligan J. G., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5297 (1950).  
302. Миронов В. Ф., Петров А. Д., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 383.  
302a. Миронов В. Ф., Жуковская Л. Л., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 760.  
303. Миронов В. Ф., Петров А. Д., Максимова Н. Г., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1954.  
304. Миронов В. Ф., Егоров Ю. П., Петров А. Д., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1400.  
305. Миронов В. Ф., Джуринская Н. Г., Петров А. Д., ДАН СССР, **131**, 98 (1960).  
306. Mixer R. Y., Bailey D. L., J. Polymer Sci., **18**, 573 (1955).  
307. Montecatini Società generale per l'industria mineraria e chimica, итал. пат. 519728; Chem. Abstr., **51**, 16001 (1957).  
307a. Montecatini Società generale per l'industria mineraria e chimica, франц. пат. 1217343; Chem. Zentr., **1961**, 8499.  
307b. Montecatini Società general per l'industria mineraria e chimica, итал. пат. 589299; Chem. Abstr., **55**, 5034 (1961).  
308. Montermoso J. C., Andrews T. M., Marinelli L. P., Abstr. Papers Presented 133rd Meeting Am. Chem. Soc. San Francisco, Calif., **1958**, 3R.  
309. Montermoso J. C., Andrews T. M., Marinelli L. P., J. Polymer Sci., **32**, 523 (1958).  
310. Montermoso J. C., Andrews T. M., Marinelli L. P., LaLiberte B. R., Proc. Intern. Rubber Conf. Washington, D. C., **1959**, 526.  
311. Morgan G. T., Drew H. D. K., J. Chem. Soc., **127**, 1760 (1925).  
312. Müller R., Schnurrbusch K., Chem. Ber., **91**, 1805 (1958).  
313. Müller R., Seitz G., Chem. Ber., **91**, 22 (1958).  
313a. Murahashi S., Nozakura S., Sumi M., Bull. Chem. Soc., Japan, **32**, 670 (1959).  
313b. Murahashi S., Nozakura S., Tadokoro H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 534 (1959).  
313в. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Дургарьян С. Г., J. Polymer Sci., **52**, 51 (1961).  
313г. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Дургарьян С. Г., Кузьмина Н. А., ЖОХ, **30**, 2594 (1960).  
313д. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Дургарьян С. Г., Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, доклады на секции, **1**, 152 (1960).  
314. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Дургарьян С. Г., Толчинский И. М., Высокомолекулярные соединения, **1**, 1739 (1959).  
315. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Мачус Ф. Ф., ДАН СССР, **96**, 1003 (1954).  
316. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., ДАН СССР, **99**, 403 (1954).  
317. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., ДАН СССР, **117**, 245 (1957).  
318. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Соловьева О. П., ДАН СССР, **93**, 285 (1953).  
319. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. М., ДАН СССР, **93**, 1045 (1953).  
320. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., Труды Московского нефтяного института им. И. М. Губкина, **13**, 152 (1953).  
321. Nasiak L. D., Post H. W., J. Org. Chem., **24**, 492 (1959).  
322. Natta G., Mazzanti G., Longi P., Bernardini F., J. Polymer Sci., **31**, 181 (1958).  
323. Natta G., Mazzanti G., Longi P., Bernardini F., Chim. e ind. (Milan), **40**, 813 (1958); Chem. Abstr., **53**, 6673 (1959).

- 323a. Niebergall H., репм. пат. 1086896; Chem. Abstr., 55, 16016 (1961).  
323b. Niebergall H., репм. пат. 1087810; Chem. Abstr., 55, 15998 (1961).  
323в. Niebergall H., репм. пат. 1093994; Chem. Abstr., 55, 20503 (1961).  
324. Noll W., Chemie und Technologie der Silicone, Chaps. 4 and 7, Verlag Chemie, Weinheim, 1960.  
325. Noltes J. G., Paper Presented at WADC Materials Laboratory Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.  
326. Noltes J. G., Kerk G. J. M. van der, Functionally Substituted Organotin Compounds, Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1958.  
327. Noltes J. G., Kerk G. J. M. van der, Technical Note No. 3, Contract No. AF61(052)-218, United States Air Force, Air Research and Development Command, European Office, Brussels, Belgium, November 30, 1960.  
327a. Noltes J. G., Kerk G. J. M. van der, Rec. trav. chim., 80, 623 (1961).  
328. Noltes J. G., Budding H. A., Kerk G. J. M., van der, Rec. trav. chim., 79, 408 (1960).  
329. Noltes J. G., Budding H. A., Kerk G. J. M., van der, Rec. trav. chim., 79, 1076 (1960).  
330. Normant H., Advances in Organic Chemistry, Methods and Results, Vol. 2, Chapt. 1, Interscience, New York, 1960.  
331. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, датск. пат. 68393; Chem. Abstr., 46, 6436 (1952).  
332. Oikawa H., Shiota M., Yûki Gôsei Kagaku Kyôkai Shi, 15, 411 (1957); Chem. Abstr., 51, 16284 (1957).  
332a. Okawara R., Angew. Chem., 73, 683 (1961).  
332b. Okawara R., Proc. Chem. Soc. (London), 1961, 383.  
332в. Okawara R., White D. G., Fujitani K., Sata H., J. Am. Chem. Soc., 83, 1342 (1961).  
333. Orndorff W. R., Tabern D. L., Dennis L. M., J. Am. Chem. Soc., 49, 2512 (1927).  
334. Papetti S., Post H. W., J. Org. Chem., 22, 526 (1957).  
335. Pars H. G., Graham W. A. G., Atkinson E. R., Morgan C. R., Chem. & Ind. (London), 1960, 693.  
336. Patnode W. I., Schiessler R. W., пат. США 2381000; Chem. Abstr., 39, 4889 (1945).  
337. Patnode W. I., Schiessler R. W., пат. США 2381002; Chem. Abstr., 39, 4888 (1945).  
338. Patnode W., Schmidt F. C., J. Am. Chem. Soc., 67, 2273 (1945).  
339. Pearce E. M., J. Polymer Sci., 40, 273 (1959).  
340. Петров А. А., Завгородний В. С., ЖОХ, 30, 1055 (1960).  
341. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г., ДАН СССР, 118, 957 (1958).  
342. Петров А. Д., Чернышева Т. И., ДАН СССР, 84, 515 (1952).  
343. Петров А. Д., Чернышева Т. И., ДАН СССР, 89, 73 (1953).  
344. Петров А. Д., Гвердцители И. М., Черкезишвили К. И., ДАН СССР, 129, 805 (1959).  
345. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 1491 (1957).  
346. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Angew. Chem., 73, 59 (1961).  
347. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Чернышев Е. А., Успехи химии, 26, 292 (1957).  
348. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Долгий И. Е., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1146.  
349. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Джуринская Н. Г., ДАН СССР, 128, 302 (1959).  
350. Петров А. Д., Полякова А. М., Захарова А. А., Коршак В. В., Миронов В. Ф., Никишин Г. И., ДАН СССР, 99, 785 (1954).  
351. Петров А. Д., Пономаренко В. А., ДАН СССР, 90, 387 (1953).  
352. Петров А. Д., Садык-Заде С. И., ДАН СССР, 85, 1297 (1952).  
353. Петров А. Д., Садык-Заде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф., ЖОХ, 26, 1248 (1956).  
354. Петров А. Д., Садык-Заде С. И., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 722.  
355. Петров А. Д., Садык-Заде С. И., Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Егоров Ю. П., ЖОХ, 27, 2479 (1957).  
356. Петров А. Д., Садык-Заде С. И., Цейтлин И. Л., ДАН СССР, 107, 99 (1956).  
357. Петров А. Д., Вдовина В. М., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 939.  
357a. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., ДАН СССР, 140, 837 (1961).  
357b. Piękoś R., Radecki A., Z. anorg. u. allgem. Chem., 309, 258 (1961).  
358. Pike R. M., J. Polymer Sci., 40, 577 (1959).

359. Pike R. M., Bailey D. L., J. Polymer Sci., **22**, 55 (1956).  
360. Pitzer K. S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2140 (1948).  
361. Полякова А. М., Чумаевский Н. А., ДАН СССР, **130**, 1037 (1960).  
362. Полякова А. М., Коршак В. В., Захарова А. А., Петров А. Д., Миронов В. Ф., Никишин Г. И., Изв. АН СССР, ОХН, 979 (1956).  
363. Полякова А. М., Коршак В. В., Сучкова М. Д., Вдовин В. М., Чумаевский Н. А., Высокомолекулярные соединения, **2**, 1360 (1960).  
364. Post H. W., Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Chap. 3, Reinhold, New York, 1949.  
365. Post H. W., Daniels B. F., J. Org. Chem., **22**, 748 (1957).  
366. Pyle J. J., пат. США 2448391; Chem. Abstr., **43**, 1223 (1949).  
367. Quattlebaum W. M., Jr., Noffsinger C. A., пат. США, 2307157; Chem. Abstr., **37**, 3533 (1943).  
368. Ramsden H. E. пат. США 2744876; Chem. Abstr., **51**, 459 (1957).  
369. Ramsden H. E., пат. США 2904569; Chem. Abstr., **54**, 2175 (1960).  
370. Ramsden H. E., пат. США 2904570; Chem. Abstr., **54**, 2175 (1960).  
371. Ramsden H. E., англ. пат. 824944; Chem. Abstr., **54**, 17238 (1960).  
372. Ramsden H. E., Banks C. K., пат. США 2789994; Chem. Abstr., **51**, 14786 (1957).  
372а. Разуваев Г. А., Щепеткова О. А., Вязанкин Н. С., ЖОХ, **31**, 1401 (1961).  
372б. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Дергунов Ю. И., ДАН СССР, **132**, 364 (1960).  
372в. Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С., Дергунов Ю. И., ЖОХ, **30**, 1310 (1960).  
372г. Reichle W. T., J. Polymer Sci., **49**, 521 (1961).  
372д. Рейхсфельд В. О., Бондаренко А. И., Высокомолекулярные соединения, **3**, 1487 (1961).  
373. Restaino A. J., Nucleonics, **15** (9), 189 (1957).  
374. Roberts J. D., Dev S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1879 (1951).  
375. Rochow E. G., пат. США 2352974; Chem. Abstr., **39**, 225 (1945).  
376. Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1801 (1948).  
377. Rochow E. G., пат. США 2538657; Chem. Abstr., **45**, 4485 (1951).  
378. Rochow E. G., An Introduction to the Chemistry of the Silicones 2nd ed., Chapt. 5, Wiley, New York, 1951.  
379. Rochow E. G., Allred A. L., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4489 (1955).  
380. Roedel G. F., пат. США 2420911; Chem. Abstr., **41**, 4965 (1947).  
381. Рыбакова Н. А., Тайкова Н. К., Зильберман Е. Н., Труды по химии и химической технологии, **2**, 183 (1959).  
382. Садык-Заде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф., ДАН СССР, **105**, 496 (1955).  
383. Санин П. С., ЖОХ, **23**, 986 (1953).  
383а. Satgé J., Ann. chim. (Paris) [13] **6**, 519 (1961).  
384. Sauer R. O., пат. США 2491833; Chem. Abstr., **44**, 2547 (1950).  
385. Sauer R. O., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3590 (1948).  
386. Schmeisser M., Schwarzmann M., Z. Naturforsch., **11b**, 278 (1956).  
386а. Schmidbaur H., Schmidt M., Angew. Chem., **73**, 655 (1961).  
386б. Schmidbaur H., Schmidt M., Chem. Ber., **94**, 1138 (1961).  
386в. Schmidbaur H., Schmidt M., Chem. Ber., **94**, 1349 (1961).  
386г. Schmidbaur H., Schmidt M., Chem. Ber., **94**, 2137 (1961).  
386д. Schmidbaur H., Schmidt M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2963 (1961).  
386е. Schmidt M., Ruidisch I., Angew. Chem., **73**, 408 (1961).  
386ж. Schmidt M., Ruidisch I., Schmidbaur H., Chem. Ber., **94**, 2451 (1961).  
386з. Schmidt M., Schmidbaur H., Ruidisch I., Angew. Chem., **73**, 408 (1961).  
387. Schumb W. C., Saffer C. M., Jr., J. Am. Chem. Soc., **61**, 363 (1939).  
388. Schwarz R., Lewinsohn M., Ber. deut. Chem. Ges., **64**, 2352 (1931).  
389. Schwarz R., Schmeisser M., Ber. deut. Chem., Ges., **69**, 579 (1936).  
390. Segal C. L., Rust J. B., Abstr. Papers Presented 137th Meeting Am. Chem. Soc., Cleveland, Ohio, 1960, 37-M.  
391. Seneear A. E., Wirth J., Neville R. G., J. Org. Chem., **25**, 807 (1960).  
392. Seyferth D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2738 (1957).  
393. Seyferth D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5881 (1957).  
394. Seyferth D., J. Org. Chem., **22**, 1252 (1957).  
394а. Seyferth D., пат. США 2964550; Chem. Abstr., **55**, 6439 (1961).  
394б. Seyferth D., Freyer W., J. Org. Chem., **26**, 2604 (1961).  
395. Seyferth D., Rochow E. G., J. Org. Chem., **20**, 250 (1955).  
396. Seyferth D., Rochow E. G., J. Polymer Sci., **18**, 543 (1955).  
396а. Seyferth D., Raab G., Grim S. O., J. Org. Chem., **26**, 3034 (1961).  
397. Жуковская Л. Л., Петров А. Д., Егоров Ю. П., ЖОХ, **26**, 3338 (1956).

398. Shearer N. H., Jr., Coover H. W., пат. США 2925409; Chem. Abstr., 54, 13732 (1960).
399. Shiina K., Kumada M., J. Org. Chem., 23, 139 (1958).
400. Шихиев И. А., Шостаковский М. Ф., Каютенко Л. А., ДАН Аз ССР, 14, 687 (1958).
- 400a. Shin-Etsu, Chemical Industry Co., Ltd., японск. пат. 13245 (1960); Chem. Abstr., 55, 11301 (1961).
- 400б. Шостаковский М. Ф., Калинин С. П., Котрелев В. Н., Кочкин Д. А., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., Борисова А. И., Борисенко В. В., J. Polym. Sci., 52, 223 (1961).
- 400в. Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Байкова Р. И., Каютенко Л. А., Изв. АН СССР, ОХН, 488 (1961).
- 400г. Шостаковский М. Ф., Котрелев В. Н., Калинин С. П., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., Борисова А. И., Высокомолекулярные соединения, 3, 1128, 1131 (1961).
401. Шостаковский М. Ф., Калинин С. П., Котрелев В. Н., Кочкин Д. А., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., Борисова А. Х., Борисенко В. В., Angew. Chem., 72, 711 (1960).
402. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Нетерман В. А., Сидельковская Ф. П., ЖОХ, 28, 2710 (1958).
403. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Виноградов В. Л., Успехи химии, 27, 1221 (1958).
404. Шостаковский М. Ф., Котрелев В. Н., Кочкин Д. А., Кузнецова Г. И., Калинин С. П., Борисенко В. В., ЖПХ, 31, 1434 (1958).
405. Šimek I., Chem. zvesti, 14, 388 (1960).
406. Simons J. K., Wagner E. C., Müller J. H., J. Am. Chem. Soc., 55, 3705 (1933).
407. Smith F. B., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 1418 (1952).
408. Smith H. V., The Development of the Organotin Stabilizers. Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1959.
409. Smith T. A., Kipping F. S., J. Chem. Soc., 103, 2034 (1913).
- 409a. Соболевский М. В., Белякова З. В., Померанцева М. Г., Голубцов С. А., регистр. свид. СССР 132637.
410. Société anon. des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain. Chauny & Cirey, англ. пат. 773434; Chem. Abstr., 52, 1686 (1958).
411. Société anon. des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, англ. пат. 775242; Chem. Abstr., 52, 6398 (1958).
412. Société anon. des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, датск. пат. 91801; Chem. Zentr., 1960, 5991.
413. Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, франц. пат. 1166281; Chem. Zentr., 1960, 13209.
414. Solerio A., Gazz. Chim. ital., 81, 664 (1951).
415. Sommer L. H., пат. США 2507551; Chem. Abstr., 45, 790 (1951).
416. Sommer L. H., пат. США 2512390; Chem. Abstr., 44, 8698 (1950).
417. Sommer L. H., англ. пат. 668234; Chem. Abstr., 47, 2766 (1953).
418. Sommer L. H., Ansul G. R., J. Am. Chem. Soc., 77, 2482 (1955).
419. Sommer L. H., Bailey D. L., Goldberg G. M., Buck C. E., Bye T., Evans F., Whitmore F., J. Am. Chem. Soc., 76, 1613 (1954).
420. Sommer L. H., Goldberg G. M., Gold J., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., 69, 980 (1947).
421. Sommer L. H., Mitch F. A., Goldberg G. M., J. Am. Chem. Soc., 71, 2746 (1949).
422. Sommer L., Murch R., Mitch F., J. Am. Chem. Soc., 76, 1619 (1954).
423. Sommer L. H., Tyler L. J., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., 70, 2872 (1948).
424. Spialter L., Harris C. W., Abstr. Papers Presented 126th Meeting. Am. Chem. Soc., N. Y., 1954, p. 86.
- 424a. Ставицкий И. К., Светозарова В. М., Каучуки и резина, 19(5), 6 (1960).
425. Ставицкий И. К., Борисов С. Н., Пономаренко В. А., Свиридова Н. Г., Зуева Г. Я., Высокомолекулярные соединения, 1, 1502 (1959).
426. Steele A. R., Kipping F. S., J. Chem. Soc., 1929, 2545.
427. Sveda M., пат. США 2561429; Chem. Abstr., 46, 1814 (1952).
428. Swiss J., Arntzen C. E., пат. США 2595727; Chem. Abstr., 46, 7362 (1952).
429. Swiss J., Arntzen C. E., пат. США 2595728; Chem. Abstr., 46, 7820 (1952).
430. Swiss J., Arntzen C. E., пат. США 2595729; Chem. Abstr., 46, 7821 (1952).
431. Swiss J., Arntzen C. E., пат. США 2595730; Chem. Abstr., 46, 7821 (1952).
432. Tatlock W. S., Rochow E. G., J. Org. Chem., 17, 1555 (1952).
433. Tchakirian A., Ann. chim. (Paris), 12, 415 (1939).
434. Tchakirian A., Lewinsohn M., Compt. rend. acad. sci., 201, 835 (1935).
435. Thompson B. R., J. Polymer Sci., 19, 373 (1956).
436. Thompson R. A., Kipping F. S., J. Chem. Soc. 1929, 1176.

437. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., ДАН СССР, **130**, 105 (1960).
438. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., ЖОХ, **30**, 927 (1960).
439. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Дянков С. С., Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Труды конференции, Ленинград, **2**, 118 (1958).
440. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Мачус Ф. Ф., ДАН СССР, **116**, 248 (1957).
441. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Поваров Л. С., ДАН СССР, **97**, 99 (1954).
442. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Поваров Л. С., ДАН СССР, **109**, 332 (1956).
443. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Щербакова А. А., ДАН СССР, **86**, 559 (1952).
444. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., ДАН СССР, **82**, 927 (1952).
445. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., ДАН СССР, **82**, 981 (1952).
446. Trautman C. E., Ambrose H. A., пат. США 2416360; Chem. Abstr., **42**, 2760 (1948).
447. Туран L. W., пат. США 2532583; Chem. Abstr., **45**, 2264 (1951).
448. Ушаков С. Н., Итенберг А. М., ЖОХ, **7**, 2495 (1937).
- 448a. Vanderbilt B. M., Simko J. P., Jr., Modern Plastics, **38** (4), 135 (1960).
449. Вдовин В. М., Петров А. Д., ЖОХ, **30**, 838 (1960).
- 449a. Вдовин В. М., Пущевая К. С., регистр. свид. СССР 135314.
- 449б. Вдовин В. М., Пущевая К. С., Беликова Н. А., Султанов Р., Платэ А. Ф., Петров А. Д., ДАН СССР, **136**, 96 (1961).
- 449в. Вдовин В. М., Пущевая К. С., Петров А. Д., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 281.
450. Wagner G. H., пат. США 2632013; Chem. Abstr., **48**, 2760 (1954).
451. Wagner G. H., пат. США 2637738; Chem. Abstr., **48**, 8254 (1954).
452. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., McIntire D. B., Ind. Eng. Chem., **45**, 367 (1953).
453. Weinberg E. L., пат. США 2715111; Chem. Abstr., **49**, 16521 (1955).
454. Weiss E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **287**, 236 (1956).
455. West R., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4364 (1952).
456. West R., Rochow E. G., J. Org. Chem., **18**, 1739 (1953).
457. Westinghouse Electric International Co., англ. пат. 624361; Chem. Abstr., **44**, 2287 (1950).
458. Westinghouse Electric International Co., англ. пат. 624362; Chem. Abstr., **44**, 2287 (1950).
459. Westinghouse Electric International Co., англ. пат. 624363; Chem. Abstr., **44**, 2287 (1950).
460. Westinghouse Electric International Co., англ. пат. 624364; Chem. Abstr., **44**, 2287 (1950).
461. White D. G., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3897 (1954).
462. Wiberg E., Simmler W., Angew. Chem., **69**, 98 (1957).
463. Wiczer S. B., пат. США 2447926; Chem. Abstr., **42**, 7975 (1948).
464. Wilson G. R., Paper Presented at WADC Materials Laboratory Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, Dayton, Ohio, May 26—28, 1959.
465. Wilson G. R., Hutzell G. M., J. Org. Chem., **24**, 1791 (1959).
466. Wilson G. R., Hutzell G. M., Smith A. G., J. Org. Chem., **24**, 381 (1959).
- 466a. Wilson G. R., Smith A. G., J. Org. Chem., **26**, 557 (1961).
467. Winkler H. J. S., Gilman H., J. Org. Chem., **27**, 254 (1962).
468. Winkler H. J. S., Gilman H., J. Org. Chem., в печати.
469. Winkler H. J. S., Gilman H., неопубликованные данные.
470. Winkler H. J. S., Gilman H., J. Org. Chem., **26**, 1265 (1961).
471. Winkler H. J. S., Jarvie A. W. P., Peterson D. J., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4089 (1961).
472. Winslow F. H., пат. США 2642415; Chem. Abstr., **47**, 9058 (1953).
473. Wittenberg D., George M. V., Gilman H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4812 (1959).
474. Wittenberg D., Gilman H., Quart. Revs., **13**, 116 (1959).
475. Яковлев В. И., ЖОХ, **19**, 1969 (1949).
476. Якубович А. Я., Макаров С. К., Гинсбург В. А., Гаврилов Г. И., Меркулова Е. Н., ДАН СССР, **72**, 69 (1950).
477. Живухин С. М., Баркова М. В., Лосев И. П., ЖОХ, **26**, 2247 (1956).
478. Живухин С. М., Соболевская Л. В., Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, **25**, 94 (1957).

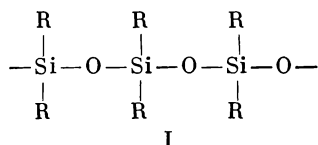
# Полимерные алкоксиды металлов, органометаллоксаны и органометаллоксаносилоксаны

*Д. Брэдли*

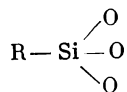
## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе рассматриваются главным образом полимеры, содержащие связи металл — кислород. В некоторых отношениях многие окислы металлов целесообразно рассматривать как гигантские ковалентные макромолекулы, содержащие металлоксановые цепи  $\cdot\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{M}\cdot\text{O}\cdot$ , сшитые в трехмерную жесткую структуру. Некоторые из этих связей — координационные, и структура в целом является, как говорят, конденсационно-координационным полимером. Мы рассмотрим не только окислы металлов, но и полимерные соединения, содержащие связи металл — кислород вместе с органическим обрамлением. Назначение органических групп заключается в том, чтобы уменьшить функциональность мономерных единиц (полимер можно рассматривать как полученный из них) и, таким образом, предотвратить образование жесткой трехмерной решетки.

Природа силиконовых полимеров является хорошей иллюстрацией этого представления. Присоединяя две алкильные группы к каждому атому кремния, силоксановую полимеризацию ограничивают образованием цепи вида



Длину цепи можно контролировать введением триалкилсилоксигрупп, которые действуют как замыкатели цепи, в то время как поперечное связывание может быть достигнуто введением трифункциональных групп



Ограничивая указанным способом функциональность кремния, получают ценные силиконовые жидкости и смолы, в противоположность жесткой трехмерной структуре двуокиси кремния, которая построена из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

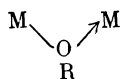
В соответствии с этим представляется логичным предположить, что, ограничивая функциональность металлов, можно получить металлоксановые полимеры с более полезными термомеханическими свойствами, чем свойства, проявляемые окислами металлов. В алкоксидах металлов  $\text{M}(\text{OR})_x$  мы имеем примеры функциональности, настолько ограниченной, что полимеризация должна заключаться только в образовании координационных связей металл — кислород, а это приводит к очень низким степеням полимеризации. В полиорганометаллоксанах введение цепей  $\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{M}\cdot$

дает более высокие степени полимеризации, проявляемые алкоксидными производными окислов металлов. Вообще связь металл — кислород в алкоксидных производных металлов являются весьма лабильными и подвержены гидролизу; следовательно, в качестве полимеров алкоксидные производные окислов металлов могут иметь ограниченное применение. Однако замена алкоксидных групп триалкилсилилоксидными группами, по-видимому, дает дополнительную устойчивость; были сделаны попытки получить полимеры, содержащие металлоксановые цепи с группами  $R_3SiO$ , связанными атомами металла. Такие соединения называются полиорганосилоксанометаллоксанами. Другой подход, который в последние годы привлек значительное внимание, заключается в разрушении жесткой структуры минеральных силикатов контролируемым введением органических групп. Эти соединения обычно называются полиорганометаллоксаносилоксанами, поскольку они содержат цепи из атомов металла, кислорода и кремния в виде  $M \cdot O \cdot Si \cdot O \cdot Si \cdot O \cdot M \cdot O \cdot Si \cdot O$  и т. д. Другой путь рассмотрения этих соединений заключается в представлении их в качестве модификаций силиконовых полимеров, в которых атомы металла введены в силоксановые цепи. Очевидно, что возможны полимеры, содержащие другие неметаллы или металлоиды в металлоксановой цепи; здесь также будет упомянута недавняя работа по полиорганометаллоксанофосфонатам (содержащим цепи  $M \cdot O \cdot P \cdot O \cdot M \cdot O$ ).

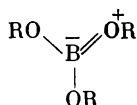
## II. ПОЛИМЕРНЫЕ АЛКОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

### А. Общие положения

Разительный контраст между алифатическими ортоэфирами [например,  $B(OR)_3$ ,  $C(OR)_4$ ,  $Si(OR)_4$ ] и алкоксидами металлов  $M(OR)_x$  вызван тем обстоятельством, что ортоэфиры являются простыми мономерными соединениями, в то время как низшие алифатические алкоксиды металлов являются полимерами. Считается, что полимерная природа алкоксидов металлов обусловлена межмолекулярной координацией между металлом и кислородом соседней алкоксидной группы (II). Таким образом металл может увеличить свое координационное число. Химия бора дает возможность предположить, что этот элемент также увеличивает свою ковалентность до четырех, однако внутримолекулярной координацией, заключающейся в перекрывании  $p_\pi$ -электронов кислорода со свободной  $p_\pi$ -орбитой бора (III).



II



III

Аналогично весьма вероятно, что эфиры ортосиликатов стабилизированы смещением  $\pi$ -электронов от кислорода к кремнию. Из этого следует, что полимерная природа алкоксидов металлов проистекает из стремления металла увеличить свое координационное число посредством образования  $\sigma$ -связей.

Таблица 43  
Степени полимеризации нормальных алкоксидов металлов

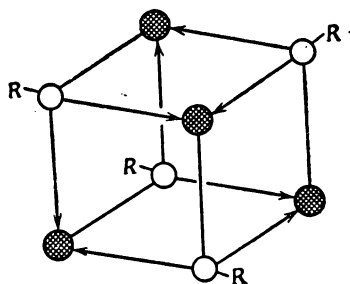
Алкоксид металла	Степень полимеризации	Литература
TlOR	4	48
Al(OR) <sub>3</sub>	4	42
Fe(OR) <sub>3</sub>	3	35
Ti(OR) <sub>4</sub>	2—3	29
Zr(OR) <sub>4</sub>	3—4	29
Ce(OR) <sub>4</sub>	4—5	33
Th(OR) <sub>4</sub>	6—7	33
V <sup>IV</sup> (OR) <sub>4</sub>	2—3	25
Nb(OR) <sub>5</sub>	2	32
Ta(OR) <sub>5</sub>	2	30
U(OR) <sub>5</sub>	2—3	23



Такие соединения являются в действительности координационными полимерами  $[M(OR)_x]_n$ , и интересно выяснить, имеется ли какая-нибудь зависимость между степенью полимеризации  $n$ , первичной валентностью металла  $x$  и высоким координационным числом и стереохимией металла. Из структуры II ясно следует, что увеличение координационного числа на единицу может быть достаточно для образования бесконечного линейного полимера. В действительности, как показывают данные табл. 43 по степеням полимеризации в кипящем бензоле, большинство алкоксидов металлов образуют полимеры с относительно низким молекулярным весом. Разумеется, приведенные значения являются средними степенями полимеризации, и наличие нецелочисленных значений дает возможность предположить, что в некоторых случаях имеется более одного вида молекул. К сожалению, этот вопрос остается спорным из-за недостаточного числа надежно установленных структур, хотя за последние годы сделаны некоторые ценные выводы и наблюдается некоторая активность кристаллографов, занимающихся рентгеноструктурным анализом.

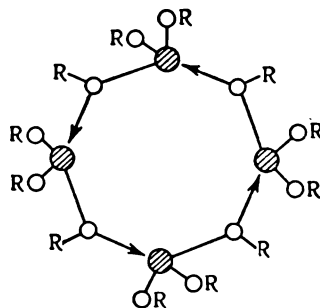
### Б. Структурные аспекты алкоксидов металлов

Одно из первых структурных предсказаний в рассматриваемой области сделано Сиджвиком и Саттоном [48] для тетрамерных алкоксидов таллия (рис. 56). Предварительное сообщение об исследовании структуры метоксида



Р и с. 56. Тетрамерный алкоксид таллия.

Кружок с двойной штриховкой —  $Tl$ ; светлый кружок — кислород в алкоксиде.



Р и с. 57. Тетрамерный алкоксид алюминия.

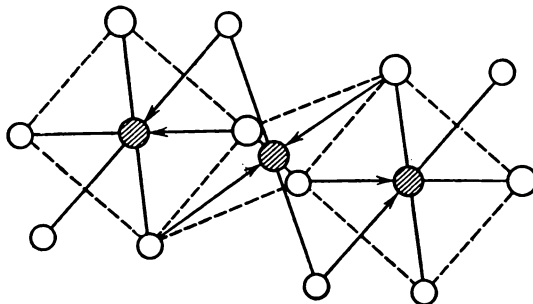
Заштрихованный кружок —  $Al$ ; светлый кружок — кислород в алкоксиде.

таллия методом дифракции рентгеновских лучей [39] показало, что она в основном согласуется с указанной структурой. Представляется вероятным, что орбиты, используемые кислородом и таллием, направлены тетраэдрически (гибриды  $sp^3$ ), так же как и четвертая орбита каждого атома таллия, занятая неподеленной электронной парой.

Робинсон и Пик [47] предложили для алкоксидов алюминия структуру (рис. 57), основанную на тетраэдрической координации алюминия. Однако совершенно не ясно, почему циклический тетрамер должен быть предпочтительной структурой. Была выдвинута другая возможность [21]; она обсуждается ниже.

В 1951 г. Кофлен и сотрудники [37] сообщили молекулярные веса  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(n-C_3H_7O)_4$ ,  $Ti(n-C_4H_9O)_4$  и  $TiCl(OC_2H_5)_3$ , определенные криоскопическим методом в бензоле. Во всех случаях средняя степень полимеризации возрастала с увеличением концентрации и достигала максимума для тримера при молярной доле около 0,01. Поэтому возникло предположение, что структурное значение имеет тримерная единица  $Ti_3(OR)_{12}$ , и были предложены две возможные структуры (рис. 58), основанные по ана-

логии с рутилом ( $\text{TiO}_2$ ) на октаэдрической координации титана с координационным числом 6. Интересной особенностью тримерной единицы для тетраалкоксидов титана является то, что она представляет собой *наименьший* возможный полимер, в котором каждый атом титана может достичь октаэдрической координации с координационным числом 6. Это является следствием того, что максимальное число мостиковых групп, общих для двух октаэдров, равно 3. В то же время для образования димера, где атом титана имел бы координационное число 6, требуется четыре общих алкоксидных группы, разделенных между двумя атомами металла. С другой стороны, более высокополимерные вещества могут быть легко образованы обобщением ребер соседних октаэдров вместо обобщения их граней. Поэтому тример специфичен в том



Р и с. 58. Тримерный алкоксид титана.

Заштрихованный кружок — Ti; светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

отношении, что он является низшим полимером среди тетраалкоксидов, у которых атом титана имеет октаэдрическую координацию и координационное число 6. Другим интересным свойством тримерной единицы оказалась ее применимость к проблеме низких степеней полимеризации, обнаруженных у этоксидных производных окислов титана  $[\text{TiO}_h(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-2h}]_n$ . Как мы увидим ниже, исходя из структур, основанных на повторяющейся тримерной единице, было дано разумное объяснение характерному изменению среднего значения степени полимеризации как функции степени гидролиза [31]. Каждая из этих структур также, по-видимому, служит примером низшего полимера с октаэдрической координацией атома титана. В соответствии с этим Брэдли [20] предположил, что структуры, образованные алкоксидами металлов в растворе, определяются принципом минимальной степени полимеризации. Другими словами, алкоксид металла образует наименьшую единицу, в которой все атомы металла достигают своего максимального координационного числа. Имея в виду указанное ограничение и зная стереохимическую конфигурацию металла в его состоянии максимальной координации, можно сделать вывод о размере полимера. В табл. 44 приведены предсказанные минимальные степени полимеризации для алкоксидов металлов как функции основной валентности и максимального координационного числа металла.

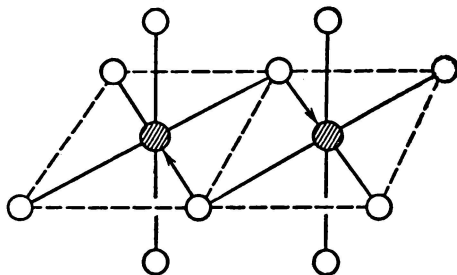
При рассмотрении табл. 44 можно обнаружить много пробелов в наших знаниях структур алкоксидов металлов и указать пути дальнейших исследований. Заслуживает, однако, внимания то обстоятельство, что димерные пентаалкоксиды (рис. 59) ниобия, тантала и урана (V) точно соответствуют требованию координационного числа 6 для атома металла. Более того, димерные алкоголяты изопропоксидов металлов IV группы  $\text{M}_2(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_8 \cdot (\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$  или  $\text{Sn}$ , являются структурными аналогами соединений  $\text{M}_2(\text{OR})_{10}$ .

Тримерные тетраалкоксиды титана и ванадия (IV) также полностью согласуются с теоретическими требованиями октаэдрической координации металла с координационным числом 6. Для титана и ванадия координацион-

## Предсказанные минимальные степени полимеризации

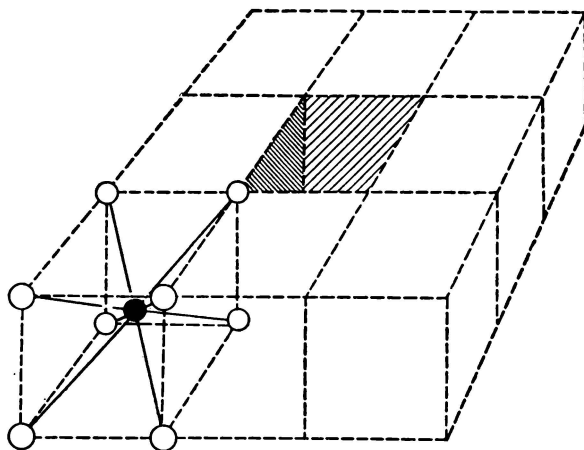
Аллоксид металла	Групповая валентность металла	Координационное число металла	Стереохимия металла	Минимальная степень полимеризации	Пример
$M(OR)_6$	6	8	Куб или квадратная антипризма	2	Возможно, в $U_2(OCH_3)_{12}$
$M(OR)_5$	5	8	То же	4	—
$M(OR)_5$	5	6	Октаэдр	2	$Nb_2(OR)_{10}$ , $Ta_2(OR)_{10}$ , $U_2(OR)_{10}$
$M(OR)_4$	4	8	Куб	8	Возможно, в $Th(OR)_4$
$M(OR)_4$	4	8	Квадратная антипризма	—	—
$M(OR)_4$	4	6	Октаэдр	3	$Ti(OR)_4$ , $V(OR)_4$
$M(OR)_4$	4	6	Тригональная призма	2	—
$M(OR)_4$	4	5	Тригональная бипирамида	2	—
$M(OR)_3$	3	6	Октаэдр	8	Возможно, в $Al(OR)_3$
$M(OR)_3$	3	6	Тригональная призма	4	—
$M(OR)_3$	3	5	Тригональная бипирамида	3	—
$M(OR)_3$	3	5	Тетрагональная пирамида	2	—
$M(OR)_3$	3	4	Тетраэдр	2	Возможно, в $Al_2(mpep-C_4H_9O)_8$
$M(OR)_3$	3	4	Квадрат	2	—
$M(OR)_2$	2	6	Октаэдр	Бесконечный трехмерный полимер	—
$M(OR)_2$	2	6	Тригональная призма	Бесконечный линейный полимер	—
$M(OR)_2$	2	5	Тригональная бипирамида	То же	—
$M(OR)_2$	2	5	Тетрагональная пирамида	» »	—
$M(OR)_2$	2	4	Квадрат	4	—
$M(OR)_2$	2	4	Тетраэдр	3	—
$M(OR)_2$	2	3	Тригональная плоская	3	—
MOR	1	4	Тетраэдр	Бесконечный полимер	$LiOCH_3$
MOR	1	3	Тригональная пирамида или неполный тетраэдр	4	$[TiOR]_4$
MOR	1	2	Тригональная плоская	3	—

ное число 6 является максимальным для всех соединений этих элементов, однако для циркония известны также координационные числа 7 и 8. Аналогично церий (IV) и торий, по-видимому, как правило, имеют максимальное координационное число, равное 8. Интересно отметить, что данные табл. 43 показывают обязательное увеличение степени полимеризации  $M(OR)_4$  по



Р и с. 59. Димерные алкоксиды ниобия, тантала или урана. Заштрихованный кружок — Nb(Ta)(U); светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

мере увеличения размеров M от Ti, Zr, Ce к Th. Действительно, для тория эти значения близки к предсказанному октамерному значению для кубической координации с координационным числом 8, как показано на рис. 60. Степени полимеризации для алкоксидов циркония оказываются немного более высокими, чем это предсказано для циркония с координационным

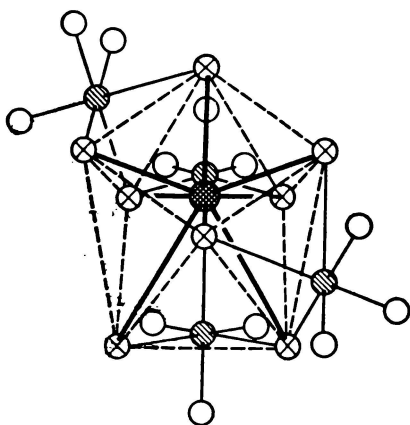


Р и с. 60. Октамерный тетраалкоксид металла. Показан один куб  $MO_8$ . Черный кружок — M; светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

числом 6, однако гораздо более низкими, чем для координации 8. Алкоксидные производные окиси циркония (см. ниже), по-видимому, также соответствуют цирконию с координационным числом 6. Довольно интересно поведение церия (IV). Так, алкоголят  $Ce_2(изо-C_3H_7O)_8 \cdot (изо-C_3H_7OH)_2$  и изопропоксидные производные окиси церия дают возможность предположить, что координационное число церия равно 6, в то время как нормальные алкоксиды (табл. 43) имеют степени полимеризации, промежуточные между предсказанными значениями для координационных чисел 6 и 8. Возможно, конечно, что стерическое влияние изопропоксидных групп не позволяет церию достичь координационного числа 8, однако в нормальных алкоксидах некоторая степень такой координации может быть достигнута. Это позволяет понять строение пентамера (рис. 61), в котором центральный атом церия имеет координаци-

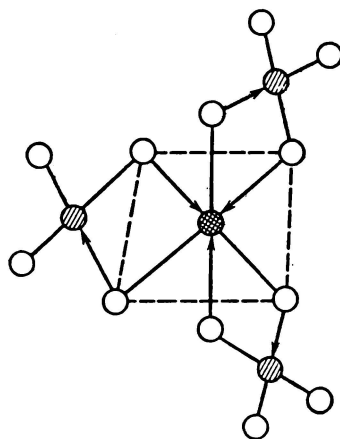
онное число 8 (квадратная антипризма), а четыре внешних атома церия имеют координационное число 6.

В случае трехвалентных металлов теория предсказывает как димеры, так и октамеры, в зависимости от того, имеет ли металл координационное число 4 (тетраэдр) или 6 (октаэдр). К сожалению, с предсказываемой точки зрения эти металлы могут иметь либо координационное число 4, либо координационное число 6. Возможно, однако, что стерические эффекты могут обусловить низкую координацию в некоторых алкоксидах. Примечательно, что *трет*-бутоксид алюминия является димером, в котором атом металла



Р и с. 61. Пентамерный алкоксид церия.

Кружок с двойной штриховкой — Се с координационным числом 8 (квадратная антипризма); заштрихованный кружок — Се с координационным числом 6 (октаэдр); кружок с крестиком — атомы кислорода, общие для антипризмы и октаэдра; светлый кружок — атомы кислорода, принадлежащие только октаэдру; — связи Се—О в антипризме; — связи Се—О в октаэдре.



Р и с. 62. Тетрамерный алкоксид алюминия.

Кружок с двойной штриховкой — Al с координационным числом 6 (в октаэдре); заштрихованный кружок — Al с координационным числом 4 (в тетраэдре); светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

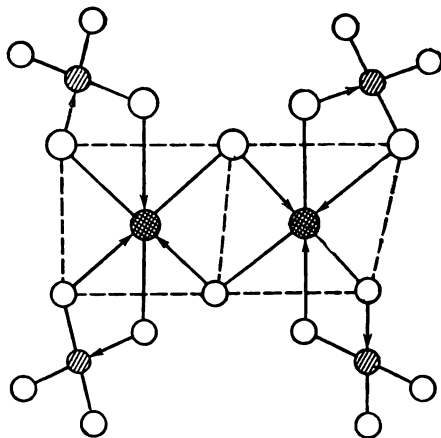
имеет, по-видимому, координационное число 4. Тем не менее нормальные алкоксиды алюминия являются тетрамерами; это позволяет предположить, что имеется некоторое количество алюминия с координационным числом 6. Не исключено, что тетрамер может быть образован так, как показано на рис. 62, где центральный атом алюминия имеет октаэдрическую координацию (координационное число 6), а остальные атомы алюминия — тетраэдрическую координацию (координационное число 4). Другой специфической структурой является гексамер, показанный на рис. 63, где координационное число 6 имеет одна треть атомов алюминия [21].

Известно очень мало сведений, имеющих структурное значение, об алкоксидах двухвалентных металлов; из элементов II группы бериллий с наибольшей вероятностью должен образовывать ковалентные алкоксиды. Недавняя работа Туровой и др. [50] показала, что этоксид бериллия нерастворим и, следовательно, вероятно, является высокополимером.

Также немного сведений имеется об алкоксидах одновалентных металлов. Поведение таллия, о котором уже было упомянуто, представляет особый интерес, ибо строение его соединений может быть определено наличием несвязывающих валентных электронов. Недавно Уитли [53] определил методом дифракции рентгеновских лучей строение метоксида лития. Образуется интересная слоистая структура, в которой атомы лития имеют приблизительно тетраэдрическую координацию с координационным числом 4. На рис. 64 показано сечение через двухмерный бесконечный полимер. Для

алкоксида металла с тетраэдрической координацией теория предсказывает структуру бесконечного полимера, однако нужно помнить, что эта структура метоксида лития может быть ионной.

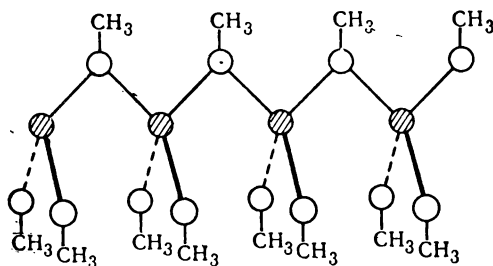
Хотя еще слишком рано оценивать предположение о минимальной степени полимеризации полимерных алкоксидов металлов, тем не менее известные степени полимеризации, по-видимому, могут быть разумно объяснены,



Р и с. 63. Гексамерный алкоксид алюминия.

Кружок с двойной штриховкой — Al с координационным числом 6 (в октаэдре); заштрихованный кружок — Al с координационным числом 4 (в тетраэдре); светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

исходя из основных представлений структурной теории. Правда, следует иметь в виду, что вполне возможны различия между структурами алкоксидов металлов в растворе в углеводородных растворителях и структурами алкоксидов в кристаллическом состоянии, и было бы неудивительно обнаружить структуры с более высокой степенью полимеризации в твердом состоянии.



Р и с. 64. Метоксид лития.

Заштрихованный кружок — Li; светлый кружок — кислород в метоксиде.

Мартин и Винтер [41a] посредством точных криоскопических измерений определили изменение молекулярного веса с концентрацией для тетрабутоксид титана в бензоле. Их результаты не только подтвердили тенденцию к тримеризации как предельной степени полимеризации, но они также показали, что равновесие мономер — тример имеет место при незначительной концентрации димерных веществ. Указанные авторы предложили также другую возможную структуру для тримерных алкоксидов титана, основанную на координационном числе 6 у атома титана, связи которого имеют конфигурацию тригональной призмы. Это приводит к симметричной циклической молекуле, в которой 3 атома титана находятся в плоскости треугольника.

## В. Природа межмолекулярных связей в полимерных алкоксидах металлов

Поскольку полимерные алкоксиды металлов связаны между собой посредством межмолекулярных координационных связей, интересно рассмотреть прочность и природу этих межмолекулярных связей.

Измерения алкоксидов титана и циркония показали, что в этих соединениях межмолекулярные силы довольно слабы. Например, Брэдли и сотрудники [29], определяя давление паров, получили энтропии испарения при давлении 5 мм рт. ст. ( $\Delta S_{5,0}$  кал/моль·град), что показано в табл. 45. Поскольку *трет*-бутоксид является мономером, то было сделано предположе-

Таблица 45

Данные по давлению паров алкоксидов циркония

Соединение	$T_{5,0}$	$\Delta H_u$	$\Delta S_{5,0}$
$Zr(OC_2H_5)_4$	234,8	30,2	59,4
$Zr(изо-C_3H_7O)_4$	203,8	31,5	66,0
$Zr(трет-C_4H_9O)_4$	89,1	15,2	42,0

ние, что ненормально большие значения  $\Delta S_{5,0}$  для этоксида и изопропоксида обусловлены изменением в структуре заключающимся в деполимеризации указанных алкоксидов до испарения. Плотности паров позволили предположить, что в тех условиях, при каких определяли давление паров, этоксид и изопропоксид были мономерами в парах.

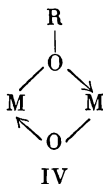
Поэтому казалось разумным предположить, что скрытые теплоты испарения ( $\Delta H_u$ , ккал/моль) полимерных алкоксидов содержали энергию деполимеризации, и это в свою очередь объяснило высокие температуры кипения ( $T_{5,0}$  — температура кипения в градусах Цельсия при 5,0 мм рт. ст.) полимеров. С помощью экстраполяции, основанной на температурах кипения мономерных *трет*-алкоксидов, были сделаны оценки гипотетических температур кипения «мономерных» этоксида и изопропоксида циркония. Затем, предполагая, что эти «мономерные» вещества имеют такое же значение  $\Delta S_{5,0}$ , как и мономерный *трет*-бутоксид, были сделаны оценки гипотетических скрытых теплот испарения «мономерных» этоксида и изопропоксида ( $\Delta H_u$ )<sub>мон.</sub> Таким путем была получена энергия деполимеризации  $\Delta E = \Delta H_u - (\Delta H_u)_{мон.}$ ; для  $Zr(OC_2H_5)_4$  и  $Zr(изо-C_3H_7O)_4$  значения  $\Delta E$  равны 17,6 и 17,7 ккал/моль соответственно.

Для  $Ti(OC_2H_5)_4$  получено значение  $\Delta E = 10$  ккал/моль. Если все атомы металла в полимере имеют координационное число 6, тогда средняя энергия межмолекулярной связи будет  $\Delta E/2$ . Несмеянов и сотрудники [46] оценили энергию активации диссоциации полимерного алкоксида титана по изменению молекулярных весов в бензоле в температурном интервале 10—35°. Были получены следующие значения: 8,0, 8,1 и 7,7 ккал/моль для  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $TiO(OC_2H_5)_2$  и  $Ti(n-OC_3H_7)_4$  соответственно. Другая оценка энергий деполимеризации для алкоксидов титана получена Брэдли и сотрудниками [36] из исследований вязкости. Энергии активации вязкого течения для полимерных алкоксидов титана оказались гораздо большими, чем для мономерных алкоксидов, и было сделано заключение, что вязкое течение в полимерных соединениях включает предшествующую деполимеризацию. Таким образом были получены следующие значения для энергии деполимеризации: 5,7, 5,2 и 3,0 ккал/моль для  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(n-OC_3H_7)_4$  и  $Ti(n-OC_4H_9)_4$  соответственно. Для тетраэтоксид титана мы имеем следующие оценки величин  $\Delta E$ : 10, 8,1 и 5,7 ккал/моль. Хотя разброс в значениях  $\Delta E$  довольно широк (что неудивительно ввиду всех сделанных допущений), совершенно ясно, что  $\Delta E$  не очень велика.

Определение теплоты деполимеризации  $\Delta E$  для тетрабутоксид титана проведено также Мартином и Винтером [41a] точными калориметрическими

измерениями теплоты растворения  $Ti(n-OC_4H_9)_4$  в бензоле как функции концентрации. Таким образом, получено значение  $\Delta E = 9,8$  ккал/моль, что приводит для энергии одной межмолекулярной связи к значению 4,9 ккал. Из указанных калориметрических измерений найдено также значение ( $4 \cdot 10^{-6}$ ) константы равновесия системы мономер — тример при  $30^\circ$ , которое, будучи использовано вместе с криоскопически полученным значением при  $5,5^\circ$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ), дало (из изохоры вант-Гоффа) независимое значение для  $\Delta E \simeq 8$  ккал/моль.

Интересной особенностью полимерных алкоксидов металлов является тенденция металла увеличивать свое координационное число путем полимеризации, а не координации с другим лигандом. Более того, общим свойством всех структур, упомянутых в предыдущем разделе, является наличие четырехчленных колец (IV), содержащих два атома металла и два атома



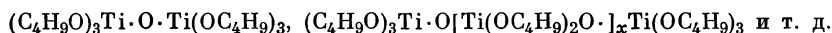
кислорода. Очевидно, что мостиковые структуры обладают повышенной устойчивостью, которая должна, вероятно, включать и энтропийный эффект. Таким образом, механизм координационной полимеризации может быть уподоблен внутреннему комплексообразованию в том отношении, что диссоциация мостика (IV) требует разрыва двух координационных связей, в то время как в комплексе, содержащем связанный с металлом лиганд, необходима диссоциация только одной связи. Действительно, тенденция алкоксидов металлов образовывать наименьший полимер, в котором все атомы металла находятся в состоянии высшей координации, может быть следствием устойчивости четырехчленных мостиков. Например, в тетраалкоксиде  $M(OR)_4$ , содержащем октаэдрически координированный металл М, тример (рис. 58) является наименьшим полимером, потому что в нем октаэдры имеют общие грани. Однако металлы могли бы достичь координационного числа 6 и другим путем, если бы октаэдры имели вместо граней общие ребра, но тогда получился бы бесконечный линейный полимер. Конечно, будут играть роль стерические факторы, и они, вероятно, будут благоприятствовать структуре бесконечного полимера, однако наблюдаемые результаты дают возможность предположить, что тример является предпочтительной структурой. Чтобы выделить мономерную единицу из тримера, необходима диссоциация трех межмолекулярных связей между двумя атомами металла, в то время как бесконечный полимер может быть расщеплен диссоциацией только двух межмолекулярных связей между двумя атомами металла. Мы можем усовершенствовать концепцию минимальной степени полимеризации предположением, что алкоксид стремится принять такую полимерную структуру, которая содержит максимальное число алкоксидных мостиков между соседними атомами металла. Таким образом, влияние относительно слабых межмолекулярных связей (энтальпийный эффект) в значительной степени компенсируется энтропийным эффектом.

### III. ПОЛИМЕРНЫЕ АЛКОКСИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

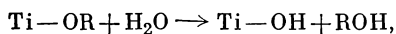
Алкоксиды металлов очень легко гидролизуются в гидроокиси или окиси металлов. Тем не менее при тщательно контролируемых условиях можно выделить растворимые полимерные промежуточные продукты, которые называются алкоксидными производными окислов металлов.



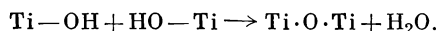
Бойд [19] и Винтер [51] изучали гидролиз тетра-*n*-бутоксиды титана и пришли к заключению, что образуются линейные полимеры



Этими авторами замечено, что бутоксидные производные окиси титана гидролизуются менее легко, чем исходный тетрабутоксид. Каллинейн и сотрудники [38] также исследовали гидролиз алкоксидов титана и выделили твердые вещества, соответствующие по анализу  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OR})$ . Минами и Исино [43] провели детальное исследование гидролиза тетрабутоксиды титана. Они нашли, что добавление воды к бутанольным растворам  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  при различных температурах от 20 до 80° сразу вызывает быстрое изменение вязкости; за этим следует дальнейшее медленное изменение до тех пор, пока, наконец, примерно через 7—8 час не достигается устойчивое значение вязкости. Эти результаты были интерпретированы, исходя из стадии быстрого гидролиза:



за которой следует более медленная конденсация:

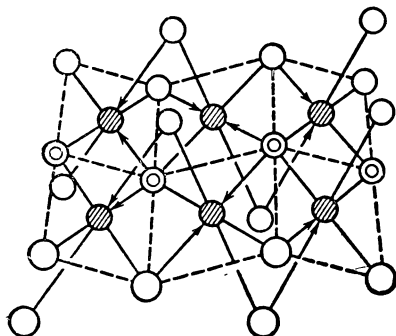


Далее было сделано предположение, что равновесие устанавливается вследствие обратимости стадии гидролиза и положение равновесия зависит от температуры. Бойд [19] ранее показал, что гидролиз  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  является неполным, когда число прибавленных молекул воды на атом титана превышает величину, близкую 1,2. Минами и Исино выделили некоторые из бутоксидных производных окиси титана и провели определения молекулярных весов (криоскопическим методом в бензоле). Таким путем на основе химического анализа и экстраполяции молекулярных весов к бесконечному разбавлению были получены формулы следующих полимеров:  $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6]_{1,5}$ ,  $[\text{TiO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_{2,2}$  и  $[\text{TiO}_{1,44}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,22}(\text{OH})_{0,07}]_7$ . Примечательно, что даже сильно гидролизованные соединения проявляют низкие степени полимеризации, и представляется невероятным, чтобы эти соединения могли быть линейными полимерами. Гидролиз тетраэтоксиды титана исследован Несмеяновым и сотрудниками [45], которые обнаружили, что прибавление 1 моля воды к 2 молям  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  дает не  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiOTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , а кристаллическое вещество  $\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ , молекулярный вес которого был определен криоскопическим методом в бензоле. Полимерные алкоксидные производные окиси титана были также получены термолизом тетраалкоксидов титана [38, 45, 52].

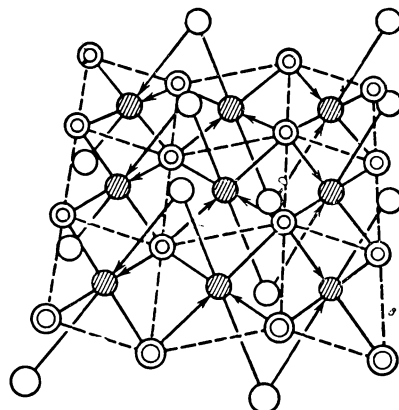
Интерес к полимерным алкоксидным производным окислов металлов является двояким, ибо эти вещества потенциально являются как конденсационными, так и координационными полимерами. Конденсационная полимеризация происходит благодаря образованию мостиков  $\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{M}$  вслед за гидролизом алкоксида металла. Помимо этого, может иметь место координационная полимеризация с участием алкоксидного кислорода, кислорода оксогруппы или того и другого вместе. Более того, алкоксидные производные окислов металлов можно рассматривать как промежуточные стадии при переходе от трехмерных макромолекулярных окислов металлов к относительно низкополимерным алкоксидам металлов.

Имея в виду эту точку зрения, Брэдли и сотрудники исследовали структурные аспекты ряда алкоксидных производных окислов металлов. В своей работе по гидролизу этоксида титана Брэдли и другие [31], не зная о результатах Несмеянова и сотрудников [45], независимо показали, что кристаллическое производное легко получается на ранних стадиях гидролиза. В то время как их анализ согласуется с эмпирической формулой, предложенной советскими авторами, их измерения молекулярного веса дали возможность предположить, что соединение является гексамером  $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_{16}$ .

С точки зрения степени гидролиза это соединение имеет исключительно низкую степень полимеризации, однако эбуллиометрическими исследованиями [34] обнаружено, что все растворимые этоксидные производные окиси титана характеризуются низкими степенями полимеризации. Однако Брэдли и сотрудники показали, что характеристическое изменение средней степени полимеризации  $n$  как функции степени гидролиза  $h$  [отношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] может быть объяснено исходя из ряда структурных моделей для этоксидных производных окиси титана. Можно представить себе, что полимеры образуются в процессе конденсации гидролизованых тримерных единиц на основе структуры, постулированной для тетраэтоксид

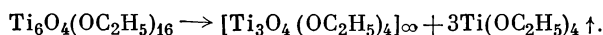
Р и с. 65.  $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_{16}$ .

Заштрихованный кружок — Ti с координационным числом 6 (в октаэдре); двойной кружок — кислород в мостиках Ti—O—Ti; светлый кружок — кислород в этоксиде (группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  не показаны).

Р и с. 66.  $\text{Ti}_3\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

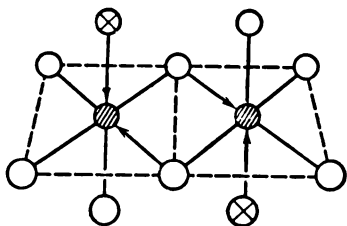
Заштрихованный кружок — Ti с координационным числом 6 (в октаэдре); двойной кружок — кислород в мостиках Ti—O—Ti; светлый кружок — кислород в этоксиде (группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  не показаны).

титана (рис. 58). Отсюда прямо следует, что первое этоксидное производное окиси титана, существенное со структурной точки зрения, является гексамером (см. рис. 65), имеющим ту же формулу, как и кристаллический  $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_{16}$ . Следующим членом полимерного ряда был бы  $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_{20}$  и это вещество предшествовало бы  $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{24}$ . Соединение состава  $\text{TiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  было выкристаллизовано с трудом из керосина, и его молекулярный вес был довольно близок к требуемой формуле  $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{24}$ . Полимерный ряд может быть представлен в виде  $\text{Ti}_3(x+1)\text{O}_{4x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4(x+3)}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$ . Более того, легко показать, что для такой системы изменение  $n$  в зависимости от  $h$  есть просто  $n = 12/(4-3h)$ . Из этого выражения следует, что низкие значения  $n$  будут встречаться на ранних стадиях гидролиза, однако по мере приближения значения  $h$  к 1,33 величины  $n$  будут быстро возрастать. При  $h = 1,33$  должен образоваться бесконечный полимер  $[\text{Ti}_3\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_\infty$  (рис. 66); существенно, что при эбуллиометрических экспериментах в конце концов образовался осадок, состав которого оказался очень близким к составу бесконечного полимера. Нерастворимые нелетучие продукты аналогичного состава получены также термическим диспропорционированием других этоксидных производных окиси титана, а именно

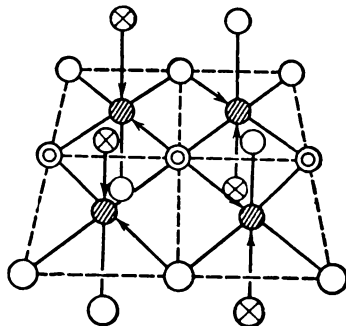


Рассмотрение структур на рис. 65 и 66 показывает, что эти молекулы действительно являются конденсационно-координационными полимерами и что наличие у октаэдров поделенных граней является общим свойством. Очевидно, что образование низкополимеров этоксидными производными

окиси титана управляется теми же основными процессами, которые заставляют алкоксиды металлов образовывать низкополимеры. При эбуллиометрическом исследовании гидролиза  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в этаноле согласие между теорией и опытом было хорошим для значений  $h$  от 0 до 1,2, однако для  $h > 1,2$  опытные значения  $n$  оказались значительно меньше рассчитанных. Расхождения были наиболее заметными в опыте с наименьшей начальной концентрацией этоксида титана. Таким образом, с полимеризацией должен, по-видимому, конкурировать другой процесс, также допускающий возможность достижения титаном координационного числа 6. Для объяснения этого явления было выдвинуто предположение о сольватации, поскольку



Р и с. 67. Сольватированный димер  $\text{Ti}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ . Заштрихованный кружок — Ti с координационным числом 6 (в октаэдре); светлый кружок — кислород в этоксидной группе (группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  не показаны); кружок с крестиком — кислород в молекуле этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5$  и H не показаны).



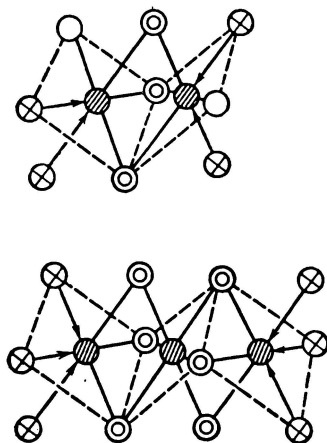
Р и с. 68.  $\text{Ti}_3\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ . Заштрихованный кружок — Ti с координационным числом 6 (в октаэдре); двойной кружок — кислород в мостиках Ti—O—Ti; светлый кружок — кислород в этоксиде (группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  не показаны); кружок с крестиком — кислород в этаноле ( $\text{C}_2\text{H}_5$  и H не показаны).

исходный  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  имел немного меньшую степень полимеризации по сравнению с тримером. Небольшая доля сольватированного димера  $\text{Ti}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  (рис. 67) объяснила бы начальную степень полимеризации  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В таком случае сольватированный димер мог быть строительным блоком, из которого можно получить весь ряд сольватированных этоксидных производных окиси титана, как показано на примере (рис. 68). Общая формула этого ряда:  $\text{Ti}_{2(x+1)}\text{O}_{3x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2(x+4)} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{2(x+1)}$ , и изменение  $n$  в зависимости от  $h$  имеет вид  $n = 6/(3-2h)$ . Очевидно, что при данной степени гидролиза ряд сольватированного димера приводит к гораздо меньшим степеням полимеризации, чем ряд тримера, особенно при  $h > 1,0$ . Например, при  $h = 1,25$  ряд тримера дает  $n = 48$ , а ряд сольватированного димера дает  $n = 12$ . Учет сольватированного димера, присутствующего в исходном растворе  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , привел к лучшему согласию между теорией и опытом в предположении, что относительные количества титана в рядах тримера и сольватированного димера остаются постоянными. Более поздняя работа [34] показала, что те же самые структурные принципы могут быть применены и к другим алкоксидным производным окиси титана. Было необходимо постулировать третий полимерный ряд, на этот раз основанный на дисольватированном мономере  $\text{Ti}(\text{OR})_4 \cdot (\text{ROH})_2$ . Были предсказаны только два вещества, как показано на рис. 69, и общее уравнение имело вид  $n = 3/(3-h)$ .

Недавно Мартин и Винтер [41а, 41б] указали, что структуры для этоксидных производных окиси титана, предложенные Брэдли и сотрудниками [31], не являются единственно возможными, и они высказали некоторые интересные предположения о других возможных структурах, основанных

на стереохимии в форме тригональной призмы с участием циклического тримера. Эти взгляды были подвергнуты критике Брэдли и Вестлейком [36a]. Вообще же ясно, что для решения этой проблемы необходимы прямые структурные измерения.

Брэдли и Картер [22] изучали гидролиз алкоксидов циркония. Поскольку цирконий может достигать максимального координационного числа 8, нельзя было ожидать, что алкоксидные производные окиси циркония будут проявлять такую же зависимость степени полимеризации от степени

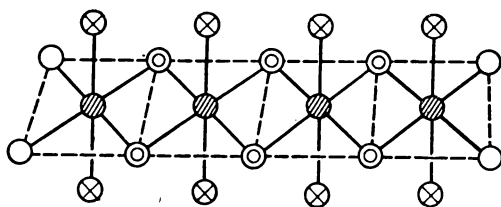


Р и с. 69.  $Ti_2O_3(OR)_2 \cdot (ROH)_4$  и  $Ti_3O_6 \cdot (ROH)_6$ .

Заштрихованный кружок — Ti с координационным числом 6 (в октаэдре); двойной кружок — кислород в мостиках  $Ti \cdot O \cdot Ti$ ; светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны); кружок с крестиком — кислород в спирте (R и H не показаны).

гидролиза, какая была найдена для соединений титана. Однако было найдено, что начальная степень полимеризации  $Zr(OC_2H_5)_4$  оказалась меньшей, чем в случае  $Ti(OC_2H_5)_4$ ; это позволило предположить, что в циркониевом соединении имелось большее относительное количество сольватированного димера. На ранних стадиях гидролиза относительное количество полимеров, основанных на тримере, быстро возрастало до тех пор, пока эти полимеры не стали преобладающим продуктом. Причина такого странного поведения  $Zr(OC_2H_5)_4$  в кипящем этаноле до сих пор не объяснена, однако может быть, что система не находилась в истинном термодинамическом равновесии и наличие этоксидных производных окиси циркония катализировало приближение к равновесию. Нерастворимый продукт, выделившийся в осадок, когда  $h$  достигло 1,43, имел состав, весьма близкий к составу бесконечного полимера на основе системы тримера  $[Zr_3O_4(OC_2H_5)_4]_\infty$ . Поведение некоторых других алкоксидных производных окиси циркония было объяснено также исходя из того же самого полимерного ряда, который был использован для объяснения изменения  $n$  в зависимости от  $h$  для алкоксидных производных окиси титана. Было особенно интересно обнаружить, что зависимость изменения  $n$  от  $h$  для изопропоксидных и *втор*-бутоксидных производных окиси циркония оказалась близкой к зависимости, требуемой для полимерного ряда на основе сольватированного димера. Как изопропоксид, так и *втор*-бутоксид циркония образуют сольватированные димеры  $Zr_2(OR)_8 \cdot (ROH)_2$ , и это является надежным доказательством теории сольватации. Из этих результатов, по-видимому, следует, что алкоксидные производные окиси циркония являются конденсационно-координационными полимерами на основе октаэдрически координированного атома циркония (с координационным числом 6).

Продукты гидролиза *трет*-амилоксида циркония представили особую проблему. Например, тетра-(*трет*-амил)-оксид является мономером как в бензоле, так и в третичном амиловом спирте. Мономерная природа этого вещества в бензоле, несомненно, обусловлена стерическим эффектом разветвленных алкильных групп, препятствующим достаточно тесному сближению соседних молекул с образованием устойчивых межмолекулярных связей. Однако стерический эффект не может предотвратить приближения молекул спирта с образованием сольватированного мономера  $Zr(OR)_4 \cdot (ROH)_2$ .



Р и с. 70.  $Zr_4O_6(OR)_4 \cdot (ROH)_8$ .

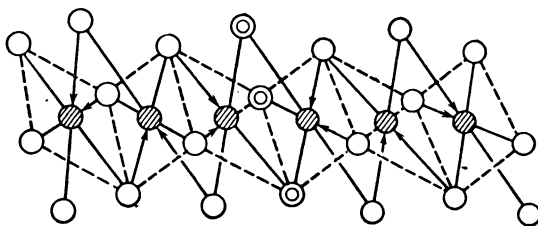
Заштрихованный кружок — Zr с координационным числом 6 (в октаэдре); двойной кружок — кислород в мостиках  $Zr \cdot O \cdot Zr$ ; светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны); кружок с крестиком — кислород в спирте (R и H не показаны).

так что неизвестно, с каким координационным числом (4 или 6) атом циркония первоначально присутствует в третичном амиловом спирте. По мере протекания гидролиза и удаления *трет*-алкоксидных групп стерические препятствия к полимеризации будут устранены, и может иметь место переход от полимерного ряда с меньшей координационной полимеризацией к ряду с большей координационной полимеризацией. Экспериментальные результаты действительно могут быть объяснены исходя из такого перехода от ряда дисольватированного мономера к ряду сольватированного димера. С другой стороны, указанные результаты находятся в очень хорошем согласии с новым полимерным рядом на основе дисольватированного мономера  $Zr(OR)_4 \cdot (ROH)_2$ . Новый полимерный ряд содержит октаэдры с общими ребрами, как это проиллюстрировано структурой  $Zr_4O_6(OR)_4 \cdot (ROH)_8$  на рис. 70, причем изменение  $n$  в зависимости от  $h$  имеет вид  $n = 2/(2 - h)$ . Недавняя работа Брэдли и Голлоуэя [24] показала, что указанная структурная теория для алкоксидных производных окисей титана и циркония имеет основополагающее значение, поскольку она приложима и к другим металлам с координационным числом 6 в состояниях, где валентность атома не равна 4. Молекулярные веса в бензоле этоксидных производных окиси тантала  $TaO_h(OC_2H_5)_{5-2h}$  в области гидролиза  $h$  от 0 до 0,75 оказались в разумном согласии с величинами, получающимися из выражения  $n = 6/(3 - 2h)$ . Последнее представляет собой уравнение, рассчитанное для полимерного ряда  $Ta_{2(x+1)}O_{3x} \cdot (OR)_{2(2x+5)}$ , основанного на димере  $Ta_2(OR)_{10}$  (рис. 59) и аналогичного по структуре ряду сольватированного димера  $M_2(OR)_8 \cdot (ROH)_2$  (рис. 67 и 68), постулированного для четырехвалентных металлов. В кипящем этаноле пентаэтоксид тантала имеет степень полимеризации 1,85, что указывает на присутствие некоторого количества сольватированного мономера  $Ta(OC_2H_5)_5 \cdot C_2H_5OH$ . Эбуллиометрические эксперименты показали, что средние степени полимеризации этоксидных производных окиси тантала оказываются немного меньше, чем предсказанные с помощью уравнения для полимерного ряда на основе димера. Однако было получено превосходное согласие с опытом, если принять, что 90% тантала присутствовало в ряду, основанном на димере, и 10% присутствовало в полимерном ряду [ $n = 3/(3 - h)$ ], основанном на сольватированном мономере. Указанные результаты были достаточно точны, чтобы показать, что в этой системе нет другого возможного мономерного ряда [ $n = 2/(2 - h)$ ]. Брэдли и Гол-

лоуэй [24] предложили удобную номенклатуру для описания различных полимерных систем исходя из их основных структурных характеристик. Они отметили, что изменение степени полимеризации в зависимости от степени гидролиза может быть в общем виде задано линейным уравнением

$$n^{-1} = a - bh,$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные. Для полимерного ряда  $M_{3(x+1)}O_{4x}(OR)_{4(x+3)}$ , основанного на повторяющейся тримерной единице, характеристическое уравнение имеет вид  $n^{-1} = 0,333 - 0,25h$ . Для ряда  $M_{2(x+1)}O_{3x}(OR)_{2(x+4)} \cdot (RON)_{2(x+1)}$ , основанного на повторяющейся димерной (сольватированной) единице, характеристическое уравнение имеет вид  $n^{-1} = 0,5 - 0,333h$ .



Р и с. 71.  $M_6O_3(OR)_{18}$  — полимер ( $p_3, q_3$ ).

Заштрихованный кружок — четырехвалентный металл с координационным числом 6; двойной кружок — кислород в мостиках М·О·М; светлый кружок — кислород в алкоксиде (группы R не показаны).

Отсюда следует, что для системы, содержащей как димерный, так и тримерный полимерный ряды, значения  $a$  и  $b$  в общем уравнении будут лежать между  $0,333-0,5$  и  $0,25-0,333$  соответственно. Два указанных полимерных ряда называются регулярными полимерными рядами, ибо каждый из них построен из регулярно повторяющихся единиц, которые первоначально были основаны на степени полимеризации алкоксида металла. Легко показать, что числовые значения  $a$  и  $b$  связаны со структурными параметрами регулярных полимерных рядов и не зависят от природы металла. Например, регулярный полимерный ряд полностью определен двумя параметрами —  $p$  и  $q$ , где  $p$  — степень полимеризации повторяющейся единицы, а  $q$  — число мостиков металл — кислород — металл между соседними повторяющимися единицами. Характеристическое уравнение есть просто  $n^{-1} = p^{-1} - q^{-1}h$ . Таким образом, тримерный полимерный ряд называется регулярным полимерным рядом ( $p_3q_4$ ), поскольку в этом случае  $p = 3$  и  $q = 4$ . Другим регулярным полимерным рядом, основанным на повторяющейся тримерной единице, но только с тремя мостиками М·О·М между соседними единицами, будет ряд ( $p_3, q_3$ ) с  $n^{-1} = 0,333 - 0,333h$ . Часть этого полимера показана на рис. 71. Следует указать, что регулярные полимерные ряды не ограничены октаэдрическими структурами, а применимы к любым геометрическим расположениям, согласующимся с принципами регулярных полимеров. Очень простым примером могут служить линейные полидиметилсилоксаны, в которых повторяющейся единицей является мономер, основанный на тетраэдрическом кремнии, как, скажем, в соединении  $(CH_3)_2Si(OR)_2$ . В этом случае имеется один мостик Si·O·Si между соседними единицами, и получается ряд ( $p_1, q_1$ ), для которого  $n^{-1} = 1 - h$ . Возвращаясь к алкоксидам металлов, мы отметим, что два возможных полимерных ряда, основанных на мономерах с координационным числом 6 [т. е.  $n = 3/(3 - h)$  и  $n = 2/(2 - h)$ ], в действительности являются регулярными полимерными рядами ( $p_1, q_3$ ) и ( $p_1, q_2$ ). В принципе также возможен и третий ряд ( $p_1, q_1$ ), в котором соседние октаэдрические единицы соединены только одним мостиком М·О·М. Может быть также показано, что если данная система алкоксидного производного

окиси металла состоит из более чем одного регулярного полимерного ряда, все же может быть получено линейное соотношение между  $n^{-1}$  и  $h$ . В действительности для систем, одновременно содержащих до трех регулярных полимерных рядов, относительные количества металла в каждом ряду могут быть вычислены из постоянных  $a$  и  $b$  в общем уравнении. Пусть три регулярных полимерных ряда будут соответственно  $(p_a, q_r)$ ,  $(p_b, q_s)$  и  $(p_c, q_t)$ . Предположим далее, что относительное количество атомов металла, отвечающих ряду  $(p_a, q_r)$ , будет  $\alpha_a$ , а ряду  $(p_b, q_s)$  —  $\alpha_b$ ; тогда относительное количество атомов металла в  $(p_c, q_t)$  будет  $(1 - \alpha_a - \alpha_b)$ . Отсюда следует, что средняя степень полимеризации  $\bar{n}$  имеет вид  $(\bar{n})^{-1} = [\alpha_a p_a^{-1} + \alpha_b p_b^{-1} + (1 - \alpha_a - \alpha_b) p_c^{-1}] - [\alpha_a q_r^{-1} + \alpha_b q_s^{-1} + (1 - \alpha_a - \alpha_b) q_t^{-1}] h$ . Таким образом, значения  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  и  $(1 - \alpha_a - \alpha_b)$  могут быть рассчитаны, если известны точка пересечения  $(\bar{n})_0^{-1}$  (при  $h = 0$ ) и наклон  $d[(\bar{n})^{-1}]/dh$ .

Найдено, что продукты гидролиза некоторых других алкоксидов тантала согласуются с теорией регулярных полимерных рядов. Так, метоксидные производные окиси тантала вели себя так, как будто 85,6% тантала находилось в ряду  $(p_2, q_3)$  и 14,4% — в ряду  $(p_1, q_2)$ . Аналогично  $n$ -пропоксидные производные окиси тантала имели степени полимеризации, соответствующие рядам  $(p_2, q_3)$  и  $(p_1, q_2)$ , однако с более низким относительным количеством (72,4%) ряда  $(p_2, q_3)$ . Особенно интересен случай *втор*-бутоксидных производных окиси тантала, поскольку  $\text{Ta}(\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{O})_5$  является практически мономерным как в кипящем бензоле, так и в кипящем вторичном бутиловом спирте. Ясно, что стерическое влияние разветвленных алкоксидных групп препятствует полимеризации в бензоле, и поэтому тантал в этом растворителе имеет координационное число 5. Однако все же возможно, что тантал с координационным числом 6 может присутствовать во вторичном бутиловом спирте в виде сольвата  $\text{Ta}(\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{O})_5 \cdot (\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH})$ , ибо стерические препятствия для координации молекулы спирта будут меньше, чем для полимеризации. Во всяком случае, стерические эффекты во *втор*-бутоксидных производных окиси тантала будут уменьшаться по мере того, как возрастает степень гидролиза и удаление алкоксидных групп. Это может вести к изменению одного регулярного полимерного ряда на другой полимерный ряд с большим значением  $n$  по мере увеличения  $h$ . Действительно, на графике зависимости  $n^{-1}/h$  можно видеть кривизну в области  $h = 0 - 0,35$  с последующим линейным участком при  $h = 0,35 - 1,3$ . Расчеты показали, что линейный участок отвечает присутствию регулярных полимерных рядов —  $(p_2, q_3)$  на 28,6% и  $(p_1, q_2)$  на 71,4%. Более того, в области  $h = 0 - 0,35$  количество ряда  $(p_2, q_3)$ , по-видимому, быстро возрастает от 13,1 до 28,6%; это точно такой тип предсказанного поведения, когда сильные стерические эффекты препятствуют полимеризации *втор*-бутоксидов тантала.

До сих пор мы имели дело только с алкоксидами переходных металлов, однако опыты показывают, что изопророксидные производные окиси олова также удовлетворяют теории регулярных полимеров [24]. Изопророксид олова интересен в том отношении, что он образует кристаллический димерный сольват  $\text{Sn}_2(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_8 \cdot (\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ . Поэтому было неудивительно найти, что изопророксидные производные окиси олова, по-видимому, удовлетворяют регулярным полимерным рядам —  $(p_2, q_3)$  на 88,9% и  $(p_1, q_2)$  на 11,1%. Химия церия (IV) показывает, что у него иногда проявляется координационное число 8. Степени полимеризации растворимых  $n$ -алкоксидов дали возможность предположить, что может присутствовать некоторое количество церия с координационным числом 8. Однако изопророксид церия образует димерный кристаллический сольват  $\text{Ce}_2(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_8 \cdot (\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ , в котором церий, по-видимому, имеет координационное число 6. Действительно, степени полимеризации изопророксидных производных окиси церия очень хорошо согласуются с присутствием

регулярных полимерных рядов ( $p_2, q_3$ ) на 92,8% и ( $p_1, q_2$ ) на 7,2%, так что октаэдрическая координация с координационным числом 6, по-видимому, является правилом. Проведены также опыты по гидролизу пентаэтоксид-а урана (V). Поскольку указанное соединение в бензоле является практически димером, это позволяет предположить, что уран имеет координационное число 6. Низкая степень полимеризации в кипящем этаноле  $n_0 = 1,48$  дает возможность предположить, что должно также присутствовать заметное относительное количество сольватированного мономера (больше, чем в случае пентаэтоксид-а тантала). В этоксидных производных окиси тантала большой процент вещества вида ( $p_2, q_3$ ) затрудняет выбор между формулами ( $p_1, q_2$ ) и ( $p_1, q_3$ ) для мономерного ряда. Однако в случае этоксидных производных окиси урана большой процент мономерного ряда должен облегчить решение. Полученные результаты убедительно показали, что в этоксидных производных окиси урана присутствуют вещества вида ( $p_2, q_3$ ) и ( $p_1, q_2$ ) (64,9 и 35,1% соответственно). Некоторые предварительные опыты по гидролизу изопропоксид-а алюминия показывают, что изопропоксидные производные окиси алюминия исключительно хорошо удовлетворяют линейному уравнению, связывающему  $n^{-1}$  и  $h$ . Таким образом, мы показали, что теория регулярных полимеров, по-видимому, справедлива для трех-, четырех- и пентавалентных металлов. Основа данных, которые поддерживают теорию, сейчас очень прочна и является причиной определенного оптимизма в предсказании степеней полимеризации алкоксидных производных окисей металлов. Важной особенностью теории является то, что она дает разумное объяснение относительно низкой степени полимеризации веществ, образованных этими конденсационно-координационными полимерами металлов на ранних стадиях гидролиза. При более высоких степенях полимеризации имеется тенденция быстрого роста размеров полимеров, что ведет к осаждению нерастворимых продуктов, или, с другой стороны, гидролиз становится неполным. Например, имеется доказательство, что при гидролизе алкоксидов титана алкоксидные группы, скажем в  $[\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OR})_2]_x$ , гидролизуются значительно труднее, чем алкоксидные группы в исходном  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  [18, 34, 43]. Очевидно, что множество интересных проблем в этой области все еще ждут своего решения.

#### IV. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОМЕТАЛЛОКСАНЫ, ПОЛИОРГАНОМЕТАЛЛОКСАНОСИЛОКСАНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

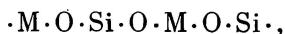
##### А. Общее рассмотрение

Идея использовать органические группы для разрыва трехмерных структур макромолекулярных окислов металлов и образования более гибких полимеров была применена также к минеральным силикатам. Важный вклад в эту область сделан за последние годы Андриановым [2] и его школой, которые получили ряд так называемых полиорганометаллосилоксанов, часть которых, по-видимому, является полезными полимерами. Другой причиной исследования области металлосилоксанов было знание ценных свойств силиконов (полиорганосилоксанов) и возможность улучшения этих свойств введением мостиков М·О·М в силиконовые полимеры. Эта работа, несомненно, в значительной степени стимулировалась необходимостью получить новые материалы с повышенной химической и термической устойчивостью по сравнению с органическими полимерами, чтобы удовлетворить особые требования самолето- и ракетостроения.

Эти соединения удобно классифицировать по двум основным признакам в зависимости от природы полимерных цепей. Когда скелет полимера состоит из цепей М·О·М·О·М·О, где атомы металла также связаны с органо-силилоксигруппами ( $\text{R}_3\text{SiO}$ ), соединения называются полиорганосилокса-



нометаллоксанами. Когда полимерный скелет состоит из цепей



соединения называются полиорганометаллоксано-силоксанами.

## Б. Полиорганосилоксанометаллоксаны и родственные соединения

Подобно тому как полимерные алкоксидные производные окислов металлов были получены гидролизом алкоксидов металлов, так и полиорганосилоксанометаллоксаны могут быть получены из органосилоксипроизводных металлов  $M(OSiR_3)_x$ . Поэтому логично начать этот раздел с рассмотрения органосилоксипроизводных. Впервые получили *тетракис*-триметилсилоксититан Инглиш и Соммер [40], однако только в работе Брэдли и Томаса [27] было установлено, что триметилсилоксипроизводные переходных металлов являются полимерами в незначительной степени. В частности, средняя степень полимеризации  $Zr[OSi(CH_3)_3]_4$  равна 2, что оказывает значительное влияние на летучесть указанного соединения. Было сделано заключение, что стерическое влияние группы  $(CH_3)_3SiO$  меньше, чем влияние *трет*-бутоксидной группы, из-за больших размеров атома кремния по сравнению с углеродом. Поэтому метильные группы в  $(CH_3)_3SiO$  расположены немного дальше от атома металла, чем метильные группы в группах  $(CH_3)_3CO$ , и экранирование металла меньше. Другой примечательной особенностью соединений  $M(OSiR_3)_x$  является их повышенная устойчивость к гидролизу и термоллизу. Особенно ярко это видно на примере *тетракис*-трифенилсилоксититана, который, как показано Цейтлером и Брауном [56], устойчив к действию соляной кислоты. *трис*-Триалкилсилоксипроизводные алюминия были получены Андриановым и Ждановым [9], которые сообщили, что скорость гидролитического расщепления групп  $Al \cdot O \cdot Si$  в  $Al[OSi(C_2H_5)_3]_3$  соляной кислотой значительно меньше, чем в алюмосиликатном минерале каолине. Исследования молекулярных весов показали, что *трис*-триэтилсилоксилалюминий является димером [28]; следовательно, триалкилсилоксипроизводные алюминия являются

Таблица 46

Вискозиметрические исследования гидролиза триэтилсилоксилалюминия

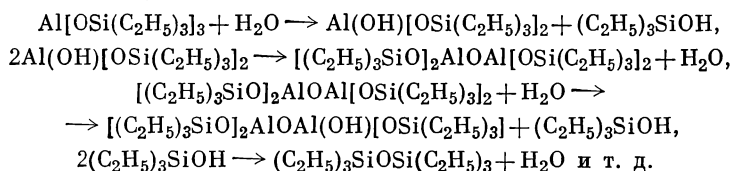
$h$	Время, предшествующее образованию геля, мин
2,32	12 960
2,80	320
3,27	100
3,73	6

координационными полимерами. Поскольку это имеет место, можно предсказать, что полиорганосилоксаноалюмоксаны должны быть конденсационно-координационными полимерами. Получены также органосилоксипроизводные олова. Например, Татлок и Рохов [49] показали, что  $Sn[OSi(CH_3)_3]_2$  и  $(CH_3)_2Sn[OSi(CH_3)_3]_2$  являются твердыми веществами, которые медленно гидролизуются водой и более быстро гидролизуются кислотами. Андрианов и Жданов [8] получили *тетракис*-триэтилсилоксилолово (IV).

Получение полиорганосилоксаноалюмоксанов и полиорганосилоксанотитаноксанов описано Андриановым и сотрудниками [14]. Соединения алюминия получены гидролизом  $Al[OSi(C_2H_5)_3]_3$  или в растворе ацетона с контролируемым количеством воды при  $20^\circ$  или пропусканием влажного воздуха через расплавленное соединение при  $165-170^\circ$ . Течение гидролиза в растворе при значениях  $h$  от 2,33 до 3,73 прослеживалось измерениями вязкости. Скорость увеличения вязкости с течением времени заметно зависела от  $h$ . По мере того как увеличивалось значение  $h$ , скорость увеличения вязкости резко возрастала, а время, необходимое для образования геля, сильно умень-

шлось (табл. 46). Из этих результатов был сделан вывод, что на начальных стадиях образуются линейные или циклические полимеры, растворимые в органических растворителях. На конечных стадиях имеет место образование поперечных связей с возникновением трехмерных нерастворимых полимеров.

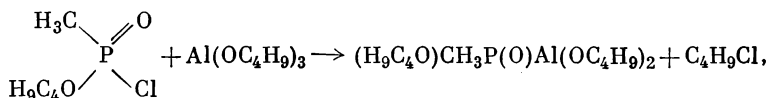
Когда в расплавленный  $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$  продували влажный воздух, было найдено, что конденсация и полимеризация увеличиваются с течением времени; это было показано измерениями вязкости полимера и обнаружением в летучих продуктах триэтилсиланола и гексаэтилдисилоксана. Был получен полимер со степенью полимеризации 23, и его состав (13,15% Al, 19,65% Si) оказался очень близким к составу соединения  $\text{AlO}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  (рассчитанные значения: 15,48% Al, 16,10% Si). Для объяснения образования политриэтилсилоксаноалюмоксана была предложена следующая последовательность реакций:



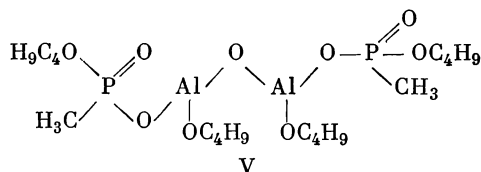
Политриэтилсилоксаноалюмоксаны описаны как бесцветные или светло-коричневые стеклообразные вещества, растворимые в бензоле, спирте и ацетоне. Доказано также, что теплоустойкие пленки могут быть получены, если испарить полимерный раствор на твердой поверхности.

Те же авторы изучили гидролиз  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$  в ацетоне. Они сообщили, что для  $h = 0,5$  в течение 3 час при  $50^\circ$  реакция не протекала, и большая часть  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$  возвращалась при перегонке. Для  $h > 1$  и в присутствии кислотных катализаторов, по сообщению авторов, происходил гидролиз с образованием политриметилсилоксанотитаноксанов. В качестве продуктов реакции выделялись гексаметилдисилоксан и триметилсиланол. Полимеры, полученные таким методом, оказались растворимыми в бензоле, толуоле, хлорбензоле и смесях этих растворителей со спиртами. При испарении растворов политриметилсилоксанотитаноксанов на металлических поверхностях получались твердые пленки. Интересно отметить, что в диоксиде  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$  гидролизуются при  $h = 0,5$ , однако полученный таким путем  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{TiOTi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$  неустойчив вследствие диспропорционирования [26]. Перегонка приводила к возвращению большей части  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ , однако твердый политриметилсилоксанотитаноксан оставался в виде растворимого нелетучего остатка. Аналогичные результаты получены при более высоких значениях  $h$ ; присутствие кислотных катализаторов, по-видимому, не является необходимым.

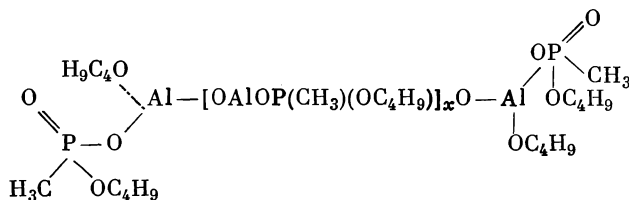
В недавней статье Андрианов и Новиков [5] описали получение полиорганофосфиноалюмоксанов. Пытаясь получить дибутилат бутилметилфосфиновой кислоты с трибутилатом алюминия



они получили частично гидролизованный продукт 1,3-дибутоксис-бис-(бутилметилфосфиноалюмоксан) (V).



Растворы соединения V в ксилоле гидролизовались при различных значениях  $h$  от 0,5 до 2,5 при добавлении водного бутанола с последующим нагреванием до  $210^\circ$  и перегонкой летучих продуктов. Полученные таким путем полимеры представляли собой бледно-желтые твердые вещества, которые растворялись в бензоле и ксилоле и давали хрупкие твердые пленки при испарении растворов на твердых поверхностях. Термомеханические измерения показали, что температуры стеклования полимеров находились в области  $50\text{--}150^\circ$  и возрастали со степенью гидролиза, однако полимеры не могли течь вплоть до температуры  $650^\circ$ . Полимер, образованный при  $h = 1,0$ , имел степень полимеризации 12, в то время как продукт при  $h = 1,5$  имел  $n = 24$ . Было сделано предположение, что при гидролизе бутоксидные группы, связанные с алюминием, замещались гидроксильными группами, что вело к конденсационной полимеризации с образованием линейного алюмоксана (VI).

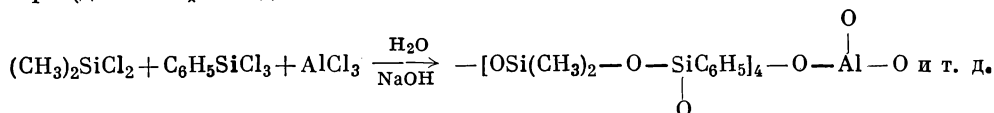


VI

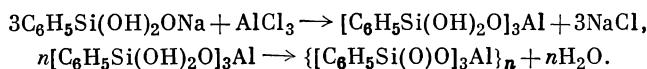
Совершенно ясно, что в области полиорганометаллоксанов выполнена большая работа, однако необходимо сделать гораздо больше.

#### В. Полиорганометаллоксаносилоксаны и родственные соединения

В 1947 г. Андрианов [1] показал, что кремнийорганические соединения, содержащие группы  $\text{Si}-\text{OH}$ , могут реагировать с металлами II и III групп с образованием полимеров, содержащих цепи из атомов металла, кислорода и кремния и получивших название полиорганометаллосилоксанов. Природа продуктов зависит от функциональности и реакционной способности силанов. Например, реакционноспособный диол будет иметь тенденцию конденсироваться в полисилоксан, конкурируя с реакцией с металлом. В последние годы Андрианов и его сотрудники [4, 6, 7, 10, 12, 13, 15] разработали другие методы получения полиорганометаллосилоксанов. Например, они подвергали диметилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан и хлорид алюминия гидролизу в щелочном ( $\text{NaOH}$ ) растворе с образованием полиалюмоксантетра-(диметилфенилдисилоксана) [4, 12]:



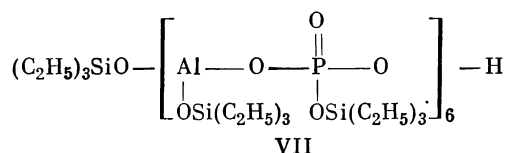
Хрупкие, стеклообразные твердые вещества, растворимые в органических растворителях, были получены также при реакциях двойного разложения с натриевыми солями алкил- или арилсилантриолов и хлоридом или сульфатом алюминия [6, 7, 10]:



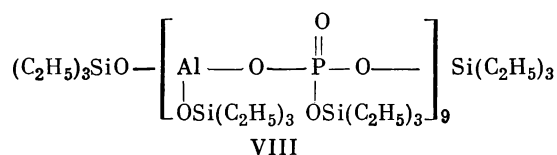
Совместный гидролиз диэтилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и диэтилдихлорида олова 10%-ным раствором гидроксиламина привел к жидким продуктам, которые конденсировались при  $105\text{--}150^\circ$  с образованием твердых

стекло [13]. В полидиэтиловооксанорганосилоксанах отношение кремния к олову меняется от 4 до 11. Те же авторы получили вязкие растворимые полимеры совместным гидролизом органохлорсиланов с тетрабутоксидом титана с последующей конденсацией при 200°. Относительное количество атомов кремния на атом титана в полититаноксанорганосилоксанах зависело от алкильных групп, связанных с кремнием. При использовании смеси  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  (2 моля),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  (1 моль) и  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (0,3 моля) полученный полимер фракционировали на вещества, в которых отношения Si : Ti составили 25 : 1, 30 : 1 и 40 : 1. При реакции с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  (2 моля),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  (1 моль) и  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (0,3 моля) продукт фракционировали на вещества, в которых отношения Si : Ti составили 18 : 1, 22 : 1 и 24 : 1. Несмеянов и Ногина [44] исследовали реакции конденсации алкоксидных производных окиси титана  $\text{TiO}(\text{OR})_2$  и тетраалкоксидов кремния  $\text{Si}(\text{OR}')_4$ . Хотя при этом и были получены соединения типа  $(\text{RO})_3\text{TiOSi}(\text{OR}')_3$  и  $(\text{R}'\text{O})_2\text{Si}[\text{OTi}(\text{OR})_3]_2$ , но они оказались термически неустойчивыми вследствие происшедшего диспропорционирования с улетучиванием  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ . Этот результат не очень неожиданный, поскольку работа по алкоксидным производным окиси титана показала, что эти соединения претерпевают термическое диспропорционирование.

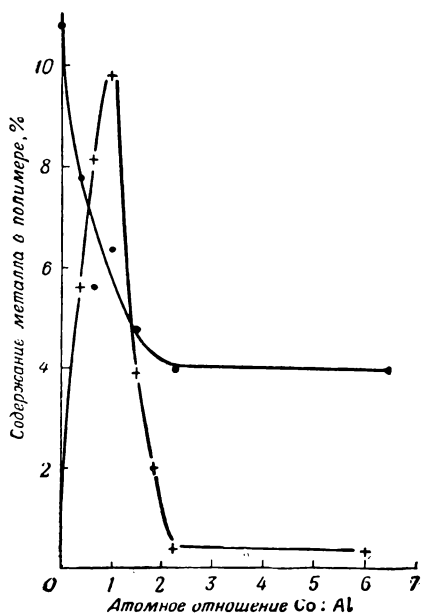
Предполагается, что полиорганофосфиналюмоксаны, полученные Андриановым и Новиковым [5], содержат алюмоксанный скелет с фосфорорганическими группами, связанными с каждым атомом алюминия. В недавней работе Андрианова и сотрудников [16] описано получение полимеров, содержащих цепь  $\text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{P} \cdot \text{O}$ . Разработаны два метода. По одному из них проводили реакцию смеси эквимольных количеств  $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$  и триэтилсилилфосфорной кислоты  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOP}(\text{O})(\text{OH})_2$  сначала при 160—170° в течение 7 час и затем при 230—250° в течение 20 час. Летучий продукт состоял из гексаэтилдисилоксана. В разные моменты времени были отобраны образцы полимера и были измерены вязкость 10%-ного раствора в толуоле. Было обнаружено медленное возрастание вязкости, что рассматривается как указание на постепенный характер процесса конденсации. Из данных анализа на Si, P и Al и на основании молекулярного веса 2336 (измерен криоскопическим методом в бензоле) было сделано заключение, что политриэтилсилилоксиалюмоксантриэтилсилилфосфонан имеет линейное строение VII.



Во втором методе  $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$  и *триэтилсилилфосфат*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$  был нагрет при 160—180°, и в смесь продували влажный воздух в течение 34 час. Процесс конденсации контролировался периодическими проверками вязкости полимера в толуоле. Конечный продукт представлял собой бледно-желтое твердое вещество, растворимое в бензоле и толуоле. Из молекулярного веса 3566 (измерен криоскопическим методом в бензоле) и данных анализа (Si, P, Al) была выведена структура политриэтилсилилоксиалюмоксантриэтилсилилфосфонана, показанная ниже (VIII).



Вслед за успехом в получении полиорганоксаноалюмосилоксанов по реакции хлорида алюминия и натриевых солей алкилсиланолов [7] Андрианов и Жданов [41] попытались применить этот метод для образования поликобальтоксаноалюмосилоксанов и полиникельоксаноалюмосилоксанов, однако безуспешно. Например, добавление натриевой соли фенилсилантриола или этилсилантриола к хлоридам кобальта или никеля в водном спирте вело к осаждению окиси или гидроокиси металла и образованию органосилоксанового полимера, не содержащего металла. Был сделан

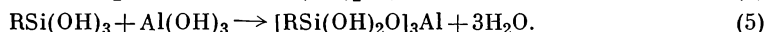
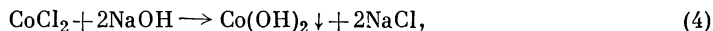
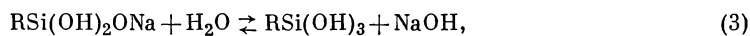
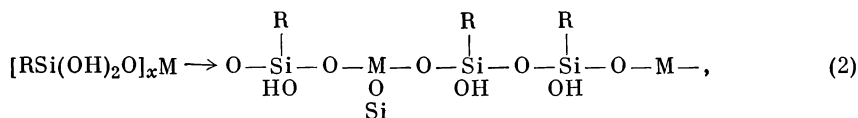
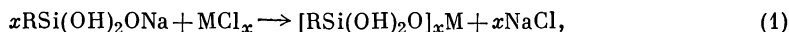


Р и с. 72. Зависимость процентного содержания Co в полимере от молярного отношения  $\text{CoCl}_2 : \text{AlCl}_3$  в реагирующих веществах.

● процент Al в полимере; + процент Co в полимере.

вывод, что осаждение окиси металла вызвано щелочью, высвобождаемой при гидролизе натриевой соли силанола. Поэтому, чтобы ввести в полимер некоторое количество кобальта или никеля, необходимо было сделать минимальной концентрацию щелочи. Эта цель была достигнута добавлением хлорида алюминия совместно с хлоридом кобальта и силанолем натрия. Согласно Андрианову и Жданову, щелочь, высвобождаемая при гидролизе силанолата натрия, реагирует с алюминием с образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который конденсируется с алкилсилантриолом, образуя полиалюмосилоксаны. Во время реакции некоторая часть хлорида кобальта может соединиться с силанолем и оказаться включенной в полимерный силоксан. Как отчетливо показано на рис. 72, оптимальное соотношение  $\text{CoCl}_2 : \text{AlCl}_3$  является приблизительно эквимольным. При более высоких отношениях  $\text{CoCl}_2 : \text{AlCl}_3$  хлорида алюминия, по-видимому, недостаточно для понижения концентрации  $[\text{OH}]^-$ , и, следовательно, осаждается кобальт. При более низких отношениях  $\text{CoCl}_2 : \text{AlCl}_3$  концентрация  $\text{CoCl}_2$ , вероятно, настолько мала, что  $\text{CoCl}_2$  не может эффективно

конкурировать с  $\text{AlCl}_3$  в реакции с силанолем. Для объяснения этого явления была предложена последовательность реакций (1) — (5):



Чтобы объяснить безуспешность попыток включения кобальта в полимер в отсутствие  $\text{AlCl}_3$ , было сделано предположение, что реакция (4) должна быть значительно более быстрой, чем реакция (1). Полимер, полученный по реакции с натриевой солью фенилсилантриола (1 моль), хлоридом кобальта (2 моля) и хлоридом алюминия (2 моля), был растворен в бензоле и фракционирован добавлением петролейного эфира, который вызвал осаждение менее растворимой фракции. Результаты приведены в табл. 47. Очевидно,

Таблица 47

**Фракционированное осаждение Al-силоксанового сополимера  
(12,75 г в 150 мл бензола)**

Образец	Полный объем осадителя, мл петро- лейного эфира	Вес фракции, г	Состав фракции, %				
			C	H	Si	Al	Co
Исходный полимер	—	12,75	44,23	4,02	18,86	3,82	6,72
Фракция I	125	1,69	34,80	3,52	15,17	4,43	14,28
» II	195	2,26	43,48	3,69	19,57	4,64	6,90
» III	265	1,88	44,22	3,85	19,42	4,02	6,44
» IV	335	1,40	43,97	3,70	18,35	2,76	4,39
» V	475	1,43	44,06	3,73	19,51	3,28	3,20
» VI	620	1,10	46,63	3,85	19,06	2,51	3,06

что в противоположность алюминию и кремнию, процентное содержание которых остается примерно постоянным в пределах каждой фракции, кобальт преимущественно присутствует в менее растворимых фракциях.

Дальнейшая работа по полиалюмоксанорганосилоксанам опубликована Андриановым и сотрудниками [17]. Полиалюмоксанофенилсилоксаны и полиалюмоксаноэтилсилоксаны были получены двойным разложением моноватриевой соли соответствующего органосилантриола и сульфата алюминия. Оба полимера не плавилась вплоть до 500°, однако они растворялись в обычных органических растворителях. «Фенильный» полимер, состав которого примерно соответствует  $[(C_6H_5)_3Si_2(OH)_4O_{10}Al_2O_3]_n$ , был объектом детальных исследований. Найдено, что вещество сохранило свою растворимость в толуоле, этаноле, ацетоне и хлорбензоле, несмотря на действие нагревания при 150° в течение 10 час. При более высоких температурах полимер превращается в менее растворимый продукт с меньшим содержанием гидроксильных групп по сравнению с исходным материалом; очевидно, что нагревание вызывает дальнейшую конденсационную полимеризацию исходного материала. Поскольку действие нагревания при 150° понижало содержание гидроксильных групп, но не понижало растворимость продукта, было сделано предположение, что конденсация при 150° не ведет к образованию трехмерного полимера. Уменьшение растворимости, вызванное нагреванием от 200 до 500°, было приписано образованию поперечных связей, что становится существенным в интервале 400—500°. Образец исходного полимера фракционировали по методу осаждения, заключающемуся в добавлении петролейного эфира в раствор полимера в четыреххлористом углероде. Таким образом была выделена наиболее растворимая фракция (с наименьшим молекулярным весом). Осажденный полимер повторно растворяли в четыреххлористом углероде и вторую, наиболее растворимую фракцию получали добавлением меньшего количества петролейного эфира по сравнению со стадией получения первой фракции. Таким путем были получены и проанализированы четыре фракции. Результаты приведены в табл. 48. Очевидно, что полимер является химически гомогенным, так как состав каждой фракции в основном такой же, как и в исходном полимере. Ясно, однако, что существует распределение полимера по размерам, поскольку молекулярный вес фракции I составляет около половины молекулярного веса исходного полимера, а молекулярный вес фракции IV превышает его примерно вдвое. Непонятной особенностью указанных результатов является то, что для одних и тех же соединений молекулярные веса, определенные криоскопическим методом в бензоле, оказываются значительно

Таблица 48

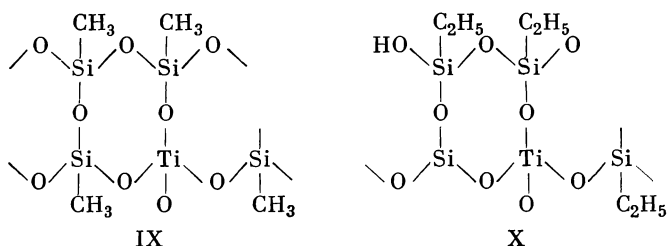
## Фракционирование полналюмоксанофенилсилоксана

Образец	Выход, %	Мол.вес в бен- золе		Состав, %					Отноше- ние Si : Al
		эбуллио- скопич.	крио- скопич.	C	H	Si	Al	OH	
Исходный полимер	—	5 990	2 415	49,30	4,45	18,29	4,31	4,29	4,0
Фракция I	21,5	2 770	1 241	49,27	4,62	18,14	3,93	5,15	4,4
» II	13,4	4 330	3 114	49,60	4,58	18,19	4,24	4,95	4,1
» III	19,2	7 880	3 385	49,20	4,40	18,51	4,26	5,53	4,1
» IV	17,95	11 800	4 193	48,98	4,32	17,28	4,73	5,04	3,5

меньше, чем молекулярные веса, определенные эбуллиоскопическим методом. Эта особенность в статье не обсуждается, однако авторы, по-видимому, склонны отдать предпочтение результатам эбуллиоскопических измерений, поскольку только последние упомянуты в тексте. Таким образом, авторы находят, что «коэффициент поликонденсации» (вероятно, средняя степень полимеризации) для исходного полимера равен 10, в то время как для фракций I и IV этот коэффициент равен 5 и 20 соответственно. Более того, авторы предполагают, что полимер, вероятно, имеет циклическое строение и не является трехмерной структурой. Между тем в своей попытке объяснить природу неплавкости полимеров авторы принимают, что введение алюминия в молекулярные цепи делает их более жесткими, хотя нет убедительной причины, почему это должно быть именно так. Представляется более вероятным, что ввиду понижения растворимости и уменьшения содержания гидроксильных групп при нагревании полимера повышение температуры вызывает дальнейшую конденсацию и образование поперечных связей, так что вещество превращается в трехмерный неплавкий полимер. Это могло бы также объяснить неудачу попыток формовать продукт при 210° и давлении 400 кг/см<sup>2</sup>. Заслуживает внимания, что в полиалюмоксаноэтилсилоксане, полученном таким же методом, как и «фенильный», среднее отношение Si : Al составило 5 : 1, а средняя степень полимеризации оказалась равной 84.

В недавнем сообщении Андрианов и Аснович [3] предприняли попытку приписать структуру полититаноксанометилсилоксанам и полититаноксаноэтилсилоксанам. Оба соединения  $[(CH_3)_4Si_4TiO_8]_n$  и  $[(C_2H_5)_4Si_4(OH)_2TiO_7]_{22}$ , полученные двойным разложением натриевой соли алкилсилантриола и тетраоксида титана, представляют собой бледно-желтые, хрупкие, стеклообразные твердые вещества, растворимые в обычных органических растворителях. Однако попытки расплавить эти соединения показали, что они не плавятся вплоть до 500°. Кроме того, действие нагревания при температурах свыше 150—209° привело к тому, что полимеры больше не растворялись в органических растворителях. Термомеханические опыты показали, что полимеры минуют области высокой эластичности или вязкого течения. Это позволяет предположить, что полимеры могут иметь трехмерную структуру. Тем не менее считалось, что растворимость в органических растворителях несовместима с трехмерным строением. Представляют интерес некоторые опыты с пластификаторами. Добавление 30% пентахлордифенила к полититаноксанометилсилоксану не придало пластических свойств, однако с 50% пластификатора текучесть имела место при 20°. В качестве пластификатора для полититаноксаноэтилсилоксана был использован высококипящий (320°) углеводород. С 30% пластификатора полимер имел температуру стеклования при 20° и температуру текучести при 67° с областью эластичности в интервале 20—65°. С 50% пластификатора температура текучести полимера равна 25°.

Инфракрасные спектры исходных полимеров были определены в области 900—1300  $\text{см}^{-1}$ . Полосы при 917 и 914  $\text{см}^{-1}$  были приписаны связи Ti — O в группировке Ti — O — Si в «метильном» и «этильном» полимерах соответственно. Сильные полосы при 1100 и 1109  $\text{см}^{-1}$  и слабые полосы при 1030 и 1036  $\text{см}^{-1}$  соответственно были приписаны связям Si — O. Высокие колебательные частоты связей Si — O рассматривались как признак наличия циклических тетраилоксановых колец (1080—1090  $\text{см}^{-1}$  [54] и [55]) и на этой основе полимерам были приписаны циклолинейные структуры IX и X.



На данной стадии изложения стоит обсудить то обстоятельство, что, приписывая возможные структуры полиорганосилоксанометаллоксанам и полиорганометаллосилоксанам, Андрианов и его сотрудники придерживаются точки зрения, согласно которой металлы присутствуют с координационными числами, характеризующимися их групповой валентностью (например, 3 у Al и 4 у Ti). Это представляется странным в свете хорошо известных тенденций этих металлов к увеличению их координационных чисел всегда, когда это возможно. Поэтому при установлении структур для этих полимеров кажется разумным иметь в виду такую возможность. Это было одним из основных факторов, использованных Брэдли и его сотрудниками [22, 24, 31, 34] при интерпретации средних степеней полимеризации алкоксидных производных окисей металлов, которые в действительности являются примерами полиалкоксиметаллоксанов.

Чтобы завершить этот раздел о полиметаллосилоксанах, упомянем теперь о работе Хорнбейкера и Конрада [41], в которой были предприняты попытки получить полиметаллодифенилсилоксаны, содержащие металлы: олово (II), свинец (II), магний, медь (II), цинк или ртуть. Разработаны два метода синтеза. Один из них заключается в реакции динатриевой соли дифенилсиландиола с хлоридом металла, а другой — в добавлении дифенилсиландиола к алкильному соединению металла. Полиоловооксано-дифенилсилоксан, состав которого соответствует примерно  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}\text{Si}_5\text{Sn}_4\text{O}_9]_n$ , был получен в виде хрупкой желтой смолы, растворимой в бензоле, но не растворимой в петролейном эфире. Показано, что все фракции, осажденные добавлением петролейного эфира к бензольному раствору, содержат кремний и олово. Определение молекулярного веса оказалось невозможным вследствие быстрого выпадения бледно-желтого осадка, однако на основе смолообразной природы вещества и вязкости его растворов было сделано заключение, что это вещество является полимером. Для других металлов были получены данные об образовании полиметаллосилоксанов в качестве неустойчивых промежуточных веществ, однако конечными продуктами были окислы металлов (за исключением случая с Hg) и циклические полидифенилсилоксаны или гексафенилтрисилоксан-1,5-диол. Полиметаллосилоксаны, полученные по реакции  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  с диэтилмагнием или диэтилцинком, оказались также неустойчивыми. Была рассмотрена возможность того, что неустойчивость этих металлосилоксанов вызвана гидролизом или следами примесей, однако эта возможность была признана невероятной. Авторы склоняются к той точке зрения, что причиной была низкая термическая



устойчивость связи Si — О — М. Это представляется несколько странным, если сравнить с высокой термической устойчивостью триалкилсил-оксипроизводных  $M(OSiR_3)_x$  алюминия, титана, циркония и тантала [27].

## В. ВЫВОДЫ

Подводя итог, следует отметить то обстоятельство, что был получен ряд новых интересных соединений в быстро развивающейся области полимерной химии. Однако очевидно также, что многие основные проблемы, особенно в структурной области, еще ждут своего решения, и решить эти проблемы, несомненно, будет очень трудно. Можно закончить следующим предостережением. В своих классических исследованиях по органической химии кремния Киппинг не выяснял возможности применения некоторых полимеров, поскольку он занимался главным образом академической проблемой, а именно — разделением оптически активных соединений четырехвалентного кремния. За последние 10—15 лет усилия были направлены на получение полимеров с повышенной химической и термической устойчивостью по сравнению с силиконами введением атомов металла в полимерные цепи. Чрезмерное увлечение прикладной химией в этой новой области могло бы привести к упущениям в выявлении некоторых новых открытий более фундаментального характера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Ав. свид. № 71115 (1947).
2. Андрианов К. А., Успехи химии, **26**, 895 (1957).
3. Андрианов К. А., Аснович Е. З., Высокомолекулярные соединения, **2**, 136 (1960).
4. Андрианов К. А., Ганина Т., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 74.
5. Андрианов К. А., Новиков В. М., Высокомолекулярные соединения, **1**, 1390 (1959).
6. Андрианов К. А., Жданов А. А., Технический отчет ИНЭОС АН СССР (1955).
7. Андрианов К. А., Жданов А. А., ДАН СССР, **114**, 1105 (1957).
8. Андрианов К. А., Жданов А. А., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 779.
9. Андрианов К. А., Жданов А. А., J. Polymer Sci., **30**, 513 (1958); Андрианов К. А., Жданов А. А., Павлов С. А., ДАН СССР, **102**, 85 (1958).
10. Андрианов К. А., Жданов А. А., Труды конференции по химии и практическому применению кремнийорганических соединений, Ленинград, 1958, № 2, 100 (1958).
11. Андрианов К. А., Жданов А. А., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1590.
12. Андрианов К. А., Жданов А. А., Ганина Т., Бюлл. ВХО им. Менделеева, № 3, 2 (1955).
13. Андрианов К. А., Ганина Т., Хрусталева Е., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 798.
14. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Дулова В. Г., ДАН СССР, **112**, 1050 (1957).
15. Андрианов К. А., Жданов А. А., Аснович Е. З., ДАН СССР, **118**, 1124 (1958).
16. Андрианов К. А., Жданов А. А., Казакова А. А., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 466.
17. Андрианов К. А., Жданов А. А., Аснович Е. З., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1760.
18. Bistan E., Gomory I., Chem. zvesti, **10**, 91 (1956).
19. Boyd T., J. Polymer Sci., **7**, 591 (1951).
20. Bradley D. C., Nature, **182**, 1211 (1958).
21. Bradley D. C., Advances in Chem. Ser., № 23, 10 (1959).
22. Bradley D. C., Carter D. G., Can. J. Chem., **39**, 1434 (1961); **40**, 15 (1962).
23. Bradley D. C., Chatterjee A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 279 (1957).
24. Bradley D. C., Holloway H., Can. J. Chem., **39**, 1818 (1961); **40**, 62 (1962).
25. Bradley D. C., Mehta M. L., неопубликованные данные.
26. Bradley D. C., Prevedorou C. C. A., неопубликованные данные.

27. Bradley D. C., Thomas I. M., J. Chem. Soc., 1959, 3404.
28. Bradley D. C., Thomas I. M., неопубликованные данные.
29. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Swanick J. D., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1953, 2025.
30. Bradley D. C., Wardlaw W., Whitley A., J. Chem. Soc., 1955, 726.
31. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1955, 721; 1955, 3977.
32. Bradley D. C., Chakravarti B. N., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1956, 2381.
33. Bradley D. C., Chatterjee A. K., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1956, 2260.
34. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1957, 469.
35. Bradley D. C., Multani R. K., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1958, 126.
36. Bradley D. C., Prevedorou C. C. A., Wardlaw W., Can. J. Chem., 39, 1619 (1961).
- 36a. Bradley D. C., Westlake A. H., Nature, 191, 273 (1961).
37. Caughlan C. N., Smith H. S., Katz W., Hodgson W., Crowe R. W., J. Am. Chem. Soc., 73, 5652 (1951).
38. Cullinane N. M., Chard S. J., Price G. F., Millward B. B., Langlois G., J. Appl. Chem., 1, 400 (1951).
39. Dahl L. F., частное сообщение.
40. English W. D., Sommer L. H., J. Am. Chem. Soc., 77, 170 (1955).
41. Hornbaker E. D., Conrad F., J. Org. Chem., 24, 1858 (1959).
- 41a. Martin R. L., Winter G., J. Chem. Soc., 1961, 2947.
416. Martin R. L., Winter G., Nature, 188, 313 (1960); 191, 274 (1961).
42. Mehrotra R. C., J. Indian Chem. Soc., 30, 585 (1953); 31, 85 (1954).
43. Minami S., Ishino T., Technol. Repts. Osaka Univ., 3, 357 (1953).
44. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., ДАН СССР, 117, 249 (1957).
45. Несмеянов А. Н., Брайнина Е. М., Фрейдлина Р. X., ДАН СССР, 85, 571 (1952).
46. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Дубовицкий В. А., ДАН СССР, 128, 964 (1959).
47. Robinson R. A., Peak D. A., J. Phys. Chem., 39, 1125 (1935).
48. Sidgwick N. V., Sutton L. E., J. Chem. Soc., 1930, 1461.
49. Tatlock W. S., Rochow E. G., J. Org. Chem., 17, 1555 (1952).
50. Турова Н. Я., Новоселова А. В., Семененко К. Н., ЖНХ, 4, 453 (1959).
51. Winter G., Australian Dept. Supply, Paint Notes, No 5, 285 (1950).
52. Winter G., J. Oil & Colour Chemists' Assoc., 34, 30 (1951).
53. Wheatley P. J., J. Chem. Soc., 1960, 4270.
54. Wright N., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
55. Young C. W., Servais P. C., Currie C. C., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
56. Zeitler V. A., Brown C. A., J. Am. Chem. Soc., 79, 4616 (1957).

# Координационные полимеры

*Б. Блок*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термин «координационный полимер» используется для описания большого числа различных материалов. В самом широком смысле этот термин может применяться для любого высокомолекулярного продукта, который содержит координационные ковалентные связи. При обсуждении этого вопроса не ставится никаких ограничений понятия «координационный полимер», кроме оговорки, что в координационной ковалентной связи должен принимать участие атом металла. Хотя координационные полимеры в основном рассматриваются как неорганические, следует отметить, что большая часть применяемых по необходимости лигандов является органической, а поэтому многие материалы по своей природе оказываются по существу полуорганическими или в некоторых случаях почти полностью органическими. В связи с установившимся мнением такие системы можно рассматривать как неорганические полимеры.

Легко выделить два типа неорганических полимеров: в первом — координированный атом металла является неотъемлемой частью основной цепи; во втором — атом металла координируется с основной цепью полимера, сегменты которого содержат донорные группы. Большинство известных координационных полимеров относится к первой группе. Большую часть этих полимеров можно рассматривать как «естественные координационные полимеры», поскольку они не были получены по заранее задуманному плану, а полимерная природа их была определена при изучении свойств.

Оба типа полимеров найдены лишь недавно после выполнения целенаправленных синтезов.

Одним из наиболее интересных вопросов в области химии координационных полимеров является наличие относительно большого разнообразия геометрических конфигураций, наблюдающихся для различных координационных чисел. Этот взгляд способствовал развитию неорганических полимеров и, конечно, позволил использовать неизвестные ранее возможности и в области органических полимеров. Такой подход подчеркивается в первой части обзора, которая посвящается естественным координационным полимерам. Затем обсуждаются различные системы, которые изучались с целью синтеза координационных полимеров, содержащих мономерные лиганды, с последующим обзором координационных соединений с полимерными лигандами. Здесь, как и в случае любой классификации, должна быть определенная доля объективности. В некоторых случаях неясно, является ли целью опубликованной работы получение полимера или изучение реакции. Большей частью такие исследования включаются в раздел, посвященный синтезам. Далее, когда очевидно, что более ранняя работа не посвящена полимерам, но за ней следует соответствующая работа, целью которой является изучение полимеров, все материалы помещаются вместе в разделе IV «Синтетические координационные полимеры».

## II. ЕСТЕСТВЕННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### А. Общий обзор

Известно немного неорганических веществ с молекулярными решетками в твердом состоянии. Подавляющее большинство соединений полимерно, хотя и не в том смысле, что они состоят из бесконечных молекулярных рядов того или другого вида. Так, хлорид натрия можно рассматривать как полимер, однако силы, удерживающие атомы вместе, являются по своей природе в основном ненаправленными и ионными (см. в работе [236] стр. 6). Другой крайностью являются вещества, такие, как алмаз, которые также обладают полимерной структурой, но атомы их связаны друг с другом ковалентными направленными связями. Среди координационных полимеров сначала рассматриваются естественные координационные полимеры. Это рассмотрение иногда носит произвольный характер, потому что трудно решить, к первому или второму типу связи относится связь в полимере. Считается необходимым наличие достаточно ковалентного характера связи, обуславливающего их направленность у веществ, рассматриваемых как полимеры.

Наиболее часто применяемым, хотя и не совсем определенным критерием, является сравнение длины связи с суммой ионных радиусов партнеров, составляющих связь. По этой причине использовалось уравнение Полинга для межатомных расстояний отдельных связей (см. в работе [236] стр. 255) для расчета порядков связи наиболее длинных межатомных расстояний в структуре. Возможно, это уравнение не является достаточно строгим. Однако при отсутствии какого-либо другого критерия несомненно лучше использовать эмпирическое соотношение для объяснения природы связи в понятиях длин связи, чем полагаться на интуицию, как это часто делают. Хорошим критерием вместе с уменьшением межатомного расстояния является наличие необычного вида упаковки, не отвечающего нормальному соотношению радиусов. Это безусловно показывает, что имеется направленная связь типично ковалентного характера.

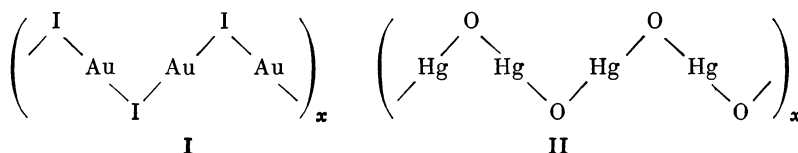
Там, где отсутствуют полные структурные данные, еще более затруднено доказательство того, что координационное соединение полимерно. В очень немногих случаях молекулярный вес определялся способом, обычным для органических полимеров, так как в большинстве случаев нет подходящего растворителя для определения молекулярного веса. Поскольку трудно определить полимерный характер многих неорганических веществ, то имеется заметная тенденция описывать многие нерастворимые и инертные или липкие и смолоподобные продукты как полимеры. В этом случае действовали по принципу: если вещество имеет физические свойства, типичные для органических полимеров, то оно полимерно. Кроме того, для отнесения к полимерной структуре часто основываются на химическом анализе. Если состав вещества такой, что есть недостаток донорных групп вокруг координационного центра, то, как предполагается, для достижения обычной координационной конфигурации должна происходить полимеризация. Все эти приемы не доказывают характер структуры, хотя, взятые вместе, они могут служить признаком полимерной структуры.

Как упоминалось выше, различные координационные числа могут привести к координационным полимерам со сложной геометрической конфигурацией. Вообще говоря, современные знания о полимерах ограничиваются системами, в которых координационное число равно 2, 4 или 6. Вместе с тем ясно, что существуют и другие возможности; так, например, ниже рассматриваются вещества с координационными числами 3, 7 и 9. Естественные координационные полимеры можно разделить на одно-, двух- и трехмерные и затем рассматривать их по координационным числам.

## Б. Одномерные полимеры

### 1. Координационное число 2

Наименее сложный полимер, который можно себе представить, должен быть простой линейной цепью атомов. Такие системы должны существовать для координационных соединений металлов, обладающих координационным числом 2. Геометрия вокруг координационного центра в этом случае предельно проста: две связи, главным образом  $\sigma$ -типа с  $sp$ -гибридизацией, располагаются под углом  $180^\circ$  (см. в работе [312] стр. 48). Иодид золота (I) является одним из простейших веществ, известных как линейные координационные полимеры [308]. Он состоит из зигзагообразной цепи (формула I) с межатомным расстоянием  $2,60 \text{ \AA}$ , углом  $\text{I} - \text{Au} - \text{I}$ , равным  $180^\circ$ ; угол  $\text{Au} - \text{I} - \text{Au}$ , согласно мнению исследователей, должен быть тупым, хотя нет данных о его величине. Межатомное расстояние  $\text{Au} - \text{I}$ , вычисленное для ионного координационного числа 2, составляет  $3,2 \text{ \AA}$ . При этом используют метод исправленного стандартного кристаллического радиуса Полинга (см. в работе [236] стр. 537). Наблюдавшееся на опыте значительно более короткое расстояние является надежным указанием на ковалентную природу этой структуры.

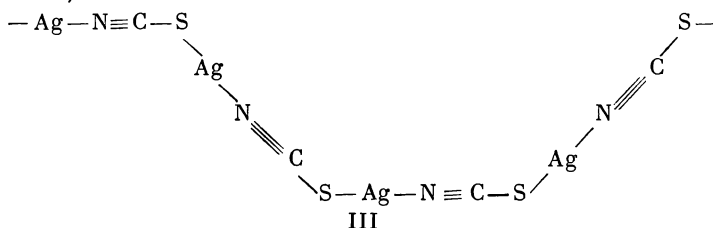


Очень простая цепь найдена также для вещества  $2\text{HgO} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [264]. Кристалл состоит из молекул хлорида ртути (I), ассоциированных с зигзагообразной цепью состава  $\text{HgO}$  (формула II). Наблюдаемое расстояние ртуть—кислород  $2,03 \text{ \AA}$  меньше вычисленного ионного расстояния с координационным числом 2, и оно, таким образом, меньше суммы тетраэдрических ковалентных радиусов ртути и кислорода. Угол  $\text{O} - \text{Hg} - \text{O}$  для каждого атома ртути составляет  $168^\circ$ , что указывает на относительно сильное взаимодействие между молекулами хлорида ртути (I) и цепью.

Геометрически менее сложная цепь найдена в цианиде серебра (I) [31, 313] и в цианиде золота (I) [325], хотя здесь имеются 3 различных атома. Причина этого заключается в том, что ион цианида, действуя в качестве мостика, имеет электроны, доступные для координации только с одного из двух концов иона по прямой линии из-за жесткой тройной связи углерода и азота. Поскольку серебро (I) и золото (I) имеют одинаковое расположение (под углом  $180^\circ$ ) между их двумя координационными положениями, образующиеся цепи представляют собой жесткие стержни в форме  $(-\text{C} \equiv \text{N} - \text{M} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{M} -)_x$ . На основании расстояния металл — металл в этих соединениях  $5,26$  и  $5,09 \text{ \AA}$  для цианида серебра (I) и цианида золота (I) соответственно связь вдоль цепей рассматривалась главным образом как ковалентная по своей природе. Точные расстояния металл — углерод и металл — азот неизвестны из-за трудности определения положения легких атомов в присутствии тяжелых атомов.

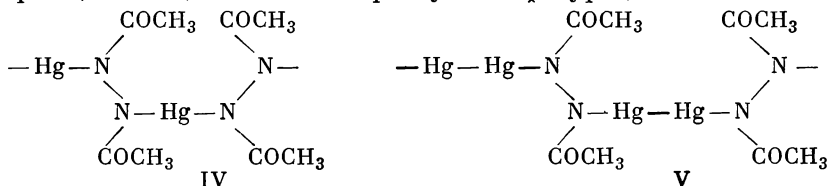
Добавление еще одного атома к этой системе вновь приводит к зигзагообразной цепи. Хотя тиоцианат серебра (I) также составляет линейную цепь атомов [175], стереохимия аниона такова, что пары электронов, способные к координации с любого конца иона, расположены не под углом  $180^\circ$  одна относительно другой. В найденной структуре III угол  $\text{C} - \text{S} - \text{Ag}$

составляет  $103,79^\circ$ :

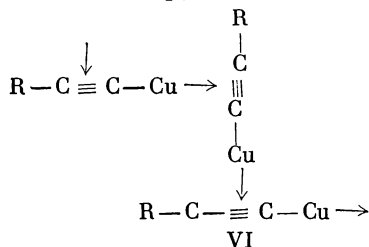


Такая структура следует из электронной структуры аниона тиоцианата  $\text{— S — C}\equiv\text{N}$  и  $\text{S}=\text{C}=\text{N} \text{—}$  или резонансного гибрида, в котором неподеленные пары направлены под углом к оси SCN. Межатомные расстояния соответствуют ковалентной связи. Структура азиды меди (I) [315] представляет зигзагообразную цепь по той же самой причине. Ион азиды также имеет электронную конфигурацию, в которой неподеленные пары электронов направлены под углом к оси NNN.

В рассмотренных системах все имеющиеся в полимере атомы принимают участие в образовании цепи полимера. Имеется также большое число примеров, в которых различные атомы образуют боковые цепи. Когда центр координации имеет линейную структуру с координационным числом 2, то такие боковые цепи проявляются как часть лиганда полимера. Структурные исследования  $\text{HgN}(\text{COCH}_3)\text{N}(\text{COCH}_3)$  [49] и  $\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{N}(\text{COCH}_3)$  [48] показали, что оба соединения имеют сочетания  $\text{— Hg — N — N —}$  или  $\text{— Hg — Hg — N — N —}$  в основной цепи и одну ацетиленовую группу в боковой цепи, связанную с азотом. Экспериментальные данные не дают на этот счет определенного доказательства, но находятся в соответствии с этими полимерами, имеющими зигзагообразную конфигурацию IV и V.

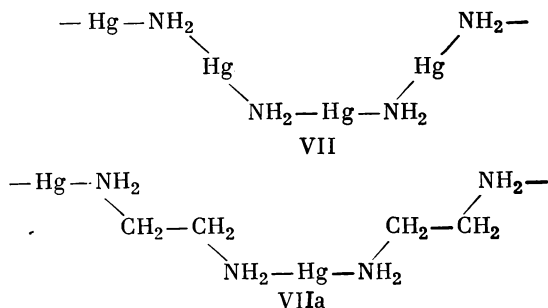


Несколько более сложное расположение связей встречается в нерастворимых этилильных соединениях  $\text{RC}\equiv\text{CCu}$  и  $\text{RC}\equiv\text{CAg}$  [25], так как в них ассоциация мономерных единиц в полимер происходит путем  $d_\pi$ - $p_\pi$ -связей (как в формуле VI). По-видимому, проявляется значительное взаимодействие заполненных  $d$ -орбит металла со свободными орбитами по меньшей мере двух ацетиленовых групп; эти свободные  $\pi$ -орбиты предоставляются в распоряжение металла концевой или боковой частью ацетиленовой группы. Хотя структура этих интересных веществ не доказана, на большую прочность связи в них указывает тот факт, что в общем они не растворяются в таких растворителях, как пиридин и триэтиламин. Сильные доноры, например триэтилфосфин, разрушают их структуру. Предполагали, что может возникнуть дополнительная связь при ориентации полимерных цепей таким образом, что ацетиленовые группы находятся рядом с атомами меди.



Полимерные катионы, образованные элементами с координационным числом 2, очень похожи на только что рассмотренные нейтральные линейные полимеры. Опубликованные примеры этого класса полимеров можно разбить на два типа: несколько соединений, содержащих ртуть (II), и два необычных соединения серебра. Соединения ртути — это соединения типа  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{X}$  [75, 178, 227, 252] и  $\text{Hg}(\text{en})\text{Cl}_2$  [47], состав которых, вероятно, не соответствует найденным структурам. Оба соединения ртути имеют координационное число 2, которое насыщается двумя связями ртуть — азот. Ионы галогенида присутствуют как ионы в решетке наряду с получающимися полимерными катионами, которые имеют линейную зигзагообразную конфигурацию VII и VIIa. Поэтому оказывается, что связь между ртутью и азотом настолько прочнее связи ртуть — галоген, что полимеры образуются, даже если имеется возможность образования мономеров, в том случае, когда все лиганды принимают участие в координации. На основании межатомных расстояний для соединений типа  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{X}$  можно сделать вывод о том, что связь в полимерной цепи ковалентна. Однако следует отметить, что сообщения о расстояниях основаны на приблизительной расшифровке из-за трудности определения места легких атомов в присутствии ртути. Порядок связи ртуть — X, по-видимому, составляет около одной шестой; это довольно низкий порядок, указывающий на слабую связь. Структуру  $\text{Hg}(\text{en})\text{Cl}_2$  подробно не изучали, она основана на рентгенограмме порошка и инфракрасном спектре. Интересно, что этилендиамин в этом соединении действует как связывающая группа, а не хелатный лиганд. Это является прямым следствием стереохимии в случае координационного числа, равного 2, так как для бидентатного лиганда невозможно связать один атом ртути в двух положениях под углом  $180^\circ$ .

Полимеры серебра этого типа представляют собою катионы, найденные в веществах  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  [258, 287] и  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  [204]. Характерной чертой каждой структуры является бесконечная цепь атомов серебра, связанных с системой двойных связей бензола или 1,3,5,7-циклооктатетраена. В действительности атомы серебра располагаются неравномерно между органическими циклами, так что связь в бесконечных цепях слабая. Доказательство связи серебро — кислород недостаточно строгое; расстояния примерно равны сумме ионных радиусов.

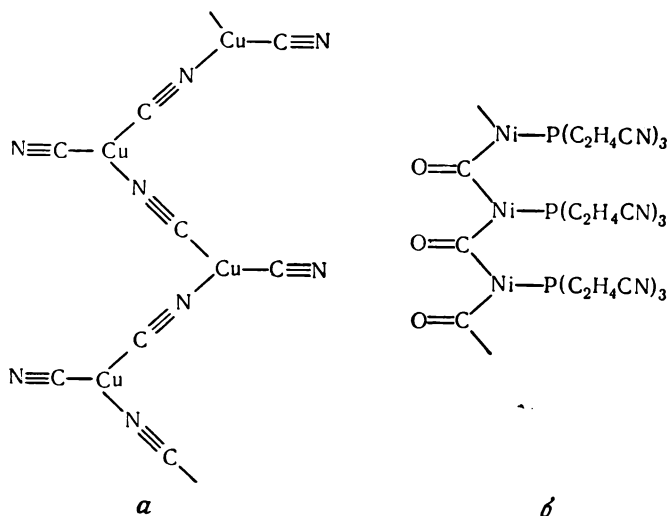


## 2. Координационное число 3

Имеется относительно небольшое число вполне доказанных случаев существования координационных соединений на основе координационного числа 3 [229]. Неожиданно такая структура была найдена для  $\text{KCu}(\text{CN})_2$  [71]. Хотя соответствующие соединения золота и серебра содержат мономерные анионы возле линейно координированных атомов металла, соединение меди содержит полимерную спиральную цепь аниона, в котором медь (I) имеет координационное число 3 (рис. 73, а). В этой цепи имеется мостиковая связь

между двумя атомами меди, образованная цианидными ионами. Кроме того, имеется циан-группа у каждого атома меди. Геометрическое расположение вокруг каждого атома меди почти плоское и, возможно, основано на  $sp^2$ -гибридизации. Ввиду разреженности такой структуры межатомные расстояния почти не имеют значения, поскольку это касается типов связи.

Оказалось также, что подобным образом построено и соединение  $(NCC_2H_4)_3PNiCO$  с карбонильными мостиками между атомами никеля.



Р и с. 73. Одномерные полимеры на основе координационного числа 3.  
 $a - \text{Cu}(\text{CN})_2$ ;  $b - (\text{NCC}_2\text{H}_4)_3\text{PNiCO}$ .

Группы трицианэтилфосфина составляют боковую цепь (рис. 73, б) [207]. Хотя здесь имеется достаточное количество донорных групп для того, чтобы обеспечить никелю (0) его нормальное координационное число 3, инфракрасный спектр показывает, что все нитрильные группы равноценны, а карбонильная группа должна быть мостикового типа. Предполагают, что в этом случае нитрильные группы не координируются.

### 3. Плоская координация с координационным числом 4

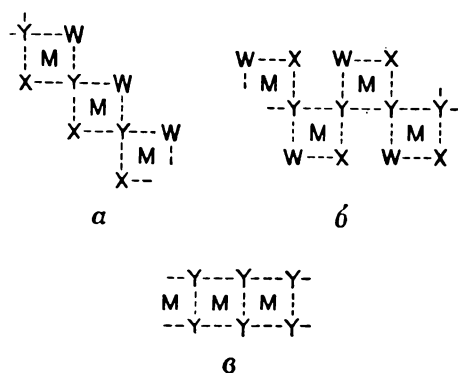
а. *Цепи с двойными мостиками.* Известны некоторые координационные соединения, в которых центральный элемент является четырехкоординационным с расположением координационных групп в вершинах квадрата [26]. В этом случае повторение основных структурных единиц возможно посредством либо простого, либо двойного мостика между центрами (рис. 74).

Найдено относительно небольшое число полимерных систем, в которых все четыре координационных положения, находящиеся в одной плоскости с элементом, входят в остов полимера. Хорошо изученным примером является хлористый палладий (II), который состоит из бесконечных цепей, образованных двойными мостиками атомов хлора между атомами палладия (рис. 74, в,  $M = \text{Pd}$ ,  $Y = \text{Cl}$ ) [309]. Интересно, что упаковка таких цепей имеет сходство с упаковкой длинных цепей углеводородов. Такая же структура получена для хлорида платины (II) [89]. Сходной структурой обладают хлорид [311] и бромид меди (II) [420]. Их основной особенностью является цепь из атомов металла, связанных двойным мостиком из атомов хлора. Однако упаковка таких цепей отличается тем, что в этих цепях имеется два более длинных расстояния медь — галоген. Это обстоятельство можно объяснить как результат завершения искаженных октаэдрических



конфигураций вокруг меди, что приводит к объединению цепей в плоскости. Это различие обусловлено тем, что цепи хлорида палладия (II) упаковываются через атомы палладия, а цепи галогенидов меди (II) — через атомы меди и галогена.

Эти две структуры показывают, как использование длины связи помогает интерпретации структур. В хлориде палладия (II) имеется 4 расстояния палладий — хлор 2,31 Å и 4 расстояния до ближайших атомов хлора 3,85 Å. В хлориде меди (II), кроме 4 ближайших атомов хлора на расстоянии около



Р и с. 74. Общие формулы для одномерных полимеров на основе плоской квадратной конфигурации.

*a* — одинарный мостик в *trans*-положении; *b* — одинарный мостик в *cis*-положении; *c* — двойной мостик.

2,3 Å, имеется только 2 атома хлора на расстоянии 2,95 Å. Ближайшие соседние атомы в хлориде палладия (II) находятся на таком расстоянии, что рассчитанный порядок связи составляет 0,003. Поэтому понятно, почему нет связи между ними и палладием. Поскольку стерические соотношения для хлорида меди (II) иные, то возникает вопрос, насколько сильное взаимодействие осуществляется между медью и ближайшими атомами хлора. Для этого взаимодействия рассчитанный порядок связи 0,08, на основании чего можно сделать вывод о том, что пятые и шестые связи очень слабы. Тем самым подтверждается, что плоская квадратная конфигурация является доминирующим фактором в этой структуре. В бромиде меди (II) порядок связи еще ниже, а именно 0,05, что говорит о еще более слабом взаимодействии.

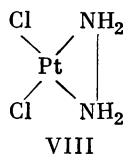
Йенсен предположил, что ряд меркаптидов никеля (II) принадлежит к классу координационных полимеров с системой двойных мостиков, расположенных в плоскости [136]. Магнитные моменты  $Ni(SR)_2$ , где  $R = C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $n-C_4H_9$ , фурфурил или 2-метил-4-хинолин, равны нулю, что говорит о плоской конфигурации  $dsp^2$ ; другие физические свойства продуктов находятся в соответствии с полимерной природой. Это предположение представляется вполне разумным.

Однако существует неверное объяснение природы цианида никеля (II), просочившееся в литературу. Утверждают, ссылаясь на работу Лонга [179], что цианид никеля (II) представляет собой линейный полимер с двойными мостиками через циан-группы типа хлорида палладия (II) [142]. Повторные эксперименты не подтвердили этого, а скорее указали на существование двух видов атомов никеля в цианиде никеля (II). Такой же вывод был получен на основании рентгенографического исследования [131] и магнитного момента [246]. Таким образом, существует единодушное мнение, что структура цианида никеля имеет плоские единицы  $Ni(CN)_4^{2-}$ , связанные друг с другом ионами никеля (II), которые каким-то образом соединены с атомами азота этих еди-

ниц. Эта структура, которая еще не определена, возможно, близка к структуре  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)$ , обсуждающейся ниже.

Утверждают [84], что в твердых  $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеются полимерные анионы состава  $\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ , образованные сульфитными мостиками между атомами палладия (рис. 74, в,  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Y} = \text{SO}_3$ ). Предполагается, что в каждом мостике имеются две различные связи: с одной стороны, связь палладий — сера, с другой стороны, связь палладий — кислород. Последняя связь гораздо слабее первой, поэтому полимерная цепь легко рвется, и образуются мономерные координационные соединения палладия (II).

б. *Цепи с одним мостиком.* Полимерные координационные вещества, построенные соединением плоских единиц только двумя углами, редки. Возможно, что ряд ароматических нитрилов золота (III) относится к полимерам такого вида [145]. Устойчивость  $\text{Cl}_2\text{AuC}_6\text{H}_4\text{CN}$  и подобных соединений с другими ароматическими нитрилами заставила Караша и Бека предположить, что эти вещества полимеризуются через нитрильную группу и атом золота (рис. 74, а,  $\text{M} = \text{Au}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CN}$ ). К сожалению, молекулярные веса не определялись, так что эти соединения могут быть циклическими, а не линейными полимерами. Возможно также, что соединения хлорида и бромиды платины (II) с гидразином с соотношением 1 : 1 относятся к этому типу [107]. Структура гидразина свидетельствует, что вряд ли он может играть роль клешни, как это показано в формуле VIII. Следовательно, он должен быть связывающим агентом для того,



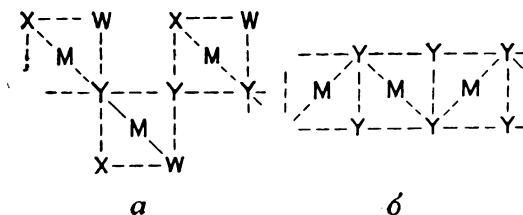
чтобы платина (II) или палладий (II) достигли координационного числа 4 (рис. 74, а,  $\text{M} = \text{Pt}$  или  $\text{Pd}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ,  $\text{Y} = -\text{NH}_2\text{NH}_2-$ ).

Хендра и Пауэлл изучили инфракрасный спектр соединений с соотношением 1 : 1, образованных диоксаном с хлоридом меди (II) и его аналогом *n*-дитианом с хлоридом меди (II), хлоридом платины (II) и хлоридом золота (III) [120а]. Они пришли к заключению, что наиболее вероятной структурой для этих соединений представляется полимерная цепь, в которой диоксан или *n*-дитиан служат связывающими группами между атомами металла (рис. 74, а,  $\text{Y} = \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$  или  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ ). Структуры соединений платины (II) и золота (III) почти определенно являются плоскими, а структура меди (II) имеет по меньшей мере конфигурацию, близкую к плоской.

Уэллс нашел, что в  $\text{CsCuCl}_3$  имеется полимерный анион, образованный с помощью мостика за счет пары соседних углов и ионов хлора [310]. Образовавшаяся таким образом цепь (рис. 74, б,  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ) в кристаллической решетке располагается по спирали. Как в случае с галогенидами меди (II), имеется пара ближайших атомов хлора на относительно близком расстоянии 2,65 Å от атома меди с порядком связи 0,4. Эта связь, хотя и более слабая, чем связь в спиральных цепях, достаточна в этом случае, чтобы поставить серьезную проблему: к плоской или октаэдрической относить конфигурацию соединений меди. В соответствии с обычной трактовкой этого соединения, здесь следует принимать существование плоской координации. Другая классификация рассматривает это соединение как член одномерного класса полимеров, образованных из октаэдрически координированных элементов с тройным мостиком между центральными атомами. См.  $\text{CsPbI}_3$ , раздел II, Б, 5, а.

#### 4. Тетраэдрическая координация с координационным числом 4

а. Цепи с двойным мостиком. Как в случае плоской конфигурации, возможно существование одной или двух мостиковых связей между тетраэдрическими единицами (рис. 75). Однако в этом случае имеется только одна пространственная возможность для образования одномостиковой системы,

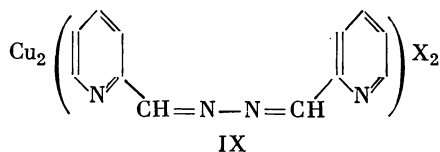


Р и с. 75. Общие формулы для одномерных полимеров, основанных на тетраэдрической координации.

а — одинарный мостик; б — двойной мостик.

потому что у одного угла тетраэдра существует такая же пространственная зависимость, как и у всех трех остальных углов.

Не определены структуры, в которых центральный атом тетраэдра имеет все четыре связи объединенными в один остов нейтрального линейного полимера. Утверждалось, что несколько соединений имеет такую конфигурацию:  $\text{Mo}(\text{OOCR})_2$ , где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$  [17]; IX, где  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$  [291];  $\text{Fe}(\text{OOCCH}_2\text{OH})_2$  [223] и  $\text{Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{S})\text{CH}_2\text{OH})$  [173].



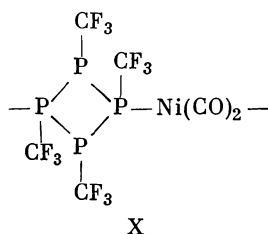
Предполагаемые структуры для второго и четвертого соединений находятся в соответствии с обычными координационными моделями, в то время как первое и третье, в случае доказательства, будут скорее необычными.

Пример такого полимера найден для аниона  $\text{KFeS}_2$  [28]. Атомы железа (III) тетраэдрические и связаны в линейную цепь двойным мостиком из атомов серы, при этом межатомные расстояния короче, чем расстояния, ожидаемые для ионной связи (рис. 75, б,  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Y} = \text{S}$ ). Это соединение обладает интересными свойствами и, возможно, послужит основой практически важных, термически устойчивых полимеров. Само это соединение не представляет практического интереса, так как быстро окисляется и слишком кристаллично, но оно, по-видимому, обладает значительной термической устойчивостью, поскольку его получают при температуре красного каления в инертной атмосфере [183].

Этот тип полимера найден также в катионе  $[\text{Cu}(\text{NCC}_2\text{H}_4\text{CN})_2]\text{NO}_3$  [148]. Обе нитрильные группы сукцинонитрила могут быть донорами в координационных соединениях, однако две неподеленные пары электронов находятся одна по отношению к другой под таким углом, что сукцинонитрил не может быть хелатной группой. В этом соединении молекулы сукцинонитрила действуют как двойные мостиковые группы между тетраэдрическими ионами меди (I), образуя полимерный катион  $\text{Cu}(\text{NCC}_2\text{H}_4\text{CN})_2^+$  со структурой, показанной на рис. 75, б, где  $\text{M} = \text{Cu}$ , а  $\text{Y} = \text{NCC}_2\text{H}_4\text{CN}$ . Наблюдаемые величины связей немного короче, чем сумма тетраэдрического ковалентного радиуса меди и углерода или азота, что указывает на ковалентность связи в этой структуре. Предполагается, что некоторые координационные соеди-

нения гидразина похожи на гидразин, который действует как двойная мостиковая группа между ионами цинка или никеля [280].

б. *Цепи с одним мостиком.* Нет структурных доказательств существования нейтральных полимерных цепей, построенных путем соединения двух углов тетраэдра. Берг и Малер [57] предположили, что продукт, полученный реакцией тетракарбонила никеля с  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  является смесью, содержащей наряду с другими группами цепи состава  $(\text{CF}_3\text{P})_4\text{Ni}(\text{CO})_2$ , в которых сохраняется четырехчленное ядро из атомов фосфора  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  и служит мостиком между единицами  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  (X).



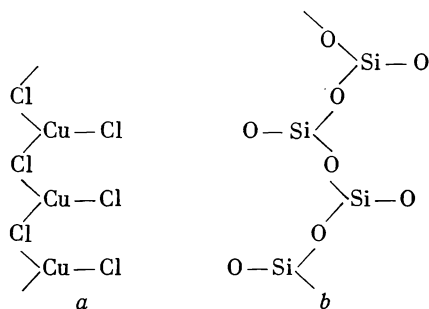
Хотя Прасад и Сривастава утверждают, что в комплексах один к одному хлорида бериллия с арилзамещенными тиомочевинами бериллий координационно насыщен благодаря координационному взаимодействию с одним из ионов хлора [242], эти соединения, вероятно, являются полимерами с мостиком из атомов хлора между атомами бериллия (рис. 75, а,  $\text{M} = \text{Be}$ ,  $\text{W} = \text{ArNHCSNH}_2$  или  $(\text{ArNH})_2\text{CS}$ , а  $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ). Здесь мы имеем такой же вид структуры, какой доказан для  $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  [213, 284]. Некоторый успех был достигнут в изучении этого соединения благодаря тому, что оно полностью неорганическое и обладает некоторыми свойствами, наводящими на мысль о полимерной структуре, в частности, волокнистым характером [284] и каучукоподобной релаксацией при комнатной температуре вместе с низкой растяжимостью [296]. Использование этого соединения в качестве полимера маловероятно, так как у него очень низкая температура размягчения и высокая чувствительность к воде. Поэтому весьма возможно, что этот материал имеет скорее стеклообразную структуру, чем полимерную. Однако такая особенность определяется, по-видимому, типом связи.

Диоксан также, вероятно, играет роль связывающей группы тетраэдрических центральных атомов. Предполагается, что его аддукт один к одному с хлоридом бериллия является линейным полимером [296а]. Инфракрасные спектры его аддуктов с хлоридами ртути (II) и кадмия (II) показывают, что они также являются линейными полимерами. Подобные полимеры, по-видимому, образуются аналогичными связывающими группами *n*-дитиана и пиперазина [120а]. Довольно неожиданно инфракрасный спектр  $\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  с  $\text{M} = \text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Zn}$  также показывает, что для этого соединения наиболее вероятна структура полимерной цепи вместо ожидаемой хелатной конфигурации [225а]. Желательно, чтобы для подтверждения такой необычной роли этилендиамина было проведено подробное изучение структуры.

Сообщалось об интересном ряде органических соединений алюминия состава  $\text{R}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ , где *n* имеет значение 3, 4 и 5, а Y — донорная группа  $\text{OC}_2\text{H}_5$  или  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [323]. При *n* = 3 или 4 донорная группа координируется только с одним и тем же атомом алюминия, т. е. образуется хелатная структура. Однако, когда *n* = 5, происходит координация с соседним атомом алюминия (межмолекулярное образование комплекса), и в результате этого — полимеризация (рис. 75, а,  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{R}$ ,  $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  или  $-(\text{CH}_2)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Структура этого продукта не совсем ясна, но она является примером того, как стерические различия могут внести глубокое изменение в структуру. В этом случае пяти- и шестичленные хелатные кольца

более устойчивы, чем полимер, но полимерная структура более устойчива, чем семичленный цикл.

Бринк с сотрудниками показали, что имеются цепи из тетраэдрических атомов меди (I) и серебра (I), связанных простыми галогенными мостиками, в ряде соединений общего состава  $M'_2MX_3$ , где  $M'$  соответствует таким катионам, как  $K^+$  или  $NH_4^+$ ,  $M = Cu$  или  $Ag$ , а  $X = Cl, Br$  или  $I$  [40—42]. В дополнение к двум связям с мостиковыми ионами галогенида имеются также две связи с неподеленными парами электронов галогенидных ионов с каждым атомом  $M$  в этих полимерных анионах. В результате этого возникает зигзагообразная цепь с тетраэдрическими атомами  $M$ , лежащими один над другим и обладающими атомами галогена совместно с каждым из соседних атомов металла (рис. 75, а). Эта структура отличается от цепи  $SiO_3^{2-}$  в пироксене, хотя можно было бы ожидать, что их структуры одинаковы. В цепи пироксена (работа [312], стр. 578) структура более открытая, так как атомы кремния не вытянуты в одну линию, как атомы металла в структурах  $M'_2MX_3$  (рис. 76). Почти



Р и с. 76. Две тетраэдрические цепи, связанные по-разному простым мостиком. а —  $CuCl_2$ ; б —  $SiO_3^{2-}$ . Связь одного атома с другим центральным атомом не показана. Имеются атомы Cl или O, связанные с другим атомом Cu или Si в направлении, перпендикулярном плоскости схемы.

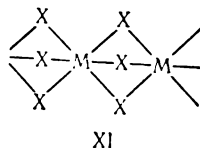
все межмолекулярные расстояния точно равны сумме тетраэдрического ковалентного радиуса, что говорит о ковалентности связи в этих структурах.

По некоторым причинам  $Cu[SC(NH_2)_2]_3Cl$  считали типичным мономером с координационным числом 3, потому что была доказана ионность хлора [155]. Однако эта конфигурация не подтвердилась, так как подробное определение структуры показало, что это соединение состоит из полимерных катионов, связанных с ионами хлора [151]. Один из трех атомов серы тиомочевины образует мостик между ближайшими тетраэдрическими атомами меди (I), в то время как другие два координируются обычным образом (рис. 75, а,  $W = X = Y = SC(NH_2)_2$ ). В результате этого образуются спиральный полимерный катион и стехиометрическое количество ионов хлора, связанных с ним. Приведенный пример показывает общую тенденцию координационных требований центрального атома; эта тенденция наводит на мысль о том, что соединения, в которых имеются необычные координационные числа, по-видимому, следует тщательно изучать для доказательства полимеризации с помощью лигандов с неподеленными парами электронов. В этом частном случае удивляет то, что наблюдается полимеризация с участием серы, хотя имеются некоординированные ионы хлора и группы  $NH_2$ . Медь (I), очевидно, отдает предпочтение сере. Расстояния связей медь — сера для лигандов, не участвующих в мостиковой связи, меньше суммы ковалентных тетраэдрических радиусов, а для лигандов мостиковой связи немного меньше и немного больше. В пределах полимерного катиона связь, без сомнения, ковалентна.

### 5. Координационное число 6

а. Цепи, связанные тройными мостиками. Как и в случае тетраэдрических элементов, имеется мало структурных доказательств существования линейных полимеров на основе октаэдрических координационных центров

с включением всех связей в остов полимера. В то время как плоские или тет-



раэдрические полимеры с мостиковыми связями используют углы между центрами, октаэдрические модели требуют участия граней. Предварительные рентгенографические данные об иодиде и бромиде молибдена (III) показывают, что оба вещества принадлежат к этому типу, т. е. к типу линейных полимеров (XI), образованных объединением граней октаэдра  $\text{MX}_6$  [174]. Магнитная восприимчивость этих соединений показывает, что, вероятно, вдоль цепи имеется некоторое взаимодействие атомов металла. Эти соединения обладают несколько необычными свойствами, которые связаны с полимерной природой. Они встречаются в виде черных растягивающихся волокнистых легких кристаллов, не растворимых в полярных и неполярных растворителях и устойчивых на воздухе. Натта с сотрудниками сообщили, что  $\beta$ -модификация  $\text{TiCl}_3$  представляет собою линейный полимер со структурой XI [224a].

Предполагалось, что некоторые другие соединения основаны на октаэдрической модели с объединенными гранями. Большинство из этих соединений получено Шмиц-дю-Моном и его студентами. Изучая аналогию между гидроокисями и амидами, они получили многие соединения кобальта и хрома и предположили, что некоторые из них, такие, как  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  [277],  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  [278],  $\text{Ti}(\text{NH}_2)_3$  [276],  $\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$  [271] и  $\text{Cr}(\text{NH}_2)(\text{OR})_2$  [269, 274] являются полимерами, в которых три аниона могут служить мостиком между двумя атомами металла таким образом, что образуется линейный полимер. Они также считали, что  $\text{TiO}(\text{NH}_2)_2$  [270] и  $\text{Co}(\text{PH}_2)_3$  [279] построены одинаково. Конечно, вполне возможно, что все три аниона не объединяются с одними и теми же двумя атомами металла и что имеется совсем другая полимерная структура. Желательно подробно изучить по меньшей мере одну из этих структур, чтобы узнать, двух- или трехмерная полимеризация происходит быстрее образования описанного одномерного полимера, особенно учитывая редкость этого типа полимера. Бандиопадхайя предложил такую же структуру для  $\text{Ni}_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , в котором все шесть координированных групп являются мостиковыми единицами [16]. Это предложение также следует рассматривать с оговоркой, особенно из-за необычного использования этилендиамина в качестве мостиковой группы вместо бидентатного лиганда.

Имеется структурное доказательство того, что существует анион такого типа. Мёллер, изучая комплексы  $\text{CsPbX}_3$ , нашел, что иодид состоит из многоядерных комплексных ионов, связанных с 6 атомами иода, расположенными октаэдрически вокруг каждого атома свинца [212]. Эта конфигурация является результатом объединения граней соседних по цепи октаэдров. Шмиц-дю-Мон и Крон считали, что  $\text{Co}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NHK})_3$  имеет в какой-то степени такую же структуру [272]. Конечно, 6 групп вокруг 1 атома кобальта в этом случае все различные, так как есть 3 амидных и 3 имидных иона. Эта структура объясняется так же, как и другие структуры, предложенные Шмиц-дю-Моном.

б. *Цепи с двойным мостиком.* Линейные полимеры, построенные из центральных атомов октаэдрической конфигурации, могут включать от 2 до 5 связей в цепи и еще иметь по меньшей мере 1 связь со свободной группой. Просто повторяющаяся единица возможна только в тех случаях, когда в цепь включаются 2 или 4 связи. Действительно, для этого класса полимеров в основном встречаются эти 2 типа связи.

Иодид ниобия (IV) является простейшим веществом, для которого доказана полимерная структура из октаэдров, связанных двумя мостиками [73]. Два иона иода образуют двойные мостики между атомами ниобия, образуя линейный остов. Кроме того, имеется 2 свободных атома иода, связанных с каждым атомом ниобия (рис. 77,  $M = Nb$ ,  $W = X = Y = I$ ). Диамагнитный характер этого вещества, если считать, что у ниобия (IV) должен быть один неспаренный электрон, объясняется объединением атомов ниобия в пары, возможно, с взаимодействием металл — металл. Имеются предварительные указания, что иодид тантала (IV) имеет такую же структуру.

Указывалось, что, возможно,  $Cd(NH_3)_2Cl_2$  был первым соединением, имеющим структуру полимерной цепи на основе двойного мостика между октаэдрами (рис. 77,  $M = Cd$ ,  $W = X = NH_3$ ,  $Y = Cl$ ) [185]. В этом соединении и в соответствующем бромиде расстояние кадмий — галоген приблизительно такое же, как в простых галогенидах, которые обсуждаются ниже.



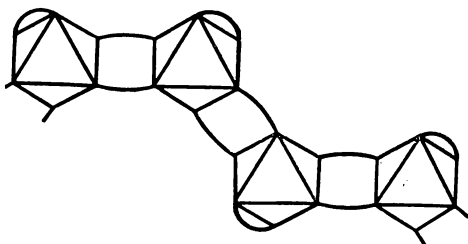
Р и с. 77. Общая формула для одномерного полимера на основе октаэдрической координации с двойным мостиком в *транс*-положении.

Вероятно, связи имеют в основном ковалентный характер. Некоторые гидратированные галогениды проявляют пространственные взаимосвязи этой модели, хотя возникает сомнение в ковалентной природе связи в них. К таким соединениям относятся  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  [299],  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  [301],  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  [300] и  $CuF_2 \cdot 2H_2O$  [102]. В каждом соединении связь осуществляется через двойные мостики ионов галогенов (рис. 77,  $M = Ni$ ,  $Mn$  или  $Cu$ ,  $W = X = H_2O$ ,  $Y = Cl$  или  $F$ ). Наибольшее сомнение вызывает последнее соединение, в котором связь медь — фтор встречается в двух *транс*-парах с межатомными расстояниями 1,89 и 2,47 Å. По-видимому, имеется заметная разница в силе взаимодействия в этих двух случаях, и, может быть, эту структуру следует интерпретировать как мономерные планарные единицы, а не как полимер. Если к этому случаю применить уравнение Полинга о порядке связи, то более длинные связи имеют порядок 0,1, когда порядок коротких связей принят равным 1. В остальных случаях, однако, все связи металл — галоген имеют одну и ту же длину, и природа связи одинакова для всех соединений.

Меллор и Кориэлл [206] использовали этот тип полимеризации для объяснения двух форм  $Co(C_5H_5N)_2Cl_2$ , которые считались *цис*- и *транс*-изомерами плоской конфигурации. Их магнитные свойства оказались несовместимыми с плоской конфигурацией, а поэтому эти авторы предположили, что синяя форма представляет собой тетраэдрически координированный мономер, а фиолетовая — октаэдрически координированный полимер с двойным хлорным мостиком между атомами кобальта (рис. 77,  $M = Co$ ,  $W = X =$  пиридин,  $Y = Cl$ ). Меллор и Кориэлл [82, 95] показали, что последующие структурные определения следует согласовывать с их предположениями. Интересно отметить, что полимерная форма, более устойчивая при комнатной температуре, при нагревании превращается в тетраэдрическую форму. При охлаждении тетраэдрический мономер медленно возвращается в полимерную форму. Даниц определил структуру соответствующего соединения меди [82] и нашел, что она построена из квадратных плоских единиц, объединенных в цепь слабыми связями медь — хлор (рис. 77,  $M = Cu$ ,  $W = X =$  пиридин,  $Y = Cl$ ). Межатомные расстояния в этом случае составляют 2,28 Å в пределах пло-

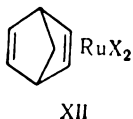
ской единицы и 3,05 Å между единицами с порядком связи для более длинной 0,05. Однако структура соединения меди фактически идентична со структурой соединения кобальта, если эти структуры рассматривать вдоль осей *c*, несмотря на очень слабую ассоциацию между единицами.

Образование нейтральных полимерных цепей двойными хлорными мостиками между октаэдрически координированными атомами металлов способом, описанным выше, является обычным. Нарделли, Кавалка с сотрудниками<sup>1</sup> нашли эту структуру для ряда комплексов хлорида кадмия,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{A}$  (рис. 77,  $\text{M} = \text{Cd}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{A}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ), где A — ацетамид [59], тиацетамид [215], мочевины [220] или биурет [61]. Во всех случаях расстояния кадмий — хлор показывают ковалентную природу связи. Эти авторы нашли также, что тиоцианат играет такую же роль в  $\text{Cd}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCS})_2(\text{SCN})_2$  [60]. Хотя аналогичное соединение никеля  $\text{Ni}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{SCN})_2$  [219] также полимерно, оно полимеризуется другим



Р и с. 78. Общая формула одномерного полимера на основе октаэдрической координации с двойным мостиком в *цис*-положении.

способом. Двойной мостик в этом случае образуют атомы серы тиомочевины, как в  $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ .



Предполагалось также, что двойные мостики октаэдров, образующие полимерные цепи, объясняют поведение при растворении  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$  [135] (XII), где  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$  [1] и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtCl}_2$  [3]. Бидентатные лиганды

в последних двух соединениях должны укреплять *цис*-модель полимера и приводить к неустойчивой конфигурации (рис. 78). Эйбел с сотрудниками предполагает, что и  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$  имеет такую же *цис*-структуру. При изучении комплексов 2-пиридинальдоксима [165] Краузе и Буш предположили, что парамагнитные производные никеля (II) являются полимерными с мостиками из групп 2-пиридинальдоксима или 2-пиридинальдоксимата. Формально предполагаемые структуры можно рассматривать принадлежащими к тому же классу, как и упомянутые выше полимеры, потому что в них имеются двойные мостики между атомами никеля, а разница обусловлена только природой мостиковых групп.

Кроме нейтральных линейных полимеров имеются также полимерные анионы, образованные объединением углов октаэдров; полимерные катионы этого типа неизвестны. Структура, найденная для  $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [186], может интерпретироваться как состоящая из октаэдрических единиц  $\text{HgCl}_6$ , соединенных углами с образованием бесконечной цепи (рис. 77,  $\text{M} = \text{Hg}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ). Однако это соединение является другим примером, где межатомные расстояния имеют величины, указывающие на то, что эта структура не может быть истинно полимерной. Два не принимаю-



щих участия в образовании мостика атома хлора от атома ртути на 2,4 Å, а мостиковые пары находятся на расстоянии 2,8 и 3,15 Å. Порядки последних двух связей равны 0,2 и 0,04 соответственно.

На эту структуру похожа структура  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ . Хотя предварительное сообщение показало, что в этом соединении олово имеет плоскую конфигурацию [70], детальное структурное исследование Брассера и де Рассен-фосса [36] показало, что соединение содержит анионы  $SnCl_4^{2-}$ , полимеризованные через двойной хлорный мостик, что определяет октаэдрическую конфигурацию для олова. Сообщалось, что межатомные расстояния для мостикового хлора равны 2,95 Å, а для не связанного в мостик атома хлора—3,15 Å,



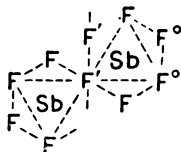
Р и с. 79. Общая формула одномерного полимера на основе октаэдрической координации с одинарным мостиком в *транс*-положении.

т. е. близки к ожидаемым. Однако радиус олова (II) не указан в обычных справочниках, поэтому нет никаких данных для оценки природы этих связей. В свете такой необычной структуры они нашли в  $SnCl_4 \cdot 2H_2O$  координационное число 3 для олова (II) в пирамидальной молекуле с расстоянием олово — хлор 2,59 Å [110]. Грденич и Каменар повторили определение структуры  $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  [110a] и сделали вывод, что оно в целом не полимерно. Взамен этого они предложили рассматривать это соединение как  $KCl \cdot KSnCl_3 \cdot H_2O$ , в котором имеются дискретные анионы  $SnCl_3^-$  пирамидальной координации с координационным числом 3 для олова (II). Расстояния олово — хлор в нем (2,54 и 2,63 Å) значительно короче, чем расстояния, сообщенные ранее. Поэтому некоторое сомнение вызывает то обстоятельство, что это соединение рассматривалось как пример линейного полимерного аниона, образованного с помощью двойного мостика из октаэдрического центрального элемента.

**в. Цепи, образованные простым мостиком.** Второй главный класс линейных полимеров, включающих октаэдрически координированные элементы, составляют полимеры, в которых цепь образуется 2 углами октаэдра. При этом остаются 4 свободных лиганда, связанных с центральным атомом (рис. 79). По-видимому, имеется несколько примеров такой структуры, содержащей нейтральные цепи, но они относительно мало полностью изучены структурным методом. Интересным соединением этого типа является соединение состава  $Pt(NH_3)_2Br_3$  [53]. В этой структуре имеются формально чередующиеся атомы платины (II) и платины (IV) с плоской *транс*-конфигурацией 2 молекул аммиака и 2 атомов брома вокруг атома платины (II) и октаэдрической *транс*-конфигурацией 2 молекул аммиака и 4 атомов брома вокруг атома платины (IV). Два атома брома в октаэдре ориентируются так, что они лежат выше и ниже атомов платины (II), образуя цепь (рис. 79,  $M = Pt$ ,  $W = V = NH_3$ ,  $U = X = Y = Br$ ). Расстояние платина (II) — бром в цепи (3,10 Å) относительно велико по сравнению с другим расстоянием платина (II) — бром (2,62 Å) и расстоянием платина (IV) — бром (2,45 Å). Если предполагается, что расстояние 2,62 Å соответствует ковалентной связи платина (II) — бром, то порядок более длинной связи составляет одну шестую. Следует еще раз проверить природу связи в цепи. Хотя подробные структурные анализы не проводились, предположение о том, что  $Pd(NH_3)_2Cl_3$  [67],  $Pd(NH_3)_2Cl_2 \cdot Pt(NH_3)_2Cl_4$  [67] и  $Pt(NH_2C_2H_4NH_2)X_3$ , где  $X = Cl, Br$  или  $I$  [305], имеют такую же структуру, вполне допустимо. Действительно, Райан и Рандл нашли, что структура  $Pt(NH_2C_2H_4NH_2)Br_3$

относится к структуре такого типа, содержащей цепь чередующихся атомов платины (II) и платины (IV) [259a].

Изучение методом ядерного магнитного резонанса пентафторида мышьяка показало, что он имеет три неравноценных направления атомов фтора в отношении 1 : 2 : 2 [124]. Этот факт объяснили предположением, что жидкий пентафторид мышьяка представляет собою смесь длинных цепей октаэдрических групп пентафторида мышьяка, соединенных двумя атомами фтора с соседними октаэдрами. Три направления атомов фтора представляют собою один мостиковый фтор, два свободных атома фтора в *цис*-положении один к другому и два свободных атома фтора в *транс*-положении



Р и с. 80. Структура  $\text{SbF}_5$ .

У октаэдра справа показаны три различных вида атомов фтора: мостиковый ( $\text{F}'$ ), «свободный» в *цис*-положении ( $\text{F}^\circ$ ) и «свободный» в *транс*-положении ( $\text{F}$ ).

друг к другу (рис. 80). Предполагают, что природа связи и в этом соединении преимущественно ионная с частично ковалентным характером.

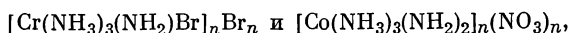
Порай-Кошиц определил структуру  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_2$  [239] и нашел, что она представляет собою нейтральную полимерную цепь, в которой между атомами никеля имеются мостиковые связи через ионы тиоцианата. Кроме того, 3 молекулы аммиака и 1 ион изоцианата координируются с атомом никеля, завершая октаэдр (рис. 79,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Y} = \text{NCS}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{U} = \text{NH}_3$ ,  $\text{V} = \text{NCS}$ ). Межатомные расстояния соответствуют ковалентной природе связи.

Получен также ряд соединений, которые, как предполагают, относятся к этому типу. Эти соединения включают: а) некоторые соединения 1 : 1, образованные различными тетрафторидами и координирующими группами, такими, как третичные амины и нитрилы, например  $\text{TiF}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [214] и  $\text{UF}_4 \cdot \text{NH}_3$  [62]; б) полисульфидные соединения кобальта и диметилглиоксимовые комплексы родия [189, 191]; в) триамминные комплексы кобальта (II)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{X}_2$  и  $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{X}_2$  [10]; г)  $\text{Ni}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$  [321] и д)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  [273]. В некоторых случаях растворимость соединений низка, а поэтому определения молекулярного веса невозможны; в других случаях просто предполагают, что соединение должно быть полимерным в соответствии с нормальной координационной моделью.

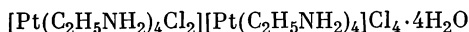
Доказанные линейные полимерные анионы, связанные через углы, все являются фторидами, для которых не совсем ясен вопрос о природе связи. Например, в  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  структура аниона  $\text{MnF}_5^{2-}$  представляет собою *транс*-мостиковую цепь (рис. 79,  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{U} = \text{V} = \text{Y} = \text{F}$ ) [282]. Расстояния марганец — фтор равны 1,84 и 1,85 Å для атомов фтора, не связанных в мостик, но 2,12 Å для мостиковых атомов фтора. Поэтому, по-видимому, природа связи вдоль цепи существенно отличается от связи между марганцем и свободными атомами фтора. Очень похожая структура наблюдалась для  $\text{Ti}_2\text{AlF}_5$ , в которой расстояние алюминий — фтор почти равно сумме ионных радиусов [51].

Колдиц с сотрудниками, исследуя некоторые фторсодержащие соединения элементов V группы, получили  $\text{MSbOF}_4$  с  $\text{M} = \text{Na}$  или  $\text{K}$  [157] и  $\text{KAsOF}_4$  [156]. Авторы предполагают, что эти соединения содержат полимерные анионы, изображенные на рис. 79, где  $\text{M} = \text{Sb}$  или  $\text{As}$ ,  $\text{Y} = \text{O}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{U} = \text{V} = \text{F}$ , но они не смогли определить молекулярные веса, так как им не удалось подобрать подходящий растворитель.

Изучая амиды металлов, Шмиц-дю-Мон со студентами [267, 275] изолировали ряд соединений, которые по их предположениям содержат полимерные катионы такого типа. Эти катионы включают



в которых, как предполагают, имеются мостики  $\text{NH}_2$  между центральными атомами. Недавно проведенное рентгенографическое изучение красной соли Уолфрома [70a]



показало, что она содержит цепи чередующихся атомов платины (II) и платины (IV), связанных мостиком из ионов хлора (рис. 79,  $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{W} = \text{X} = \text{U} = \text{V} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ). Исследователи сообщают также, что не наблюдается значительного нарушения порядка из-за случайных нарушений в упаковке. Таким образом, найден полимерный катион, подобный нейтральной полимерной цепи в  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3$ .

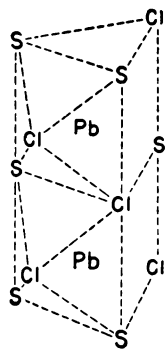


Рис. 81. Структура  $\text{PbCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}$  — пример одномерного полимера на основе координационного числа семь с тройным мостиком.

## 6. Координационное число 7

Подробное изучение аддуктов 2 : 1 тиомочевины и хлорида свинца (II) [216] показало, что в этом аддукте нет двойной мостиковой структуры с атомами хлора, как предполагалось прежде [217]. Вместо этого каждый атом свинца окружен 7 группами: 1 свободным атомом хлора, 2 мостиковыми атомами хлора и 4 мостиковыми атомами серы (рис. 81). Структура в своей основе имеет тригональные призмы, соединенные основаниями, в результате чего образуется цепь с атомами хлора вблизи центра одной боковой грани каждой призмы. Конечно, нет данных по сравнению длин связи для координационного числа 7, но для такой конфигурации связь должна быть преимущественно ковалентной.

## 7. Соединения, содержащие центральные атомы с различными координационными числами

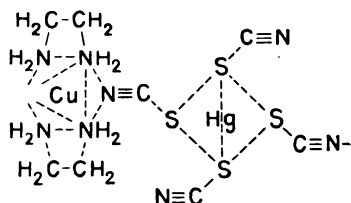
а. Структура с простой цепью. Несколько координационных соединений, не попадающих в описанные выше категории, имеют одномерные полимерные структуры. В одном из этих соединений,



цепь полимера состоит из чередующихся атомов меди и ртути, связанных друг с другом тиоцианатными группами [281]. Четыре атома серы связаны с каждым атомом ртути в тетраэдр с длинами связей, соответствующими ковалентным связям. Связи вокруг меди вновь являются типичными 4 прочными связями и 2 слабыми, нарушающими октаэдрическое расположение, что так обычно для меди (рис. 82). В этом случае две слабые связи относятся к тиоцианатным группам, связанным с атомами ртути. Порядок этих связей составляет около одной седьмой, что указывает на малую прочность цепи. Поэтому эту структуру следовало бы рассматривать как результат объединения плоских и тетраэдрических ионов, а не как полимерную.

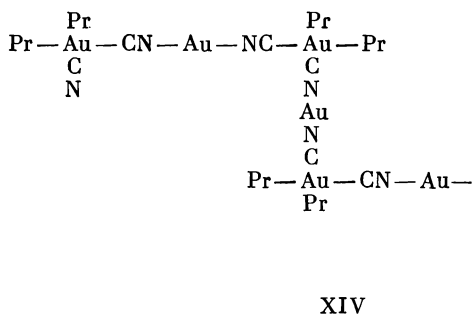
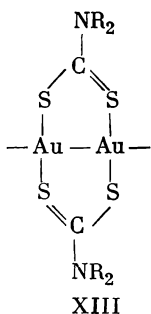
Для  $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{Au}$  приводится необычная структура. Это соединение растворяется в неполярных растворителях и дает при этом растворы, содержащие димер. Рентгеноструктурное исследование, однако, как сообщалось, показало, что в твердом состоянии это соединение (XIII) является высокополи-

мером с цепями из атомов золота [122]. Сообщают, что в этих цепях расстояние золото — золото близко к этому расстоянию в металлическом золоте.



Р и с. 82. Структура  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

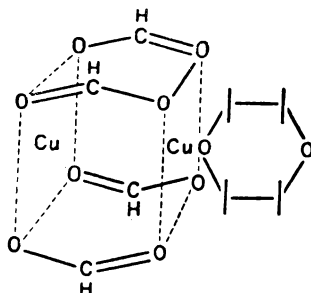
Силы, объединяющие димеры, безусловно, не могут быть очень значительными, потому что растворители с легкостью разрывают структуры твердого вещества до димера.



Предполагалось также, что встречаются другие виды линейных полимеров. Гибсон [103], основываясь на нерастворимости  $\text{PrAuCN}$ , сделал вывод, что это соединение, полученное термическим разложением  $\text{Pr}_2\text{AuCN}$ , состоит из зигзагообразной цепи чередующихся атомов золота (III) и золота (I), связанных цианидными группами (XIV). Диамагнитная природа  $\text{Re}_2\text{Cl}_4$  (бипиридил) и  $\text{Re}_2\text{Cl}_4$  (*o*-phen) вместе с физическими свойствами этих соединений привели Колтона с сотрудниками [69] к предположению о полимерной структуре из соединенных атомов рения в двух состояниях окисления; в основе такой структуры находятся тетраэдрический рений (III) и октаэдрический рений (I). Чтобы обеспечить такое положение, каждый атом хлора должен быть распределен между атомами рения, потому что имеются только 4 атома хлора, которые занимают 8 положений, освободившихся после замещения 2 положений бидентатным лигандом. Структура, изображенная в статье, не объясняет этого и подразумевает наличие нескольких несвязанных атомов хлора. Если бы это соединение было полимерным, то казалось бы вероятной простая цепь чередующихся атомов рения (I) и рения (III) с двойными хлорными мостиками между ними, хотя возможна структура, подобная предложенной, когда все атомы хлора являются мостиковыми и имеется значительное разветвление.

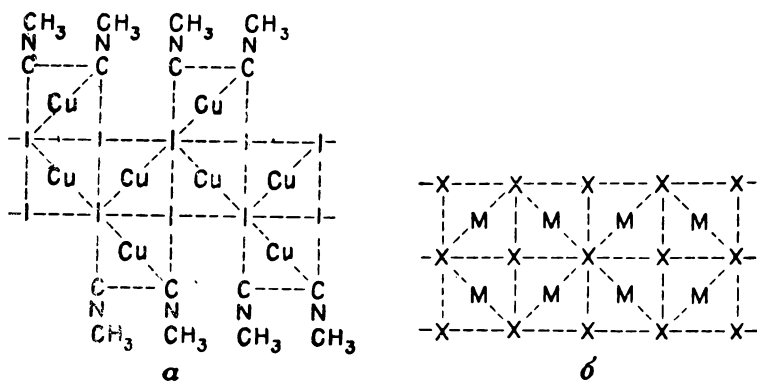
Данные по магнитной и термической устойчивости для аддукта диоксана и формиата меди (II) заставили Мартина и Уотермана [194] предположить для него необычную цепную структуру. Два атома меди приходятся на 1 молекулу диоксана таким образом, что простой мостик между атомами меди через диоксан не приводит к полимеру. Предполагаемая цепь (рис. 83) имеет единицы, содержащие 2 атома меди, связанных между собой связью медь — медь и 4 формиатными ионами таким образом, что вокруг каждого атома меди имеется 4 атома кислорода, расположенных в плоскости квадрата, и молекулу диоксана, которая связывает эти единицы между собой.

б. Структуры, содержащие двойные цепи. Для некоторых линейных полимерных координационных соединений найдены более сложные структуры. Вместо простой цепи эти полимеры имеют спаренную цепь или основу типа лестницы. Такая структура наблюдалась для центральных атомов с координационными числами 4 (тетраэдр), 6 и 7. В соединении



Р и с. 83. Предполагаемая структура для  $\text{Cu}(\text{OOCH})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

$\text{CuI} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  имеются два вида тетраэдрических атомов меди, которые координируют 4 иона иода, а ионы иода координируются с 2 молекулами метилизонитрила [96]. Все ионы иода связаны с 3 атомами меди, а молекулы метилизонитрила являются не связанными мостиком лигандами. Получающийся полимер изображен на рис. 84, а. Эта структура, как показано,



Р и с. 84. Сдвоенная цепь полимеров на основе тетраэдрической координации.

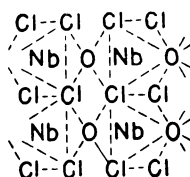
а —  $\text{CuI} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ; б —  $\text{M}_2\text{X}_3^{2-}$ , где  $\text{M} = \text{Cu}$  или  $\text{Ag}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{I}$ .

построена из пар тетраэдров в чередующейся модели. Расстояние медь — иод для атомов меди, связанных с изонитрилом, соответствует порядку связи две трети, если принять, что расстояния в тетраэдре  $\text{CuI}_4$  соответствуют связи медь — иод в рассматриваемом соединении.

Двойные цепи, найденные в полимерных анионах  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  и  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  [43], построены из пар тетраэдров, связанных вершинами. В этих структурах пары связаны между собою так, что оба тетраэдра соединены вершинами как вдоль цепи, так и один с другим. Поэтому расположенная в шахматном порядке модель структуры  $\text{CuI} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  не существует в таких полимерах (рис. 84, б). Все связи в основном такие же, как в иодиде, но четырежды связанные атомы хлора имеют порядок связи одну четвертую по сравнению с дважды связанными атомами хлора в хлориде.

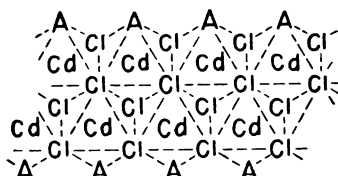
Двойные цепи октаэдрически координированных элементов встречаются в  $\text{NbOCl}_3$  [263],  $\text{CdCl}_2(\text{CH}_3\text{NHCONH}_2)$  [221] и в  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  [35, 187]. Связь

между цепями в  $\text{NbOCl}_3$  осуществляется через двойной хлорный мостик между атомами ниобия так, что возникает полимер типа лестницы (рис. 85). Порядок связи мостикового атома хлора с атомом ниобия составляет одну



Р и с. 85. Сдвоенная цепь полимера на основе октаэдрической координации для  $\text{NbOCl}_3$

треть. У других двух структур тесная связь между двумя цепями осуществляется через 3 координационных положения каждого октаэдра, связанного с октаэдром параллельной цепи (рис. 86,  $A = \text{OC}(\text{NHCH}_3)\text{NH}_2$  или  $\text{Cl}$ ). В этих двух структурах все расстояния кадмий — хлор приблизительно одинаковы, что говорит об одной и той же природе связи во всех направлениях. Структуру из двойной цепи, показанную на рис. 86, наблюдали



Р и с. 86. Сдвоенная цепь полимера на основе октаэдрической координации для  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{OC}(\text{NHCH}_3)\text{NH}_2$  и  $\text{CdCl}_2$ .

также в случае  $\text{NaHgCl}_3$  [307] и  $\text{KCuCl}$  [83]. В свою очередь структура соединения меди (II) допускает несколько интерпретаций. Длина связи между каждым атомом меди и атомами хлора, находящимися выше и ниже плоскости, в которой лежат два атома меди и связывающие их мостиковые атомы хлора, больше, чем другие расстояния медь — хлор, поэтому связи между цепями слабы. В таком случае возможная структура состоит из ступенчатых упакованных плоских димеров  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ .

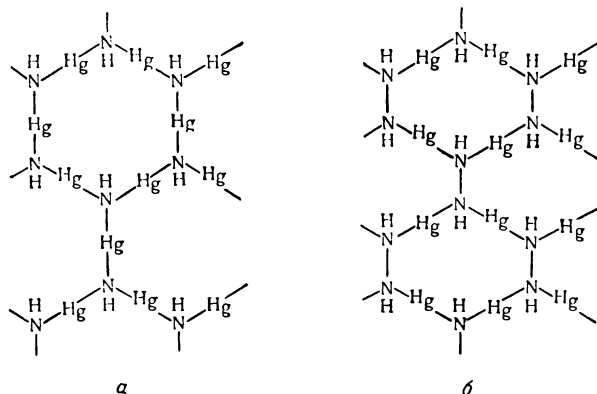
Был найден также аддукт тиомочевинны с ацетатом свинца (II) 1 : 1, в котором свинец (II) имеет координационное число 7, но в этом случае геометрическое расположение соответствует искаженной пентагональной бипирамиде [218, 222]. Основная характерная черта такой структуры — это двойная цепь, образованная атомами свинца и молекулами тиомочевинны. Каждый атом свинца связан 4 атомами серы в двойную цепь, и его координационное окружение завершается 4 атомами кислорода таким образом, что 3 атома кислорода и 2 атома серы расположены по экватору, а 1 атом серы и 1 атом кислорода — в вершинах. Считают, что это соединение является единственным, в котором атом серы молекулы тиомочевинны связан мостиком с 3 атомами.

## В. Двухмерные полимеры

### 1. Координационное число 2

Можно ожидать, что некоторые полимеры элемента, обладающего координационным числом 2, должны образовывать бесконечные цепи. Однако такое предположение подразумевает, что связи между координационными центрами играют роль простых связывающих групп. Конечно, это предположение не всегда справедливо. Так, известны двух- и трех-

мерные сетки, в которых бикоординированные атомы служат связями между лигандами. Бродерсен нашел, что этот случай наблюдается в  $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$  [45, 50] и в  $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2$  [46]. Имидная группа в первом и гидразидная группа в последнем соединении фактически служат центрами роста

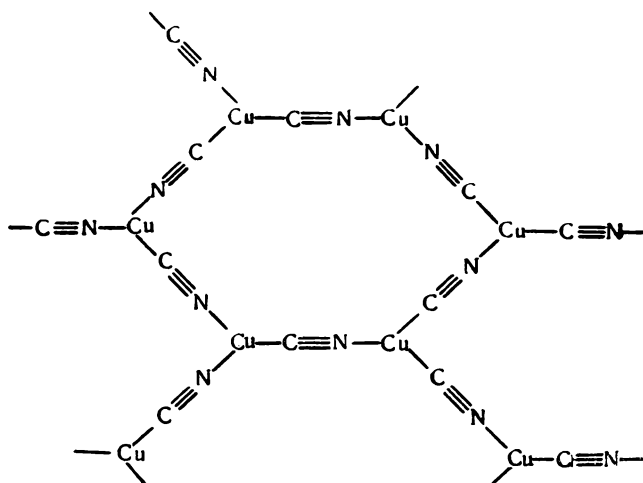


Р и с. 87. Двухмерные полимеры на основе координационного числа 2.  
*a* —  $\text{Hg}_2\text{NH}^{2+}$ ; *б* —  $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$ .

плоскостей с помощью координации с 3 и 4 атомами ртути соответственно. В обоих случаях имелось 2 атома азота, связанных с каждым атомом ртути линейно под углом  $180^\circ$ . Оба эти соединения содержат полимерные катионы в виде плоскости (рис. 87). Длины связей известны недостаточно точно, чтобы можно было сделать определенные заключения о ковалентной природе связей.

## 2. Координационное число 3

Для образования двухмерного полимера с координационным центром необходимо иметь 3 связи на каждый центр. Самое маленькое координа-



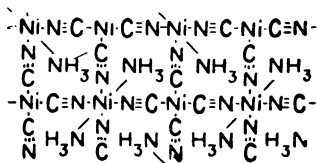
Р и с. 88. Двухмерный полимер на основе координационного числа 3 для  $\text{Cu}_2(\text{CN})_5$ .

ционное число, для которого это возможно, — число 3. Действительно, найдена одна структура, в которой плоский полимер образуется медью (I) с координационным числом 3 [72]. В  $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеются плоскости, образованные складчатыми шестиугольниками состава  $(\text{CuCN})_6$ , в которых

каждый атом меди имеет 3 цианидных иона, связанных с ним в одной плоскости, вероятно,  $sp^2$ -способом (рис. 88). Молекулы воды заполняют пустоты в решетке.

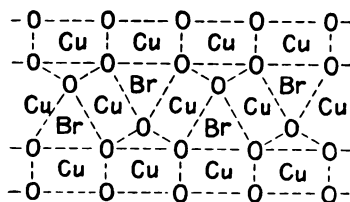
### 3. Плоская координация с координационным числом 4

В структуре  $Ni(NH_3)(CN)_2$  [248] [рис. 89], как сообщалось, имеются атомы с квадратной плоской координацией в двухмерном полимере. В действительности только половина атомов никеля в этом веществе имеет плоскую координацию; другая половина обладает октаэдрической координацией, так что плоскости образуются из чередующихся плоских и октаэдрических единиц. Длины связей заставляют предполагать ковалентную природу связи для обоих видов единиц. Такое расположение оставляет каналы в структуре, так как плоскости не могут плотно упаковываться друг с другом,



Р и с. 89. Двухмерная полимерная структура  $Ni(NH_3)(CN)_2$ .

а это дает возможность существовать многочисленным клатратным соединениям, таким, как  $Ni(CN)_2(NH_3)(C_6H_6)$  [241, 247]. Вероятно, структура безводного цианида никеля (II), обсуждавшаяся ранее, относится к этой структуре, так как в  $Ni(CN)_2(NH_3)$  также имеется два вида атомов никеля, что показано определением структуры и исследованиями магнитных свойств



Р и с. 90. Двухмерная полимерная структура  $Cu_2Br(OH)_3$ .  
Атомы H не показаны; каждый атом O соответствует гидроксильной группе.

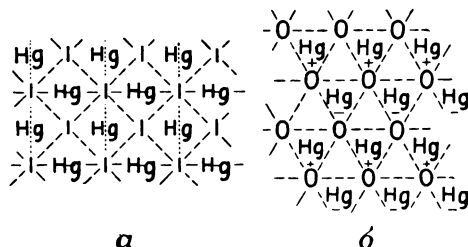
[76, 159]. По-видимому, отсутствие подходящих донорных групп в безводном  $Ni(CN)_2$  мешает половине атомов никеля быть октаэдрическими. Однако трудно себе представить, что парамагнитные атомы никеля могут быть иными, чем плоскими или тетраэдрическими.

Соединение меди (II)  $Cu_2Br(OH)_3$  имеет типичную слоистую структуру с гидроксильными группами и атомами брома с обеих сторон атомов меди [4]. Каждый атом меди имеет 4 атома кислорода, окружающих его и находящихся в вершинах плоского квадрата на ковалентных расстояниях. Кроме того, имеется 2 атома брома с порядком связи одна седьмая и 1 атом брома с порядком связи одна шестая, 1 атом кислорода с порядком связи одна треть, чем и завершается обычный искаженный октаэдр вокруг атомов меди. Два различных вида атомов меди встречаются в цепях, которые связаны в плоскости мостиками медь — гидроксил (рис. 90).



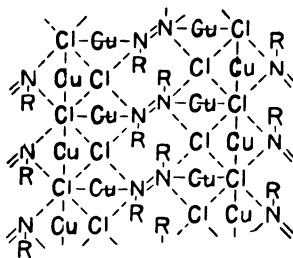
#### 4. Тетраэдрическая координация с координационным числом 4

Для тетраэдрически координированной ртути (II) наблюдались два совершенно различных типа двумерных полимеров. В красном иодиде ртути (II) [24, 130] плоскости построены из двух слоев атомов иода и атомов ртути, расположенных между ними таким образом, что 2 атома иода из верхнего слоя и 2 из нижнего слоя занимают 4 тетраэдрических положения атома



Р и с. 91. Двухмерные полимеры на основе тетраэдрической координации.  
 а —  $\text{HgI}_2$ ; б — часть полимера  $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ . Атомы Hg, отмеченные знаком плюс, лежат выше плоскости схемы и связаны с атомами Cl, расположенными над ними; атомы Hg, отмеченные знаком минус, лежат ниже плоскости схемы и, кроме того, связаны с атомами Cl, расположенными под ними.

ртути (рис. 91, а). Длина связи соответствует сумме ковалентных тетраэдрических радиусов. С другой стороны, плоскости в  $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$  [265] образуются благодаря связи кислорода с ртутью. Каждый атом ртути в плоскости окружен тетраэдрически 3 атомами кислорода, находящимися на тетраэдрических ковалентных расстояниях, и 1 атомом на расстоянии, промежуточном между суммами ковалентных и ионных радиусов. Каждый атом кислорода в плоскости связан с 3 атомами ртути (рис. 91, б). Атом хлора не включается в слоистую структуру, а завершает координационную сферу ртути. Кроме ртути, в полимерном анионе  $\text{HgOCl}^-$  имеются также атомы ртути в особых положениях с октаэдрической координацией.



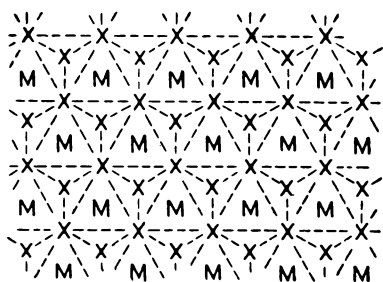
Р и с. 92. Двухмерная полимерная структура  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ .  
 $\text{R} = \text{CH}_3$ .

Найденная для глутаронитрильного комплекса меди (I) в  $\text{Cu}(\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN})_2\text{NO}_3$  структура состоит из двумерного полимерного катиона на основе тетраэдрических атомов меди (I) и нитратных анионов [149]. Все атомы меди в плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ , связаны друг с другом мостиками из глутаронитрильных групп с длиной связи медь — азот, несколько меньшей, чем сумма тетраэдрических ковалентных радиусов. Введение атома углерода в цепь между нитрильными группами приводит к совершенно другой стереохимии, при которой цепь с 2 атомами углерода в получающемся катионе имеет линейную конфигурацию (раздел II, Б, 4,а).

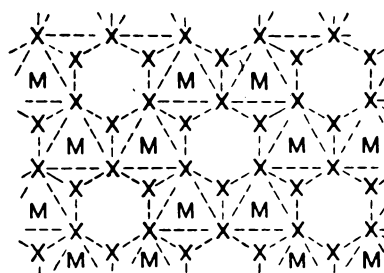
Азотетан координируется с хлоридом меди (I) с образованием аддукта 1 : 2 ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ ), для которого Браун и Даниц [55] установили полимерную природу. Имеются двойные цепи, в которых единицы  $\text{CuCl}$  связаны одна с другой в плоскости молекулами азотетана таким образом, что каждый атом меди получает окружение искаженного тетраэдра из 3 атомов хлора и 1 атома азота (рис. 92). Все длины связей говорят о ковалентной природе связи, а связи медь — хлор, соединяющие двойные цепи, имеют порядок связи только одна вторая.

### 5. Координационное число 6

Известно, что имеется ряд двумерных полимеров на основе октаэдрических центров. Многие двойные соединения переходных элементов относятся к такому типу полимеров. Основной проблемой в этом случае является вопрос о природе связи в этих соединениях. Казалось бы, связи в этих плоскостях должны быть частично ковалентными или атомы металла не должны



Р и с. 93. Двухмерный полимер на основе октаэдрической координации в  $\text{MX}_2$ .



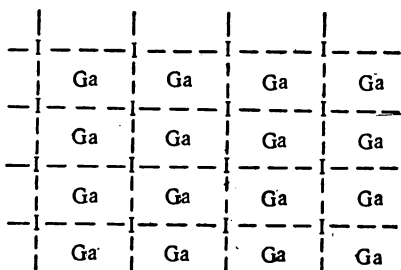
Р и с. 94. Двухмерный полимер на основе октаэдрической координации в  $\text{MX}_3$ .

располагаться так, как это наблюдается. Это следует из несимметричного окружения атома галогена в противоположность симметричному расположению в ионных структурах. Поскольку к этому типу полимеров принадлежит большое число соединений, необходимо ограничить обсуждение типичными структурами.

Большое число дигалогенидов принадлежит к слоистой структуре с октаэдрической конфигурацией атома металла. Типичными структурами такого вида являются структуры иодида [30, 286] и хлорида [237] кадмия. На самом деле, координационная модель в обоих случаях одна и та же, и основное различие между этими двумя структурами выражается в способе, каким один слой упаковывается с верхней поверхностью следующего. Это является результатом упаковки атомов галогена — плотной гексагональной упаковки для структуры иодида кадмия и плотной кубической упаковки для хлорида кадмия. Однако типичный полимерный слой имеет одинаковую геометрическую модель в обеих структурах с атомами кадмия, занимающими октаэдрические положения между двумя слоями плотно упакованных атомов галогена (рис. 93). Полинг [235] и Уэллс (работа [312] стр. 278) составили перечень ряда соединений, имеющих каждую из этих структур, но их перечень не вполне точен. В большинстве цитированных примеров не проведены полные структурные определения. Так, например, как недавно найдено, хлорид цинка не обладает структурой иодида кадмия [38, 232]. Единственным соединением, для которого точно найдена структура иодида кадмия, является не упомянутый в перечне иодид германия (II) [240]. К этим

структурам относится структура бромида ртути (II) [302] и желтого иодида ртути (II) [109]. Два из 6 атомов брома вокруг атома ртути находятся на расстоянии 2,48 Å, в то время как другие 4 атома расположены на расстоянии 3,23 Å, что приводит для последнего случая к порядку связи 0,06. Более правильно рассматривать структуру бромида ртути (II) не как полимерную, а как молекулярную.

Тригалогенидам приписывались три различные структуры, две из которых построены таким же способом, как структуры иодида и хлорида кадмия. Это структуры хлорида хрома (III) [318] и иодида висмута (III) [33]. В первом случае атомы галогена имеют кубическую плотную упаковку, в последнем — гексагональную. Кроме того, полимерные плоскости состоят из двух слоев атомов галогена с атомами металла, занимающими октаэдрические положения между слоями. Однако в тригалогенидах занято только две трети таких



Р и с. 95. Двухмерная полимерная структура  $\text{GaI}_3$ .

Отдельные несвязанные атомы иода выше и ниже каждого атома Ga, завершающие октаэдрическую координацию, не показаны.



Р и с. 96. Двухмерная полимерная структура  $\text{FeOCl}$ .

Атомы Fe, отмеченные знаком минус, лежат немного ниже плоскости атомов O; не отмеченные атомы Fe находятся немного выше. Имеются отдельные атомы Cl ниже атомов O, отмеченных знаком минус, которые завершают октаэдрическую координацию вокруг атомов Fe.

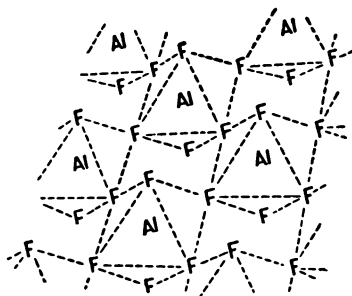
положений (рис. 94). Другими соединениями, имеющими структуру хлорида хрома (III), являются хлорид рутения (III) [293], иодид хрома (III) [114] и различные смешанные галогениды хрома, такие, как  $\text{CrBrCl}_2$  [114]. Бромид хрома (III) [32] и хлорид железа (III) [319] имеют структуру иодида висмута (III).

Сообщалось о новой структуре для иодида галлия (III) [5]. Она существенно отличается от предыдущих двух структур тригалогенидов, в которых не все атомы галогена связывают атомы галлия. Плоский полимер представляет собой множество квадратов из чередующихся атомов галлия и иода со свободными атомами иода, находящимися прямо над или под каждым атомом галлия (рис. 95). Необычная упаковка атомов иода убедительно доказывает непосредственную ковалентную связь в этой структуре.

Ряд основных галогенидов также имеет структуру, состоящую из двухмерных нейтральных полимерных плоскостей. Лучшее всего изучена структура  $\text{FeOCl}$  [106], которая наблюдается также и для  $\text{InOX}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$  [98]. Слои образуют плоскости, содержащие атомы металла, окруженные 4 атомами кислорода таким образом, что ионы галогена с внешней стороны слоя завершают *цис*-октаэдрическую модель вокруг атомов металла (рис. 96). Структура  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$  иная; она состоит из чередующихся слоев гидроксильных групп, атомов кадмия и хлора, расположенных таким образом, что каждый атом кадмия координирован с тремя гидроксильными группами с одной стороны и с 3 хлоридными группами с другой [123]. Эта структура имеет сходство со структурой хлорида кадмия (рис. 93), если половину атомов хлора заменить гидроксильными группами. Расстояние кадмий — хлор

в этой структуре примерно такое же, как в структуре хлорида кадмия. По-видимому, природа связи в этих структурах одна и та же.

Осталось упомянуть еще о трех различных видах нейтральных полимерных плоскостей из атомов с октаэдрической конфигурацией. Исследование структуры  $\text{Cd}(\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [180] показало, что ионы глицината играют роль клешни в плоскости вокруг атома кадмия и что эти плоские единицы затем соединяются друг с другом в бесконечную плоскость с помощью сетей из координационных и водородных связей. «Свободные» атомы кислорода двух соседних карбоксильных групп координируются с атомом кадмия, давая каждому кадмию координационное число 6. Разность между расстояниями кадмий — кислород в плоской единице 2,3 Å и от кадмия до соседних «свободных» атомов кислорода 2,5 Å лежит в области, в которой порядок связи очень чувствителен к длине связи. Невозможно сравнивать типы связи, поскольку нет достаточно точных данных о длинах связи.



Р и с. 97. Двухмерная полимерная структура  $\text{AlF}_4^-$  на основе октаэдрической координации с одинарным мостиком.

Левер с сотрудниками [173a] в результате изучения реакции пиразина и его метильных производных с галогенидами никеля (II) и кобальта (II) выделили ряд производных 1:1, которые, согласно их предположению, являются интересным типом двухмерного полимера. Плоская структура предполагает существование октаэдра с двойным *транс*-галогенидным мостиком (как на рис. 77, стр. 360). Октаэдры связаны друг с другом молекулами пиразина так, что имеются двойной мостик в одном направлении плоскости и простой мостик в другом направлении.

Малатеста предположил, что устойчивые диамагнитные и нерастворимые изонитрильные комплексы палладия, имеющие формулы  $\text{Pd}(\text{CNR})_2$ , где R может быть фенилом, *n*-толилом или *n*-анизилом, полимерны [190]. Он считает, что каждый атом палладия связан с 4 соседними атомами палладия в квадратном плоском расположении по отношению к ароматическим изонитрилам, координированным с атомом палладия выше и ниже него с образованием октаэдрического окружения. Другое предположение о том, что каждый атом палладия координационно ненасыщен и образует только две линейные связи с 2 молекулами изонитрила, представляется менее правильным с точки зрения нерастворимости этих продуктов.

Известны также полимерные плоские анионы, основанные на октаэдрической координации. Различные тетрафторалюминаты образуют плоскости, в которых октаэдрические единицы  $\text{AlF}_6^{3-}$  заполняют 4 угла плоскости (рис. 97) [51, 52, 203]. Такое же расположение найдено для полимерных тетрафторидных анионных комплексов никеля (II) [15, 254, 257], меди (II) [154] и цинка (II) [268]. Поскольку  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  имеет такую же структуру [39], то более вероятно, что эти вещества являются ионными агрегатами, а не системами, содержащими ковалентные связи. Однако расстояние никель — фтор в  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , а также в  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  немного меньше суммы ковалентных радиусов

сов, что заставляет предположить для  $\text{NiF}_4$  ковалентные связи. Интересно отметить в связи с этим, что расстояние медь — фтор со «свободными» атомами выше и ниже плоскости составляет  $1,95 \text{ \AA}$ , т. е. несколько меньше  $2,08 \text{ \AA}$  — расстояния внутри плоскости. Это необычное соотношение для меди, т. е. октаэдрическое окружение с 2 близкими и 4 удаленными соседями, а не наоборот, объясняется проявлением эффекта Яна — Теллера в ионной системе. Следует отметить, что здесь длина связи меньше суммы ковалентных радиусов ( $2,12 \text{ \AA}$ ).

Структура  $\text{NH}_4\text{HgCl}_3$  [116] представляет модификацию, в которой атомы галогена внутри полимерной плоскости связаны скорее с 4, чем с 2 атомами металла. Здесь также имеются атомы галогена выше и ниже атома металла, которые образуют полимерный анион такой же структуры, какая найдена в плоскостях иодида галлия (III) (рис. 95). Вновь возникает вопрос, является ли структура решеткой молекул хлорида ртути (II), содержащих ионы аммония и хлора, или полимерной структурой. Расстояние ртуть — хлор внутри плоскости составляет  $2,96 \text{ \AA}$ , а перпендикулярно плоскости —  $2,34 \text{ \AA}$ . Эта разница приводит к порядку связи 0,09 для связей внутри плоскости, что соответствует в основном молекулярной структуре.

Колдиц и Хааге [156] получили образцы  $\text{KAsO}_2\text{F}_2$  нагреванием  $\text{KAsF}_4(\text{OH})_2$  и пришли к выводу, что этот продукт является двухмерным полимером со структурой, подобной структуре  $\text{KAlF}_4$  (рис. 97) с кислородными мостиками между октаэдрами. Аналитические данные говорят о молекулярном весе  $7,6 \cdot 10^3$ , если предположить правильную структуру с концевыми группами F и OH. Эти авторы полагают, что этот молекулярный вес установлен приемлемо, поскольку к ошибке ведут два наиболее важных фактора: неправильная структура и пустоты в структуре; эти факторы оказывают противоположное действие на кажущийся молекулярный вес.

Кроме двухмерных полимеров этого типа, основанных на галогенидах, плоскостной полимерный анион содержит также и  $\text{NaCrS}_2$  [28, 255]. Этот анион заметно отличается от линейной цепи в  $\text{KFeS}_2$ . Имеются гексагональные слои атомов хрома, серы, натрия и серы, повторяющиеся в таком порядке в кристалле. Поэтому в этой структуре плоские анионы состоят из двух слоев атомов серы с атомами хрома в октаэдрических положениях между ними. Поверхности удерживаются вместе с помощью ионов натрия. Такая структура полимерной плоскости; подобна структуре хлорида кадмия (рис. 93), но структура в целом, очевидно, отличается, так как поверхность является анионом. Структура  $\text{NaCrSe}_2$  аналогична [256].

Хотя имеется много примеров плоских полимеров, основанных на октаэдрической координации, при которой плоскость нейтральна или является анионом, не найдена структура, в которой плоскость представляет катион. Сообщалось, что в результате реакции хлорида хрома (III) с алифатическими диаминами  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  с  $n =$  от 4 до 7 получают полимеры состава  $[\text{Cr}(\text{диамин})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , которые относятся к полимерам описанного типа [265a].

## Г. Трехмерные полимеры

### 1. Координационное число 2

Для нескольких различных моделей установлены трехмерные координационные решетки. Хотя координационный центр с линейной моделью координационного числа 2 не может обеспечить сам по себе такую решетку, некоторые соединения содержат полимерный катион состава  $\text{Hg}_2\text{N}^+$ , в котором для ртути (II) имеется линейная *sp*-координация [8, 177, 228, 253]. Этот катион имеет противоположную тридимитную структуру с атомом ртути вместо кислорода и атомом азота вместо кремния. В случае тетраэдрического лиганда

нитридный ион оказывается основой трехмерного полимера, а координационный центр — атом металла действует как связывающая группа. Длина связи больше суммы ковалентных радиусов, но значительно меньше суммы ионных радиусов. Преобладает ковалентная связь. Много таких же положений найдено в структуре  $\text{Ag}_3\text{SNO}_3$  [19.] Это вещество также содержит полимерный катион, в котором ион металла имеет линейную *sp*-координацию. Однако есть разница, которая выражается в том, каким образом 6 атомов серебра соединяются с каждым атомом серы, образуя искаженную октаэдрическую модель. Расстояния серебро — сера близки к сумме ковалентных радиусов.

## 2. Координационное число 4

Остающиеся естественные трехмерные полимеры построены из тетраэдрических или октаэдрических центральных элементов. Во многих случаях трудно решить, рассматривать ли вещество как сетчатую структуру с прямой связью или просто как сочетание ионов, поскольку можно ожидать, что большинство ионных материалов упаковывается в виде тетраэдра или октаэдра (см. в работе [312] стр. 64). Возможно, что структуры цинковой обманки и вюрцита представляют собою полимерные структуры с тетраэдрическими элементами в бинарных соединениях 1 : 1. Разница между этими двумя структурами вызвана разницей в упаковке, как для структур хлорида и иодида кадмия. В структуре цинковой обманки анионы имеют кубическую плотную упаковку, а в вюрците — гексагональную (см. в работе [312] стр. 154). Обычный иодид серебра имеет структуру цинковой обманки [74, 292, 316, 317], в то время как его низкотемпературная форма имеет структуру вюрцита [158]. Галогениды меди (I) также имеют формы, отвечающие обоим структурам [74, 128, 166, 320]. Соединения  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  имеют такие же структуры, в которых 3 катиона занимают положения 4 катионов [144].

Хлорид цинка соответствует другому типу тетраэдрического полимера, в котором анионы связывают мостиком только 2 катиона вместо 4, как в ранее описанных структурах [38, 232]. Во всех трех формах хлорида цинка имеется тетраэдрическая конфигурация, и во всех трех формах расстояние цинк — хлор равно около 2,30 Å. Эта величина незначительно меньше суммы тетраэдрических ионных радиусов (2,35 Å). Такая же картина характерна и для бромидов и иодидов цинка [231]. По-видимому, в этих структурах связь в некоторой степени ковалентна. Следует напомнить, что и Уэллс, и Полинг предполагали для хлорида цинка структуру хлорида кадмия. Недавно проведенные определения структуры показали, что это предположение неверно.

Структура цианида цинка также относится к типу трехмерной решетки на основе тетраэдрической координации [324]. В цианиде цинка линейные группы цианида служат мостиками между атомами цинка, образуя довольно открытую структуру. Несмотря на это, цианид цинка — очень устойчивое вещество, что говорит о прочности связи в нем. Это подчеркивается малой прочностью координационных соединений, образованных цианидом цинка с такими лигандами, как аммиак, пиридин и 2,2'-иминодипиридин [285]. Трудность получения безводного цианида никеля и легкость, с которой это вещество образует координационные соединения с нейтральными лигандами, представляет поразительный контраст и может рассматриваться как прямое следствие различия структур этих двух соединений. Цианид кадмия имеет такую же структуру, как цианид цинка [283].

Адионитрильный комплекс нитрата меди (I) 2 : 1 завершает картину динитрильных комплексов. Комплексный катион в этом веществе представляет собою трехмерную решетку из атомов меди, связанных друг с другом

молекулами динитрила [147]. Таким образом, природа полимеризации изменяется с введением атома углерода в цепь между нитрильными группами. Расстояние медь — азот в трехмерном комплексе также меньше суммы тетраэдрических ковалентных радиусов.

### 3. Координационное число 6

Октаэдрическая координация проявляется в ряде различных соединений. Простейшим из этих соединений является двойное соединение 1 : 1, которое имеет структуру хлорида натрия. Лучшим примером такой структуры, возможно, является хлорид серебра [74, 316, 317], в котором межатомное расстояние 2,77 Å значительно меньше суммы ионных радиусов 3,07 Å. Действительно, тщательное изучение физических свойств чистого хлорида серебра [210] показывает, что оно мало похоже на типичные ионные соединения и весьма пластично по своей природе. Бромид серебра имеет такую же структуру, в которой анион связан мостиком с 6 катионами [74, 316, 317].

Другим простым соединением, имеющим полимерную октаэдрическую конфигурацию, представляется структура трехокиси рения, в которой каждый анион связан с двумя катионами таким образом, что образуется октаэдрическая координация у каждого катиона [205]. Такая структура, которая является относительно открытой, найдена для  $\text{TiOF}_2$  [304],  $\text{NbO}_2\text{F}$  [101],  $\text{TaO}_2\text{F}$  [101],  $\text{MoF}_3$  [113] и  $\text{TaF}_3$  [113]. Межатомные расстояния во всех этих веществах меньше суммы ионных радиусов, что говорит о ковалентном характере связи.

Другой трифторид, а именно трифторид ванадия [135a], как и фторид железа (III) и фторид кобальта (III) [121], имеет более компактную структуру, построенную из чередующихся правильно расположенных атомов металла и слоев атомов фтора. Эта структура также содержит октаэдры, соединенные углами, но эти октаэдры повернуты таким образом, что 3 атома фтора лежат выше, а 3 — ниже каждого атома металла. Эта структура не содержит пустот, имеющих в предыдущей структуре. Межатомные расстояния в этих соединениях также показывают ковалентную природу связи.

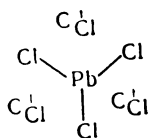
Очень похожа на структуру трехокиси рения структура перовскита, которая найдена для ряда соединений состава  $\text{M}'\text{MX}_3$  (см. в работе [312] стр. 300). Полимерный анион имеет такую же структуру, как трехокись рения, но некоординированный катион в этом соединении занимает пространство в центре элементарной ячейки, образуя более компактную структуру. Как было установлено, такую структуру имеют  $\text{CsHgCl}_3$  [224] и  $\text{CsCdCl}_3$  [94]. Найдено также, что имеются и другие соединения с таким же строением. Среди них  $\text{CsNiCl}_3$  [295],  $\text{CsPbX}_3$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$  [211, 212] и некоторые сложные фториды состава  $\text{M}'\text{MF}_3$  [44, 85, 127, 181, 257]. Интересно, что межатомные расстояния почти равны сумме ковалентных радиусов и что в  $\text{KCuF}_3$  отмечается укорачивание двух связей медь — фтор в соответствии с правилом Яна — Теллера.

Ряд цианидных комплексов имеет полимерную трехмерную структуру [23, 58, 250, 251, 306]. Такие комплексы имеют структуру прусского голубого, о которой сообщали Кеггин и Майлс [141]. Эта структура состоит из кубической решетки с октаэдрически координированными атомами металла в углах куба и цианидными группами вдоль граней куба. Как первоначально предполагалось, согласно стереохимии цианидного иона, его пара электронов находится на другом конце иона, что приводит к относительно жесткой открытой решетке. Открытые места обычно занимают катионы  $\text{K}^+$ , что приводит к структуре, подобной структуре перовскита. После высушивания осадки ферроцианидов очень устойчивы по отношению к кислотам, что говорит о достаточной устойчивости структуры.

В диоксановом комплексе перхлората серебра  $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [243], например, найден полимерный катион такого кубического типа, основанный на октаэдрической конфигурации. Тетраэдрический анион перхлората занимает центр куба, в углах которого находятся атомы серебра, а вдоль граней располагаются молекулы диоксана таким образом, что каждый атом серебра окружен 6 атомами кислорода. Считают, что расстояние серебро — кислород 2,46 Å указывает на незначительный ковалентный характер связи. Имеется лишь небольшое препятствие (или его совсем нет) вращению каждой молекулы диоксана или иона перхлората.

#### 4. Координационное число 9

Хотя не все межатомные расстояния равноценны, структура хлорида свинца, по-видимому, основана на координационном числе свинца 9 [34]. Каждый атом свинца окружен 9 атомами хлора в виде двух искаженных октаэдров с одной общей гранью, на которой помещается атом свинца.



Р и с. 98. Координационная модель  $\text{PbCl}_2$ .

Три атома Cl, связанные с атомом Pb, находятся в одной плоскости с ним. Другие атомы Cl попарно лежат выше и ниже этой плоскости.

Идеальная схема, показывающая соотношения в такой модели, представлена на рис. 98. Бромид свинца (II) имеет структуру такого же вида [226]. Такая же система координации наблюдается в структуре хлорида урана (III) и в большинстве тригалогенидов, которые имеют структуру хлорида урана (III) [322]. Все структуры хлорида урана (III) отличаются от структуры хлорида свинца так, как структура хлорида хрома (III) отличается от структуры хлорида кадмия, т. е. одна третья часть мест катионов в структуре хлорида свинца свободна в структуре хлорида урана (III). В этих веществах преобладает ионный характер связи.

### III. РЕАКЦИИ, ВЕДУЩИЕ К КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРАМ

На основании упомянутого выше очевидно, что в процессе изучения неорганических систем найдено много разнообразных координационных полимеров. Это разнообразие открывает большие возможности перед исследователем, обдуманно приступающим к синтезу координационных полимеров. Обычной задачей такой программы является получение термически устойчивых полимеров для использования там, где разрушаются известные органические полимеры. Эта задача усложняет проблему, так как в литературе имеется очень мало данных о термической устойчивости координационных соединений. Такие программы, относящиеся к координационным полимерам, определили несколько направлений, зависящих от пути, который выбирается отдельным исследователем, и включают в себя множество возможностей.

Прежде чем обсуждать отдельные изученные системы, целесообразно рассмотреть некоторые общие вопросы синтеза координационных полимеров. В общих чертах механизм органической полимеризации включает образование полимеров из более мелких единиц присоединением или реакцией конденсации. Первый процесс основан на использовании ненасыщенности органических мономеров. Поскольку трудно найти ненасыщенность



подобного рода в неорганических координационных соединениях, то надо думать, что такой механизм полимеризации не может играть большой роли в образовании основы координационных полимеров, включающих металлы. С другой стороны, полимеризация конденсационного типа должна быть полностью аналогичной органической поликонденсации. И действительно, большинство исследователей пыталось получить координационные полимеры такими же методами. Поскольку в координационной химии нет двойных связей, обеспечивающих рост ненасыщенных аналогов в органической химии, то считают, что основой полимеризации типа присоединения являются координационная ненасыщенность и стремление к насыщению ее путем полимеризации.

С этой точки зрения возможно наметить ряд различных путей, какими можно построить координационные полимеры из мономерных единиц. Предлагается следующая классификация [26а]:

1. Поликонденсация.
  - а. Гомоконденсация.
  - б. Гетероконденсация.
2. Полимеризация типа присоединения.
  - а. Присоединение путем элиминирования.
  - б. Присоединение путем замещения.
  - в. Окислительное присоединение.
  - г. Перераспределительное присоединение.
  - д. Упорядоченное присоединение.
3. Деградационная полимеризация.

Конденсационные типы почти не требуют объяснения, так как они полностью аналогичны органической полимеризации такого вида и нуждаются только в подходящих мономерях, которые могут отщеплять небольшие молекулы, не затрагивая координационную сферу. Предположительными примерами 1,а и 1,б соответственно должна быть потеря воды у  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_2]$  с образованием полимерного  $(-\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2\text{O}-)_x$  и отщепление  $\text{HCl}$  от  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_2]$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  с образованием полимера  $(-\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_x$ .

Большинство видов полимеризации типа присоединения отражают тот факт, что координационная ненасыщенность достигается двумя путями: во-первых, потерей лиганда от координационно насыщенного атома и, во-вторых, изменением степени окисления атома с изменением координационного числа. Последний путь является новым и еще не осуществлен на практике. Полимеризация типа 2,а включает удаление нейтрального лиганда из координационной сферы, в результате чего возникает координационно ненасыщенная сфера, которая затем полимеризуется таким образом, что центральный атом может сохранить свое координационное число. Например, по этому механизму должно идти образование



с потерей аммиака. Этот процесс можно изобразить, как указано на рис. 99, предположив промежуточное существование неустойчивой сферы с координационным числом 5.

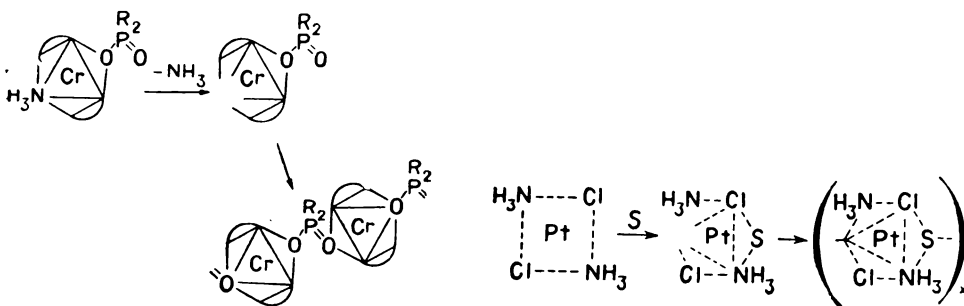
Тип 2,б объединяет большинство таких изменений. Однако в этом случае полидентатный лиганд или комбинация монодентатных лигандов вытесняется связывающими группами, которые не могут играть роль полидентатного лиганда. Механизм такой реакции может быть очень сложным, но для целей классификации рассматривается только суммарный результат. Многие изученные системы относятся к этому типу, и детальное изучение механизмов некоторых из них представляло бы интерес. Простым примером

этого класса является реакция ацетилацетоната хрома (III) с дифенилфосфиновой кислотой, в результате которой вытесняется ацетилацетат и образуется



Этот полимер такой же, какой использован для иллюстрации типа 2, а; здесь могут быть те же промежуточные продукты, хотя предполагаемая реакция может протекать также и другими путями.

Тип 2, в типичен для неорганических систем. Например, этот тип полимеризации иллюстрируется гипотетической реакцией (рис. 100), в которой двухвалентная четырехкоординационная платина окисляется до четырехвалентной шестикординационной платины с помощью окислителя, который,



Р и с. 99. Предполагаемая полимеризация путем отщепления—присоединения.

Р и с. 100. Предполагаемая полимеризация путем окисления — присоединения.

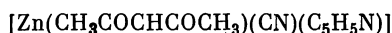
будучи восстановлен, может выполнять функцию связывающей группы. Такой же вид полимеризации возможен, когда в качестве исходного берется высшее состояние окисления с низшим координационным числом, например хром (VI) с тетраэдрической конфигурацией, и восстанавливается до низшего состояния окисления с высшим координационным числом, в этом случае до шестикординационного хрома (III). Такую полимеризацию также следует рассматривать как полимеризацию окислительного присоединения.

Тип 2, г более сложен. Вид рассматриваемой реакции является противоположным диспропорционированию. Так, 1 моль дифенилфосфината хрома (III) реагирует с 2 молями ацетилацетоната с образованием  $(-\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-)_x$ . Эта реакция может предположительно идти вновь через те же промежуточные пентакоординационные сферы, предполагаемые для  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  в 2, а и 2, б; однако механизм, несомненно, может быть сложным.

Последний вид — 2, д — представляет собой тип реакции, который использовался весьма часто при изучении неорганических полимеров. Он заключается в образовании линейного полимера из циклического соединения путем раскрытия цикла с последующей рекомбинацией получающихся радикалов в полимер. Некоторые полимеры из бериллий-бис-β-дикетонов, которые рассматриваются ниже, получены таким способом [150].

Деградационная полимеризация — процесс, отличающийся от описанных выше типов, при котором естественный двух- или трехмерный полимер превращается в линейный или, возможно, в двумерный полимер реакцией с соответствующими координирующими агентами. Например, возможно, что трехмерная решетка цианида цинка может разрушаться при реакции цианида цинка с ацетилацетоном в отношении 1 : 1 с образованием линейного полимера  $(-\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)\text{CN}-)_x$ .

Поскольку в этом случае различие между классами очень тонкое, такое деление нуждается в дальнейшем обсуждении. Очевидно, гомоконденсация, как и гетероконденсация, при которой нарушается координационная сфера металла, большей частью включает ненасыщенные промежуточные продукты. В отличие от установленного порядка эти классы произвольно сохраняются для реакций, явно аналогичных реакциям органической конденсации. Гомоконденсация и реакция присоединения путем элиминирования отличаются тем, что во втором случае небольшая молекула отщепляется от одной исходной мономерной молекулы, а в первом — небольшая молекула отщепляется от двух исходных молекул. Соответственно этому имеются реакции присоединения путем элиминирования, которые не соответствуют картине гомоконденсации. Примером может служить отщепление пиридина от



с образованием полимерного



Маловероятно, что будут найдены реакции полимеризации, в которых элементы пиридина отщепляются от различных молекул.

Точно так же похожи друг на друга гетероконденсация и полимеризация типа замещения — присоединения. Пример, иллюстрирующий замещение — присоединение, отличается от типичной гетероконденсации тем, что реакция несимметрична, т. е. в процессе замещения — присоединения включаются 1 ковалентная и 1 координационно ковалентная связь в противоположность двум ковалентным связям при гетероконденсации. Особым отличием, которое следует использовать для различия между двумя этими видами конденсации, является координационно ковалентная связь, образующаяся в цепи в процессе замещения — присоединения.

Хотя деградационная полимеризация является особым случаем замещения — присоединения, тот факт, что атакуется полимерная структура, кажется достойным внимания, потому что полимеры обычно получаются в процессе реакции. Процессы полимеризации типа перераспределительного и упорядоченного присоединения очень похожи; однако они, несомненно, различны по идее и должны рассматриваться отдельно.

#### IV. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

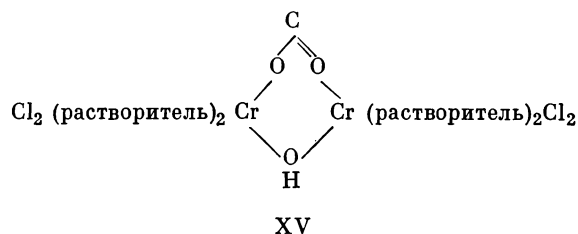
##### А. Общий обзор

Очень мало исследований посвящено непосредственному синтезу координационных полимеров с неорганической основой. Даже в случае, когда основа неорганическая, в состав лигандов входят органические составляющие. Поскольку в состав координационных полимеров включаются также связи С — С, то серьезно ставится вопрос о предельной термической устойчивости таких систем по сравнению с чисто органическими полимерами. То положение, что координация повышает термическую устойчивость лиганда [142, 288], не подтверждается при тщательном изучении пиролиза ацетилацетона и координационных соединений с его участием [64, 65, 303]. Результаты показали, что ацетилацетон очень незначительно разлагается в течение 4 час при 266°, в то время как его металлические производные при тех же самых условиях разлагаются в значительной степени. Поэтому для выяснения влияния координации в каждой системе необходимо исследовать термическую устойчивость. Кроме того, Марвел со студентами нашел, что простые комплексы основания Шиффа термически более устойчивы, чем высокополимеризованные аналоги [199, 201], и предположил, что координационный

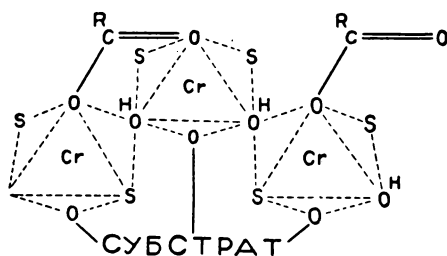
полимер может быть термически менее устойчивым, чем его мономерный прототип. Изучение некоторых полимерных фталоцианинов привело к такому же выводу [98].

### Б. Квилон и соответствующие продукты

В практике используются системы, представляющие собою комплексы хрома с оксикислотами, называемые квилон и волан [119], которые, по-видимому, являются координационными полимерами. Хотя структуры этих соединений подробно не изучены, такое предположение кажется вполне допустимым. Типичный процесс представляет собою восстановление хлорида хрома спиртом в присутствии оксикарбоновой кислоты с образованием раствора, содержащего, как предполагают, димерный комплекс XV. Считают, что последующее разбавление полученного раствора водой



приводит к ионизации атомов хлора и к дальнейшему связыванию атомов хрома через ионы гидроксила. Эта стадия ускоряется прибавлением основания. Поверхность, содержащая OH, NH<sub>2</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H и другие



Р и с. 101. Связь между воланом и стеклом.

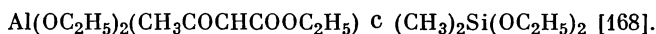
Субстрат предоставляет атомы O. S — молекулы растворителя. Значения R даны в тексте.

группы, способные к образованию прочной связи, затем обрабатывается разбавленным раствором и нагревается. Нагревание ведет к дальнейшей полимеризации, т. е. к образованию нерастворимого слоя, прочно связанного с поверхностью. Обычная картина обработанной поверхности такая, как предполагается для связи между воланом и стеклом (рис. 101). В этой структуре органическая группа метилметакриловой кислоты находится на некотором расстоянии от обрабатываемой поверхности и сообщает свои свойства стеклу. В описанном примере можно произвести дальнейшую обработку поверхности, используя волан в качестве копулирующего агента для армированных слоистых пластиков, хромовое связующее к армирующему материалу и метакриловую кислоту со смолой для слоистого пластика. Изменяя органическую группу [105, 133, 134], можно придать веществу ряд различных свойств. Квилон содержит комплексы хрома со стеариновой или миристиновой кислотой; он образует водоотталкивающие и непрелипающие поверхности. Еще одной системой, которая часто используется, является система из фторуглеродных кислот;

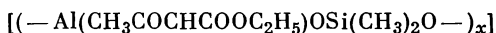
эта система дает масло- и водоотталкивающую поверхность, являющуюся основой системы скотчгард [54, 230, 249]. Включенную сюда реакцию полимеризации можно рассматривать как гомоконденсацию.

## В. Полимеры алюминия и кислорода

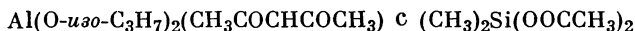
Куглер довольно успешно осуществил получение координационных полимеров на основе алюминия и кислорода. Обработка  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  с помощью  $\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  дает  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{COSHCOOC}_2\text{H}_5)$ , который после гидролиза водой в ксилоле и нагревания образует смолу, содержащую цепи алюминий — кислород [167]. По-видимому, происходящая реакция является гомоконденсацией. Продукт предположительно имеет состав  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COSHCOOC}_2\text{H}_5)\text{O}$  и состоит из линейных цепей с простыми кислородными мостиками между атомами алюминия, если координационное число алюминия 4. Для алюминия также имеется возможность координационного числа 6, которая приводит к более сложному связыванию атомов алюминия мостиком. Очень близок к этому составу сополимер Куглера, приготовленный при регулируемом гидролизе продукта реакции



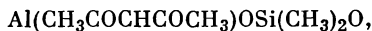
Получаемая при этом светло-желтая смола также может обладать линейной



или более сложной структурой в зависимости от координационного числа алюминия. Брид и Хэггерти сообщили, что подобная описанной реакция

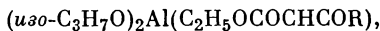


дает хрупкие нерастворимые в бензоле продукты, имеющие, согласно анализу, примерный состав

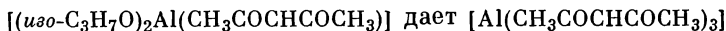


если реакция проводится без растворителя при соответствующей температуре [37]. Однако в циклогексане выделяется только 40% теоретического количества  $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ , и продукт имеет молекулярный вес 400.

При изучении полимеров, содержащих хелатный алюминий, Фрэнк с сотрудниками [100, 234] получил чувствительные к воде, стекловидные твердые продукты, которые являются низшими полимерами такого же типа, как и продукты Куглера. Эти полимеры были получены при контролируемом гидролизе



где R соответствовало  $\text{CH}_3$  или  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , до  $(\text{—OAl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSHCOCH}_3\text{R})\text{—})_x$ , реакцией гомоконденсации или гетероконденсации в зависимости от механизма реакции. Такая же реакция с



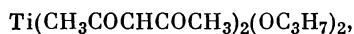
и алюминийсодержащий осадок. В этом случае, по-видимому, имеет место диспропорционирование. Мак-Клоски с сотрудниками [184] недавно начали фундаментальное исследование полимеров на основе алюминия и кислорода. Они еще не сообщили об успешной полимеризации, так как их усилия были направлены главным образом на изучение мономеров, но кажется, что некоторые промежуточные продукты, которые они получили, например  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , скоро приведут к полимерам.

## Г. Полимеры титана и кислорода

В области изучения систем на основе титана и кислорода, возможно, имеется больше достижений, чем в области соединений алюминия и кислорода.

Для этих соединений также имеет значение вопрос о координационном числе металла; для титана возможны координационные числа 4 и 6, хотя последнее, несомненно, более вероятно. Ряд полученных соединений описан как содержащий четырехкоординационный титан. Многие из изученных систем являются алкоксидами и описаны в гл. 7. Превращение тетрахлорида или тетраалкоксида титана в карбоксилаты титана реакцией с  $\text{RCOONa}$  или  $\text{RCOOH}$  приводит к  $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OOCR})_{4-x}$  со значением  $x$ , зависящим от условий реакции [14, 117, 118, 169]. При хранении эти материалы становятся нерастворимыми, вероятно из-за гомоконденсации, хотя вначале они хорошо растворяются в неполярных растворителях. Предполагалось, что эти продукты после старения представляют собою линейные полимеры с четырехкоординационным титаном в цепи титан — кислород.

Такая же последовательность наблюдается для реакции тетраизопропоксидов титана с ацетилацетоном, когда образуется



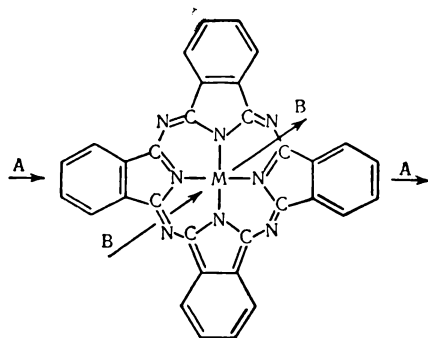
который после гидролиза и высушивания дает путем гомоконденсации нерастворимый  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{O}$ , рассматриваемый как линейный полимер с шестикординационным титаном в цепи титан — кислород [117]. Фрэнк с сотрудниками [100] получил аналогичные мономеры  $\text{Ti}(\text{хелат})_2(\text{OR})_2$  и превратил их с составами  $\text{Ti}(\text{хелат})_2\text{O}$ , в которых в качестве хелатообразующей группы использовался 8-оксихинолин или дибензоилметан. Продукт, содержащий 8-оксихинолин, устойчив до  $400^\circ$ , неплавок и умеренно растворим. Кроме гомоконденсации этих мономеров, они исследовали гетероконденсацию с диоксисоединениями, которые рассматриваются в разделе IV, Л. Раст с сотрудниками [259, 294] приготовили  $(\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{O})_x$  и подтвердили его высокую температуру плавления и данные о растворимости. До сих пор для этих продуктов точно не определены молекулярные веса. Есть сообщение о соответствующих сополимерах. Реакция  $\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_2$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  происходит в очищенном бензоле с образованием нерастворимого желтого порошка, анализ которого отвечает составу  $[\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_x$  [37a]. Этот продукт разлагается выше  $275^\circ$ . Сообщалось, что согидролиз смеси  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  дает полимерный бис-(ацетилацетонато)-титанорганосилоксан [66].

#### Д. Фталоцианины

Известно, что фталоцианины являются одной из наиболее устойчивых систем координационных соединений. Для построения полимерных фталоцианинов предпринимались различные попытки использовать их стабильность. Эти попытки были двух видов: во-первых, полимеризация единиц фталоцианина с сохранением координационной системы фталоцианина вокруг металла; во-вторых, полимеризация через металл с увеличением его координационного числа без изменения природы фталоцианина (рис. 102). Значительно больший успех выпал на долю первого метода.

Первое сообщение о реакции, дающей полимерный фталоцианин, по-видимому, появилось в патентной литературе. Способ, каким проводили эту и аналогичные ей реакции, не позволяет их классифицировать однозначно, хотя наиболее подходящей классификацией представляется гетероконденсация. Бачер [56] сообщает о том, что при реакции 3,3',4,4'-тетрациандифенилкетона или 4-циандифенилсульфон-3,3',4'-трикарбоновой кислоты (плюс мочевины) и *о*-фталонитрила с хлоридом меди (I) изолирован димер, хотя можно было ожидать образования более сложных продуктов, полимеризованных через фталоцианин. Марвел со студентами [197, 198] исследовали аналогичную реакцию 3,3',4,4'-тетрациандифенилового эфира и нашли, что со смесью нитрилов эта реакция, по-видимому, идет только до

димера или тримера. С другой стороны, если не брать фталонитрил и проводить реакцию просто между медью и 3,3',4,4'-тетрациандифениловым эфиром, то получается продукт, не растворимый в серной кислоте, который, по сообщениям, является первым высокомолекулярным фталоцианином (предположительно с поперечными связями). Поскольку не удалось определить молекулярные веса, продукты охарактеризованы только на основе анализа и физических свойств. Эти авторы нашли также, что растворимые продукты, образованные из смешанных нитрилов, превращаются в нерастворимые полиамиды с поперечными связями при сплавлении с  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . Эта гетероконденсация протекает через реакцию диамина с концевыми ангидридными и имидными группами низкомолекулярных полимеров. Несколько



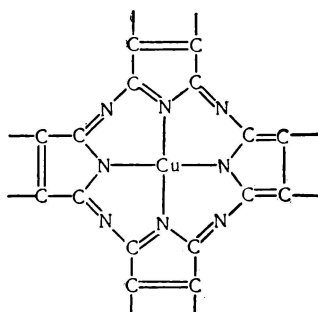
Р и с. 102. Полимеры на основе фталоцианина.  
А — связь с помощью лиганда, В — связь с помощью металла.

раньше исследований Марвела была изучена реакция меди с 3,3',4,4'-тетрациандифениловым эфиром с целью отыскания устойчивых к высокой температуре диэлектрических пленок [289]. Хотя эти продукты полностью не изучены, установлено, что они растворимы в серной кислоте и, как полагают, имеют не очень большие молекулярные веса.

Более жесткая система должна образоваться, если полимер получен на основе 1,2,4,5-тетрацианбензола. Первые исследования, однако, проводили со смешанными нитрилами или с ангидридами кислот в присутствии мочевины для того, чтобы получить линейные полимеры [171, 172]. Полученные продукты не были полностью охарактеризованы из-за аналитических трудностей и плохой растворимости, но оказалось, что термическая устойчивость продуктов меньше устойчивости простых фталоцианинов. Только с тетранитрилом или с пиромеллитовым ангидридом в качестве реагентов, а не со смесью нитрилов или ангидридов кислот, идет медленная реакция с образованием полимера относительно низкой степени полимеризации [78]. Дринкард и Бейлар сообщили о величине молекулярных весов до 4000, т. е. о степени полимеризации до шести, на основе анализа концевых групп, принимая за периферийные группы карбоксильные группы кислоты. Молекулярный вес может изменяться в зависимости от условий реакции, но максимальный вес соответствует степени полимеризации шесть. Эпштейн и Уилди [88] исследовали электрические свойства полимерного фталоцианина этого типа и предположили, что имеет место проводимость  $p$ -типа. При изучении проводимости фталоцианинов, которые включают продукты, полученные из пиромеллитовой кислоты, мочевины и хлорида меди (I) [90], был сделан вывод о том, что более высокомолекулярный продукт получается, когда реакция проводится при 250, а не при 350°.

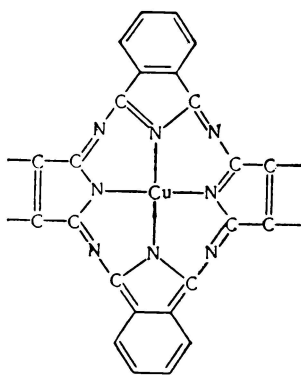
Полимер, образующийся при реакции  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$  с  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  [22], будет рассмотрен здесь, хотя в строгом смысле он не является фталоциа-

нином. И в этом случае не известна точная природа неплавкого, нерастворимого черного продукта, хотя предположение авторов о структуре XVI как об основной структуре разумно.



XVI

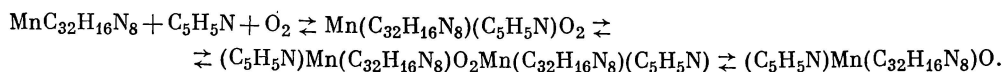
Данные анализа не совсем согласуются с такой структурой. На деле содержание азота значительно ниже, и имеется заметное количество водорода. Это заставляет предположить, что в структуре присутствует  $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ . Предполагается, что с фталонитрилом или *о*-фенилендиамином, присутствующими во время реакции, образуются линейные полимеры типа XVII. По-видимому, такой же полимер может образоваться в виде пленки на поверхности



XVII

стальной, медной или никелевой пластины при непосредственной реакции с парами  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  [22a]. Электрическое сопротивление и емкость такой пленки на стали показывают, что она должна быть проводником *p*-типа.

Второй случай фталоцианинсодержащих полимеров, когда полимеризация осуществляется через металл, подробно не изучен. Фактически, по-видимому, полимеры получают иногда в ходе исследования фталоцианинов, а не по преднамеренному плану. Элвидж и Левер нашли, что в пиридине имеет место первоначальная ассоциация молекулярного кислорода с фталоцианином марганца (II) с последующей серией равновесных реакций, приводящих к образованию  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Mn}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{O}$  [87]:



Последнее соединение при нагревании в восстанавливающей атмосфере теряет пиридин, образуя при этом полимер  $(-\text{Mn}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{O}-)_x$ , который устойчив термически и легко растворяется в пиридине. Из полученного раствора при нагревании легко осаждается фталоцианин марганца. Оказывается, что



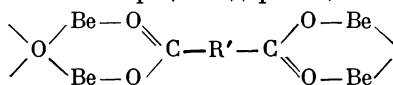
марганец (IV) в полимере неустойчив. Образование этого полимера представляет собою прекрасный пример полимеризации типа присоединения путем элиминирования.

В сообщении Джойнера и Кенни [137] об экспериментальных данных, касающихся фталоцианина германия, предполагается, что с германием образуется такой же полимер. Германий вводится в кольцо фталоцианина непосредственным действием тетраоксида германия на фталоцианин в хинолине, при этом образуется  $\text{Ge}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{Cl}_2$ . Полученное соединение затем превращают в  $\text{Ge}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)(\text{OH})_2$  либо нагреванием со смесью пиридин — гидроокись аммония, либо приливанием его раствора в серной кислоте к воде. После нагревания гидроокиси в инфракрасном спектре больше нет полосы гидроксила, что указывает на образование полимера  $(-\text{Ge}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{O}-)_x$  гомоконденсацией с потерей воды. Подобный результат найден для тетраоксида кремния [233].

Исследуя систему фталоцианина хрома, Элвидж и Левер [87a] получили  $\text{Cr}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{OOCCH}_3$ , который они относят к такому же типу полимеров, но с ацетатными мостиками между атомами хрома. Центральный элемент в этом случае трехвалентен; это значит, что связывающая группа должна быть отрицательно однозарядной, чтобы могла образоваться нейтральная цепь, в противоположность четырехвалентным центральным атомам и отрицательно двухзарядным группам, как только что обсуждалось. Очень мало известно о свойствах этого вещества.

## Е. Основные карбоксилаты бериллия

Другим классическим устойчивым координационным соединением, которое используется в качестве модели при синтезе координационных полимеров, является  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ . Марвел и Мартин [196] исследовали замещение части монокарбоксилатных анионов в основном ацетате, пропионате и бензоате бериллия группами двухосновных кислот с помощью реакции эквимольных количеств соответствующего соединения бериллия с хлорангидридами адипиновой, себацдиновой,  $\beta$ -этиладипиновой, терефталевой и изофталевой кислот в углеводородном растворителе. Наблюдается реакция полимеризации типа присоединения — замещения. Вязкости этих продуктов показывают низкую степень полимеризации, что находится в соответствии с аналитическими данными, которые показывают значительное количество концевых групп. По-видимому, степень полимеризации должна быть порядка пяти, так как образуются короткие полимеры XVIII со связывающим звеном. Даже при комнатной температуре полимеры, содержащие алифатические кислоты,

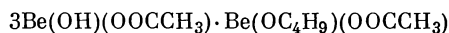


XVIII

диспропорционируют в течение нескольких дней до мономерного основного карбоксилата бериллия и нерастворимого продукта, который, как предполагают, является полимером с поперечными связями состава  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR}'\text{COO})_3$ . Продукты, содержащие ароматические кислоты, более устойчивы, но при  $340^\circ$  они также диспропорционируют весьма быстро. Полимеризация в расплаве приводит к нерастворимым полимерным продуктам, подобным нерастворимым продуктам диспропорционирования. Нерастворимые продукты далее не изучались, хотя они, несомненно, являются координационными полимерами.

Изучение поведения  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$  в кипящих спиртах [115] показало, что образуются продукты различного состава, по-видимому, линейные или плоские полимеры. Исследование электропроводности дает повод предпола-

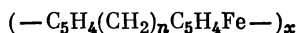
гать, что в спирте присутствуют ионы  $\text{Be}_4\text{O}_2^{4+}$ . Сделано предположение о том, что полученные продукты построены из цепей  $\text{Be}_4\text{O}_2^{4+}$  и плоскостей  $\text{Be}_4\text{O}_3^{2+}$  с мостиками из ацетатных ионов, завершающих координационную сферу. Реакция действительно включает в себя отщепление уксусного ангидрида от  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$  с образованием  $\text{Be}_4\text{O}_{1,m}(\text{OOCCH}_3)_{6-2m}$  и поэтому относится к гомоконденсации. Отщепление уксусного ангидрида происходит в меньшей степени в высших спиртах. Такое же поведение отмечалось и с другими растворителями, такими, как пиридин, хлороформ и бензол. Следует отметить, что другое исследование этой же реакции в спиртах [111] привело к сообщению о том, что сначала образуется  $\text{Be}(\text{OR})(\text{OOCCH}_3)$ , после чего происходит образование растворимого полимерного продукта



в случае  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

### Ж. Полимерные циклопентадиенильные комплексы

Термическая устойчивость недавно открытого ферроцена привела к попытке рассмотреть его структуру как полимерную. Люттрингхаус и Кулик [182] сообщили о синтезе  $\alpha,\omega$ -бис-циклопентадиенильных алкенов реакцией соответствующего дибромпроизводного с циклопентадиенилнатрием и о превращении этого соединения путем гетероконденсации в смесь, содержащую в основном полимерные ферроцены, с помощью реакции с хлоридом железа (III). Предполагается, что получается полимер



с  $n = 3, 4$  или  $5$ , хотя с  $\text{FeCl}_3$  всегда наблюдается недостаток железа в полимере. Считают, что некоторые органические единицы также прочно связаны с полимером. Нерастворимость полимерных фракций препятствует подробному изучению полимеров.

Кноблох [152] для введения ферроцена в основу полимера выбрал другой путь. Вместо процесса координационной полимеризации он использовал обычные реакции органической гетероконденсации. Был исследован ряд реакций  $\text{ClCOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCl}$  с диамином и диоксипроизводными. Продукты, полученные с использованием поверхности раздела фаз, имеют физические свойства, подобные свойствам органических полимеров с небольшим молекулярным весом. После плавления продукты становятся хрупкими. Переэтерификация  $\text{CH}_3\text{OOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3$  и этиленгликоля дает такие же результаты.

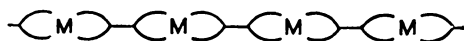
Коршак сообщил [160] о третьей попытке получить связь ядра ферроцена через ферроценовую часть молекулы также с помощью типичного приема органической полимеризации. Обработка ферроцена и его производных свободными радикалами привела к образованию линейных полимеров вида  $(-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4-)_x$  вместе с некоторым количеством трехмерных полимеров. Молекулярный вес полимеров лежит в пределах 8000—10 000.

Горсич [108] исследовал совершенно иной вид полимера. Хотя циклопентадиенильная группа также включается в полимер, основа полимера образована металлом и другими группами, а поэтому циклопентадиенильная группа только связана с основной цепью, но не является ее частью. Обработка  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  треххлористым титаном в ксилоле или хлором в четыреххлористом углероде дает  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_3$ , который затем может гидролизироваться в продукт состава  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ClO}$ , плавящийся от 258 до 260°. Эта реакция относится к типу либо гетеро-, либо гомоконденсации. Попытки определить молекулярный вес в органических растворителях не удалась из-за ограниченной растворимости продукта, поэтому невозможно решить, представляет ли вещество циклический или линейный полимер. С другой стороны, гетероген-

ная конденсация  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  [103а] или с  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  [6а] дает продукты, которые больше не содержат цикlopентадиенильных групп, связанных с титаном, а являются поли-(органотитаносилоксанами).

### 3. Дитиооксамиды

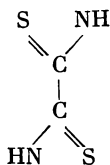
Имеется ряд органических молекул, которые могут образовать координационные полимеры, играя роль бихелатообразующих агентов, т. е. давать связь с двумя атомами металла. Среди систем, которые только что обсуждались, в роли бихелатообразующих агентов выступают дикарбоновые кислоты между атомами бериллия (раздел IV, Е) и бис-пентадиенильные соединения между атомами железа (раздел IV, Ж).



Р и с. 103. Общее изображение полимеров на основе бихелатообразующих агентов.

Много усилий было направлено на синтез и изучение таких соединений с целью получения полимера типа, указанного на рис. 103. Очень вероятно, что получено много полимеров этого типа и они описаны в литературе как простые соединения. В этом обзоре автор не пытался рассмотреть все такие возможности.

Уже довольно давно известны металлические производные рубановой кислоты [245]. Считали, что они представляют собою внутренние комплексы до тех пор, пока Йенсен [136] не предположил на основании стерических соображений, что они должны быть линейными полимерами. Его вывод основывался на: 1) магнитном моменте производного никеля, который показал плоскую конфигурацию вокруг никеля, 2) природе аниона рубаната (XIX), которая представлялась ему такой, что все четыре положения в плоскости 1 атома никеля не могут насыщаться одним анионом, и 3) физических

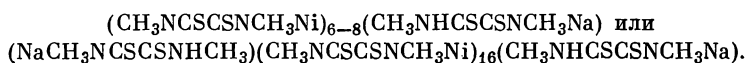


XIX

свойствах рубанатов. Инфракрасные спектры некоторых рубанатов согласуются со структурой, предложенной Йенсеном [18]. Взял патент на интересное использование производных меди и никеля, которое заключается во введении их в органические полимеры, в результате чего получают полимеризующиеся материалы [6]. Обзор опубликованных данных показывает, что Эмон и Кейн не знакомы с предположениями Йенсена и рассматривают рубанаты как хелаты, взаимодействующие с субстратом за счет сил адсорбции. Позже это явление описано более определенно, а именно, что благодаря растяжению субстратного полимера линейный рубанатный полимер ориентируется в плоскости [11].

Хард с сотрудниками изучал никелевые производные многих N, N'-замещенных дитиооксамидов, полученных реакциями гетероконденсации солей никеля с замещенными дитиооксамидами в водном спирте [132]. Анализ показал приблизительный состав  $\text{Ni}(\text{RNCSCSNR})$ , где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $\text{HOC}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_3\text{H}_6$ . На основании более детального изучения N, N'-диметильного соединения сделано предположение о том, что это соединение является низшим полимером, размер и конечная структура которого зависят от способа получения и очистки. По-видимому, приготовление в отсутствие основания дает короткий полимер, содержащий около

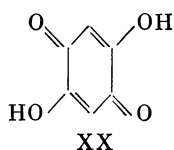
6 ядер дитиооксамида и 5 атомов никеля. В присутствии 2 эквивалентов едкого натра, вероятно, натрий включается в концевые группы продуктов, имеющих на основании аналитических данных формулы



Хотя все эти продукты твердые, имеется некоторое различие в физических свойствах, вызванное различными размерами органических групп в дитиооксамиде. В частности, увеличение этих групп приводит к понижению точки плавления и к увеличению растворимости в органических растворителях. N,N'-Диметильные продукты устойчивы до 198° в течение 2 суток в вакууме.

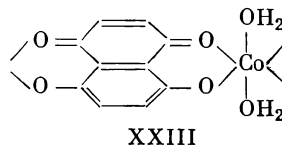
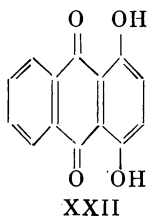
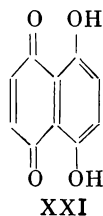
## И. Оксихиноновые бихелаты

В качестве примеров координационных полимеров такого типа часто приводятся металлические производные 2,5-диокси-*n*-бензохинона (XX), изученные Фрэнком с сотрудниками [99]:



На самом же деле эти авторы не считают, что они получили полимеры. Они полагают, что получили скорее простые соединения, чем полимерные структуры, и особо подчеркивают, что интерпретация структур представляет трудности из-за сольватации продуктов. Напротив, Канда и Саито [139] сообщили о получении комплексов 1 : 1 2,5-диокси-*n*-бензохинона с медью (II), никелем (II) и кадмием (II), которые, по их мнению, являются полимерными. Поведение пленки из поливинилового спирта, содержащей производное меди, при растяжении подобно поведению пленки, содержащей рубеанат никеля или меди (раздел IV, 3), что рассматривается как доказательство линейной полимерной структуры. Это свойство наводит на мысль использовать это соединение для поляризации [262]. Рассеяние света, двойное лучепреломление и электронная микроскопия показали, что коллоидные частицы медного (II) производного 2,5-диокси-*n*-бензохинона представляют собою жесткие стержни длиной от 1000 до 2000 Å [138a]. Джейн и Сингхал [135b] высказали предположение, что соединение, образованное цирконием (IV) и 2,5-диокси-*n*-бензохиноном, является трехмерным полимером.

Изучены также другие оксихиноны — нафтазарин (XXI) и хинизарин (XXII). Сравнение с соединением XX показывает, что основное различие между ними и 2,5-диокси-*n*-бензохиноном выражается в том, что последний образует пятичленные хелатные кольца, в то время как соединения XXI и XXII дают шестичленные кольца. Весьма возможно, что металлические



производные 1 : 1 нафтазарина и хинизарина, приготовленные ранее [97, 112, 192], имели полимерную природу, хотя их и не считали полимерами. Бейлс и Калвин [13] предположили, что производное кобальта (II) и нафтазарина, которое они выделили в виде дигидрата, полимерно и содержит октаэдрически

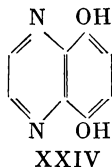
координированный кобальт (XXIII). Основную массу воды можно удалить нагреванием желтого порошка, но она вновь постепенно поглощается из воздуха.

Андервуд и сотрудники [298] при изучении природы нафтазариновых комплексов бериллия на основании физических измерений сделали заключение, что существует полимер 1 : 1, хотя им и не удалось приготовить чистый образец. Дринкард и Чакраварти [79] сообщили о приготовлении медного производного нафтазарина реакцией гетероконденсации нафтазарина с хлоридом меди (II) в присутствии триэтиламина. Аналитические данные показали степень полимеризации около пяти. Сообщалось также, что это соединение термически устойчиво выше 450°. Нафтазариновые производные меди (II), кобальта (II), цинка, никеля и бериллия были получены гетероконденсацией спиртового раствора лиганда с водным раствором соответствующего иона металла [29]. Эти продукты представляют собою гигроскопичные порошки, которые считают полимерами на основании элементарного анализа и инфракрасных спектров. Однако данные о концевых группах на основании инфракрасных спектров не получены. Структуры, предполагаемые для дигидратов производных кобальта, никеля и цинка, аналогичны структуре XXIII, а для безводных производных меди и бериллия подобны типу, приведенному на рис. 103. На основании термогравиметрического анализа найден следующий порядок уменьшения стабильности: бериллий > никель > цинк > медь > кобальт (о работе с медью сообщалось подробно отдельно в работе [62a]).

Кноблох и Раушер [152, 153] исследовали применимость различных способов для приготовления координационных полимеров. Полимеризация на поверхности раздела двух фаз оказалась применимой для приготовления хинизаринового производного меди (1 : 1), когда медь присутствует в виде  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  в водной фазе, а хинизарин — в бензоле. Полимер образуется при комнатной температуре за несколько минут путем гетероконденсации. Содержание меди в этом полимере немного меньше, чем для бесконечно длинной цепи. Полимеризация типа присоединение — замещение путем сплавления ацетилацетоната бериллия и хинизарина дает полимер со степенью полимеризации около пяти. Таким же методом сплавления хинизарина и ряда металлических производных ацетилацетона Коршак с сотрудниками [163] нашли степень полимеризации нерастворимых черных продуктов большей частью до 10. Дифракция рентгеновых лучей показала, что производные никеля, цинка, кадмия и меди кристалличны, а производные кобальта аморфны. Найден следующий порядок уменьшения термической устойчивости: никель > цинк > марганец > кадмий > медь > кобальт, причем соединение никеля устойчиво до 400°, а производное кобальта начинает разлагаться при 318°. Такие результаты были получены при полимеризации ацетатов металлов с хинизарином в растворе.

#### К. Бихелаты типа 8-оксихинолина

Металлические производные 8-оксихинолина являются одними из наиболее устойчивых координационных соединений с органическими лигандами.

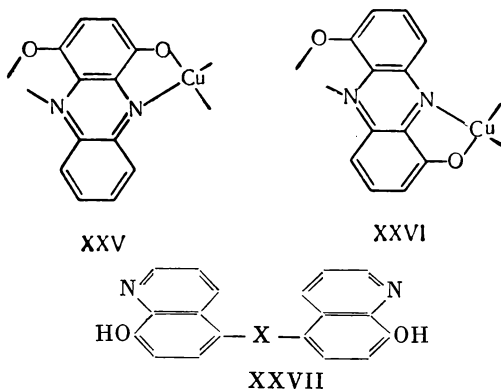


Это, конечно, привело к попыткам получить полимеры с хелатным кольцом 8-оксихинолина в системе. Известны некоторые тетраденатные гетероциклические системы, у которых хелатная функция проявляется с двух сторон

цикла. Обычно такие соединения изучались только для аналитических целей, и поэтому большая часть металлических производных не охарактеризована. (См., например, данные для 5,8-диоксихиноксалина XXIV [2, 140].)

Кидани [146], однако, изучая хелатные соединения производных феназина, пришел к заключению, что медь образует производные 1 : 1 полимерной структуры как с 1,4-, так и с 1,6-диоксифеназинами XXV и XXVI и с окисью азота последнего. Продукты описаны как аморфные твердые вещества. Изучая высокомолекулярные координационные соединения, Канда и Саито получили координационные соединения солей меди (II), серебра (I), железа (III) и ртути (II) с 1,6-диоксифеназином с помощью реакций гетероконденсации. В предварительном сообщении [139] авторы написали, что анализ показал полимерную природу продуктов, но не привели подробностей.

В другом подходе к полимерам типа 8-оксихинолина пытаются соединить две молекулы 8-оксихинолина и использовать полученное соединение в качестве связывающей группы. Такой метод исследовался Джаддом, который получил соединение XXVII со связью  $X = CH_2$  или  $SO_2$  [138].



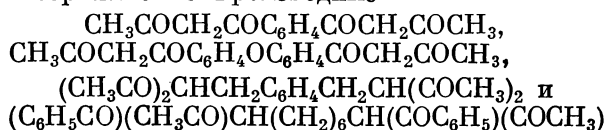
Гетероконденсация этих соединений с ацетатами металлов привела к образованию осадков, анализ которых довольно близок к ожидаемым значениям для полимеров с бесконечной длиной цепи, за исключением сульфона. В последнем случае получили тример, образовавшийся при взаимодействии с концевыми группами растворителя. Эти продукты представляли собой порошки с температурами разложения от 240 до 320°.

Коршак с сотрудниками [164] изучил соединения, образованные бис-(8-оксихинолил)-метаном (XXVII,  $X = CH_2$ ), когда реакции замещения — присоединения между этим соединением и ацетилацетонатами металлов проводились методом полимеризации в расплаве или гетероконденсации бихелата и ацетатов металлов в растворе. Они сообщили, что никель и медь образуют димеры и тримеры, а цинк, марганец, кобальт и кадмий образуют полимеры. Эти продукты также устойчивы от 250 до 320° и большей частью кристаллические, как показывают рентгенограммы порошка. Смешанные металлические продукты с цинком и медью или кадмием, или продукты со смешанными лигандами — бис-(8-оксихинолил)-метаном и хинизарином — обладают такими же свойствами.

#### Л. бис-β-Дикетоны

Одной из наиболее изученных систем с бихелатообразующими группами, возможно, являются бис-β-дикетоны. В связи с сообщениями о термической устойчивости металлических комплексов ацетилацетона большой интерес представляли потенциальные возможности этих соединений. Теперь можно сказать, что простые комплексы обладают почти такой термической устой-

чивостью, какую можно было ожидать согласно некоторым утверждениям в литературе. Однако, хотя справедливо, что некоторые комплексы можно перегонять, в процессе перегонки происходит некоторое разложение [303]. Для соединения  $\beta$ -дикетонов в *бис*- $\beta$ -дикетоны имеется два пути: через метиленовую группу между кетогруппами или через один из атомов углерода карбонильной группы, т. е.  $(\text{RCO})_2\text{CH} - \text{X} - \text{CH}(\text{OCR})_2$  или  $\text{RCOCH}_2\text{CO} - \text{X} - \text{COCH}_2\text{COR}$ . Исследовались оба типа. Первое сообщение о полимерах на основе *бис*- $\beta$ -дикетонов было в патенте Уилкинса и Уитбеккера [314]. Эти авторы сообщили, что им удалось полимеризацией в расплаве получить бериллиевые производные



из соответствующего *бис*- $\beta$ -дикетона и ацетилацетоната бериллия путем реакции присоединения — замещения. Кроме того, они сообщили о приготовлении бериллиевого производного последнего *бис*- $\beta$ -дикетона гетерогенной конденсацией в растворе. Аналитические данные для этих соединений не приведены. Вместе с тем сообщалось, что эти продукты способны образовывать волокно и формоваться. Считают, что при получении в растворе полимеры имеют более низкий молекулярный вес и большую пластичность. При температурах ниже  $300^\circ$  они устойчивы в течение длительного времени.

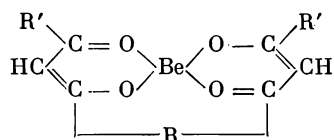
Холст [125] изучал такие же системы со следующими *бис*- $\beta$ -дикетонами:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{CH})_2(\text{COCH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COSCH}_2\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{COSCH}_2\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COSCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  с  $n = 2$  или  $8$  и  $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_3)$ . Он также исследовал процессы полимеризации в расплаве и в растворе для замещения — присоединения и гетероконденсации и пришел к выводу, что полимеризация в расплаве дает максимальный молекулярный вес около 4000 ( $n$  около 10), в то время как в растворе (гетероконденсация) использование гомогенного осаждения дает полимеры с более высоким молекулярным весом. Максимальная степень полимеризации равнялась 16. Вероятно, некоторые полимеры имели и большее значение, но вследствие их плохой растворимости измерения оказались невозможными. Относительно низкоплавкие образующие волокно продукты получены из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COSCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  с некоторыми металлами, такими, как бериллий, кобальт, никель, медь, уран, ванадий и цинк. Фернелиус с сотрудниками [92, 93] исследовали ряд других *бис*- $\beta$ -дикетонов, но не нашли путей получения полимеров высокого молекулярного веса на основе *бис*- $\beta$ -дикетонов.

Изучая различные способы получения неорганических полимеров, Кноблах и Раушер [152, 153] нашли, что можно получить полимерное производное меди (II) и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$  реакцией гетероконденсации на поверхности раздела фаз с использованием раствора дикетона в хлористом метиле и водного раствора, содержащего относительно неустойчивый комплекс меди (II)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Природу продукта они рассматривали только в связи с аналитическими данными, которые достаточно хорошо соответствовали полимеру с бесконечно длинной цепью.

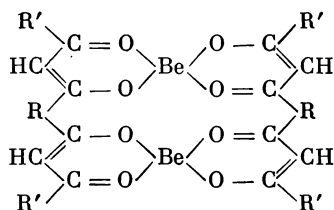
С другой стороны, Чарльз [63] тщательно исследовал свойства хелатных полимеров меди, полученных из  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$  методом гетероконденсации в растворе. Аналитические данные показали степень полимеризации пять, прямое же определение молекулярного веса оказалось невозможным. Получить более высокий молекулярный вес не удалось, что связано с нерастворимостью продуктов при  $n$ , близком к пяти. Рентгенограмма показала кристалличность продуктов. Термогравиметрический анализ и пиролиз в запаянной трубке показали заметную потерю веса, начиная со

150°, наибольшая потеря веса происходила между 250 и 350°. Это близко к термической устойчивости ацетилацетоната меди (II), но немного ниже устойчивости ацетилацетона. Было найдено, что реакция разложения — нулевого порядка. Предполагается, что механизм разложения включает начальное дегидрирование с последующей потерей метана, что сопровождается дальнейшей полимеризацией. В итоге образуется металлическая медь, однако остаток также содержит значительные количества меди (II).

О превращении этих типично низкомолекулярных материалов в высокомолекулярные линейные полимеры сообщалось Клюйбером и Льюисом [150]. Вообще считают, что одной из основных причин низкой степени полимеризации, найденной для полимеров металлов с бихелатами, является нерастворимость низкомолекулярных фракций, что препятствует дальнейшему процессу полимеризации. В обсуждаемой работе эти трудности были преодолены путем перегруппировки макроциклических соединений бериллия. Сублимация низкомолекулярных продуктов, полученных при сополимеризации в растворе, дает либо циклические мономеры XXVIII, либо димеры XXIX в зависимости от природы R. Для метиленовых цепей, содержащих больше



XXVIII



XXIX

шести углеродных атомов, был выделен мономер, для  $(\text{C}_2\text{H}_2)_6$  — и мономер, и димер, для более коротких цепей — только димеры. Аналитические данные и определения молекулярного веса криоскопическим методом подтверждают эти структуры. Нагревание этих макроциклических продуктов выше их температуры плавления вызывает самопроизвольную полимеризацию до аморфных продуктов с характеристической вязкостью от 0,1 до 2,7, что говорит о высоком молекулярном весе полимеров. Механические свойства, например гибкость, модуль упругости и прочность на разрыв и скорость истечения струи расплава, типичны для высокополимеров. Однако найдено, что полимеры при дальнейшем нагревании вновь превращаются в макроциклическую форму. Поэтому сделан вывод о том, что полимеры и макроциклы находятся в равновесии. Попытки помешать термической деполимеризации путем образования сополимеров или с помощью частичного образования поперечных связей потерпели неудачу. Замена полиметиленовой цепи диокси- или диминополиметиленовой цепью также позволила выделить макроциклические образования и полимеры; однако продолжительное нагревание этих полимеров, по-видимому, ведет к настолько полному сшиванию, что препятствует образованию макроциклической формы. Более высокую температуру стеклования полимеров диокси-типа объясняют более затрудненным вращением вокруг кислорода, чем вокруг метиленовой группы, из-за участия кислорода в резонансной стабилизации.

Коршаков с сотрудниками [161, 162] исследовали полимерные металлические производные бис- $\beta$ -дикетонов типа  $(\text{RCOCH}_2\text{CO})_2\text{Y}$  и  $[(\text{RCO})_2\text{CH}]_2\text{Z}$



с рядом двухвалентных металлов, у которых координационное число равно четырем. Он нашел некоторую связь между термической устойчивостью этих продуктов и закономерностями образования соответствующих комплексов ацетилацетона. Коршак с сотрудниками использовал методы полимеризации в расплаве (замещение — присоединение) и гетероконденсации в растворе.

Используя полимеризацию на поверхности раздела водного и хлороформного растворов, Котон с сотрудниками [104] получили полимеры, у которых Y и Z были ароматическими группами. Их продукты были такими же, как соответствующие полимеры, полученные Коршаком с сотрудниками. Кенни [142] изучал термическую устойчивость ряда металлических производных  $C_6H_5COCH_2CO(CH_2)_8COCH_2COC_6H_5$  и нашел, что наиболее устойчивы производные цинка и меди, у которых потеря веса за 3 час при 300° на воздухе составляет 16%. Для полимера никеля на основе других производных наблюдалась потеря веса до 43%. Точки плавления полимеров изменялись от 70° для бериллия до 300° для железа. Дринкард [77] сообщил также о получении производных меди и никеля с  $(CH_3CO)_2CHCH(COCH_3)_2$ . Вместе с Россом и сотрудниками [80] он исследовал термические свойства ряда полимеров на основе соединений меди с бис-β-дикетонами в зависимости от длины метиленовой цепи. Имеется линейная зависимость между понижением термической устойчивости и возрастанием длины цепи, что сравнимо с поведением органических соединений с длинной цепью. Это показывает, что разрыв связей металл — лиганд является не единственной формой разложения. С другой стороны, необычные термические свойства этих продуктов определяются координационными положениями. О получении полимеров ряда бис-β-дикетонотипа  $[(RCO)_2CH]_nZ$  различными способами сообщалось также еще в одной работе [229a]. Автор нашел, что термическая устойчивость этих полимеров связана с природой центрального атома ( $Be > Cu > Ni > Zn > Co$ ) и с природой Z (простая связь  $> CH_2 > C_2H_4 > CH(C_6H_5) > CH_2C_6H_4CH_2$ ).

Изучая полимеры, содержащие хелатный алюминий, Фрэнк с сотрудниками [100, 234] получили другой тип полимера металла и бис-β-дикетона, который Холст, по-видимому, приготовил реакциями присоединения — замещения или гетероконденсации при соотношении алюминия и бис-β-дикетона 1:1. Для получения линейного полимера трехвалентного алюминия с координационным числом шесть необходимо блокировать два положения у алюминия. Впервые это было достигнуто приготовлением  $Al(CH_3COCHCOCH_3)(O-изо-C_3H_7)_2$  с последующей обработкой его бихелатообразующими агентами в реакциях гетероконденсации. В качестве бис-β-дикетонотипа применяли  $(CH_3CO)_2CH-Y-CH(COCH_3)_2$ ,  $(C_6H_5CO)_2CH(CH_2)_nCH(COC_6H_5)_2$ ,  $(CH_3CO)(C_2H_5OOC)CHCH_2CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$ , 2,4-диацетилрезорцин и α,α'-бис-этилацетоацетат. Молекулярные веса получались невысокие — от 450 до 1860, и выше 200° наблюдалось медленное разложение с выделением ацетилацетоната алюминия, что указывает на диспропорционирование. Низкие молекулярные веса обусловлены, вероятно, в основном стерическими препятствиями и низкой термической устойчивостью. Последний фактор является результатом легкого обмена хелатных лигандов при нагревании. Подобные продукты получались при обработке мономеров типа  $Al(CH_3COCHCOCH_3)(CH_3COCHCOOC_2H_5)_2$  диолами с образованием полимеров  $[(CH_3COCHCOCH_3)Al(CH_3COCHCOOYOOCCHCOCH_3)]_x$ .

### М. Связывающие диолы

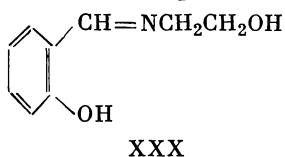
Фрэнк с сотрудниками изучали применение диолов для связывания мостиком атомов алюминия, при которых находятся монокхелатные заместители. Они предполагали, что алюминий может иметь координационное число четыре. Выделить ожидаемые полимеры  $[(-Al-(RCOCHCOR')OYO-)]_x$  не удалось, однако вместо этого при обработке мономеров  $(RCOCHCOR')AlX_2$

соединением типа НОУОН получились аддукты 1 : 1. С другой стороны, Шленкер [266], по-видимому, получил полимеры на основе таких систем. При обработке «стабилизированных» растворов алкоголята алюминия алифатическими и ароматическими диоксисоединениями Шленкер получил низкоплавкие продукты, описанные им как смолы с поперечными связями. Стабилизированный раствор алкоголята алюминия получался обработкой его кетенолом, который может служить хелатообразующим агентом. Предполагалось, что раствор содержит молекулу типа  $\text{Al}(\text{RCOCHCOR}')(\text{OR}'')_2$ . Вслед за гетероконденсацией в растворе с соответствующим диоксисоединением проводилась вакуумная перегонка для удаления растворителя и побочных продуктов. В результате оставался термопластичный продукт, растворимый в органических растворителях. По-видимому, эти продукты охарактеризованы как полимеры главным образом на основании их внешнего вида, в частности вязкой природы. В связи с этим интересно отметить, что Мак-Клоски с сотрудниками [184] на основе вязкости реакционных смесей пришли к заключению, что продукты реакций алкоголятов алюминия с пирокатехином представляли собой полимеры состава  $[-\text{Al}(\text{OR})\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-]_x$ . Координационное число три совершенно не типично для алюминия, а чтобы алюминий имел координационное число четыре или шесть, между такими единицами должна быть очень сильная ассоциация.

#### Н. бис-(Основания Шиффа) и соответствующие бис-азометины

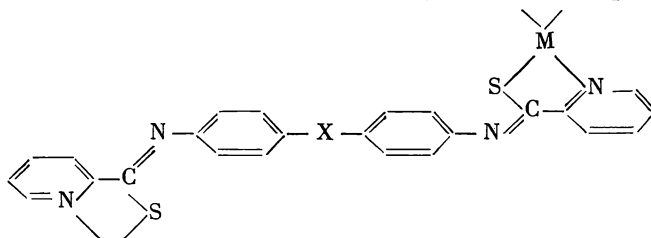
Данные о бис-(основаниях Шиффа) как о связывающих хелатах были впервые опубликованы Пфейфером и Пфитцнером [238], которые исследовали различные бис-(основания Шиффа) на основе ароматических диаминов и салицилового альдегида. Было найдено на основе элементарного анализа, что производные меди имеют состав 1 : 1. Производные, растворимые в органических растворителях, имеют определенный криоскопическим методом молекулярный вес, соответствующий димерам. По аналогии нерастворимые производные также принимались за димеры, но в недавних работах предполагают, что нерастворимость служит указанием на полимерную природу, поскольку доказанные димеры растворимы [91].

Очень интересный подход к этому типу полимеров осуществили Бейлар и его студенты. Они изучили реакцию мономерных координационных соединений друг с другом через реакционноспособные группы, содержащиеся в лигандах. В первой работе [244] им удалось добиться только ограниченной конденсации с получением трехъядерных и двухъядерных образований, когда соединялись лизинат меди (II) и бис-(салицилальдегидо)-никель (II). Увеличение времени реакции, по-видимому, приводило к некоторому увеличению молекулярного веса, но ожидаемые полимеры не получались [202]. В родственной системе реакция фталевого ангидрида с Zn-, Cu- и Ni-производными основания Шиффа XXX, вероятно, приводит к образованию



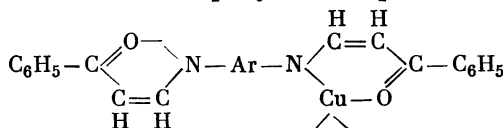
полимеров, но все эти продукты разлагаются ниже 200°, поэтому работа была прекращена [12]. Дринкард и Чакраварти [79] также воспользовались этим приемом и получили реакцией бензидина с бис-(салицилальдегидо)-никелем (II) хрупкий желтый твердый продукт, устойчивый до 290°. Из-за нерастворимости продукта невозможно было определить его молекулярный вес.

Так же изучалось образование этих полимеров в процессе реакции основания Шиффа с соединениями металлов. Фернелиус сообщил результаты своей попытки получить производные меди, цинка, никеля и уранила с различными лигандами. Из-за неожиданно встретившихся трудностей исследование было прекращено [91]. Изучая внутрикомплексные хелаты, Мартелл с сотрудниками [129] исследовал металлические производные аналогов соединения  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{NC}_2\text{H}_4\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ . Найдено, что когда группами  $-(\text{CH}_2)_5-$  или  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4-$  заменяют  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ , а фенильной группой — концевые метильные группы, то производные меди представляют собой смолообразные продукты. Поэтому авторы предположили, что эти соединения полимерны, но дальнейшее изучение их не проводили.



XXXI

Так же как и *бис*-(основания Шиффа), Бейлар с сотрудниками [12, 193] изучал тиопиколинамиды, а Несмеянов с сотрудниками [225] — кетонимиды. В каждой из этих работ сначала получали бихелатный лиганд, который затем превращали в полимерное производное металла реакциями замещения — присоединения или гетероконденсации. Аналитические данные для полимеров тиопиколинамидных оснований XXXI ( $\text{X}$  — простая связь,  $\text{CH}_2$  или  $\text{SO}_2$ ;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Zn}$ ) показывали молекулярные веса выше 5000. Полученные порошки были термически устойчивы при температурах от 250 до 410°, причем производные цинка наиболее устойчивы со всеми лигандами. Кетонимидные полимеры XXXII получали действием  $\beta$ -хлорвинилфенилкетона на ароматический диамин в присутствии триметиламина с последующей



XXXII

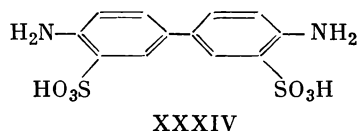
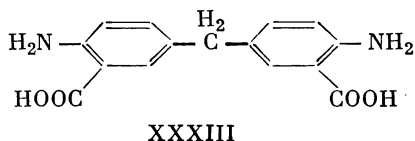
обработкой полученного лиганда ацетатом меди (II) в *N*, *N*-диметилформамиде или с использованием конденсации на поверхности раздела между хлорбензольным и водным растворами. Эти продукты представляют собой нерастворимые, тонкодисперсные порошки, устойчивые до 400° для *n*-фенилендиамина и до 350° для бензидина.

Дринкард и Чакраварти [79] получили *бис*-тиосемикарбазоны нафтазарина и терефталового альдегида и изучили их комплексы с цинком и никелем. Неплавкие черные порошки первого соединения по данным дифференциального термического анализа не разлагались до 400°, в то время как желтые неплавкие порошки последнего были устойчивы до 250°. Нерастворимость препятствовала определению молекулярного веса. Об изучении тиосемикарбазона нафтазарина сообщалось более подробно отдельно [62a].

#### О. *бис*-Аминокислоты и соответствующие хелатные лиганды

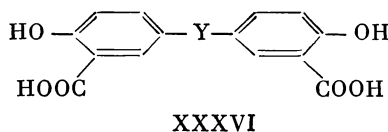
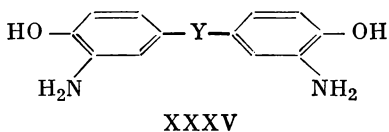
Недавно в литературе появились сообщения о металлических производных *бис*-аминокислот. Некоторые из этих соединений — мономеры, другие,

вероятно, — полимеры. В частности, сообщалось, что безводная соль меди  $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})$  не растворима в воде, хотя дигидрат растворим [290]. Как показывают модели, нельзя получить тетраэдратный мономер, и в таком случае возможно образование только полимеров. Некоторое время такой системой интересовался Бейлар со студентами [86, 138]. Они приготовили металлические производные соединений  $(\text{HOOC})(\text{H}_2\text{N})\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , XXXIII, XXXIV, N,N'-бензидиндиуксусной кислоты и  $\alpha,\alpha'$ -бензидиндисульфокислоты и нашли, что в общем эти производные представляют собой нерастворимые осадки, которые можно охарактеризовать только элементарным анализом. Родственные этим соединениям бис-аминофенолы [138] и бис-оксикислоты

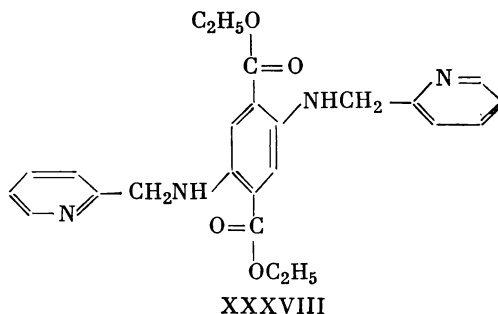
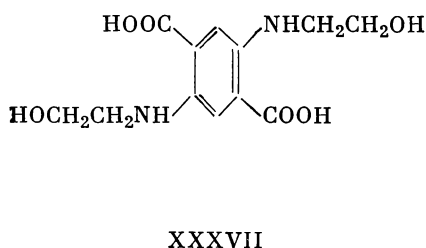


[188] были исследованы теми же авторами. Металлические производные соединения XXXV [ $\text{Y}$  = простая связь,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  или  $\text{SO}_2$ ] также представляют собой нерастворимые порошки.

Все эти продукты оказались менее устойчивыми, чем бис-8-оксихинолины, упомянутые выше, и, следовательно, менее интересными для исследователей. Такие же результаты были получены с XXXVI, где  $\text{Y}$  соответствует  $\text{CH}_2$  или  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .



Изучая N-замещенную 2,5-диаминотерефталевую кислоту, Улиг [297] выделил медное производное соединения XXXVII (1 : 1), которое, по его предположению, является высокополимерным соединением рассматриваемого



типа. Предполагается также, что производное кобальта (II) соединения XXXVIII (1 : 1) полимерно, однако в этом случае имеется катион с координационным числом шесть для кобальта (II), если предположить, что все возможные доноры действуют как таковые.

Маттисон с сотрудниками [204a] изучали интересный вариант. Они получили бихелатный лиганд  $n\text{-CH}_3\text{COCCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$ , который обладал аминокислотной функцией, с одной стороны, и функцией  $\beta$ -дикетона — с другой. На основе бериллия, меди, магния, никеля, иона уранила и цинка из этого лиганда получили соединения 1 : 1, предположительно полимеры. Все они представляли собой порошки, разлагающиеся в температурном интервале 300—450°.

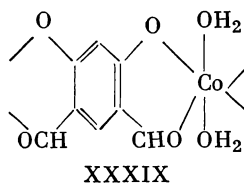
## П. Полимеры с двойным мостиком

В литературе сообщалось о совершенно ином виде полимеров, чем полимеры, составляющие цель большинства исследований в области координационных полимеров. Блок и его сотрудники [266] нашли, что ацетилацетонат хрома (III) реагирует с дифенилфосфиновой кислотой по реакции замещения—присоединения с образованием продукта, из которого они смогли выделить фракции с молекулярными весами от 5000 до 10 000, имеющие состав  $\{\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2\}_x$ . Структура этого полимера, вероятно, относится к типу, показанному на рис. 78, который обсуждался в разделе II, Б, 5, 6. Неожиданно выяснилось, что из растворимых фракций этого полимера можно получить нити и пленки. Это, по-видимому, говорит о том, что цепь из двойных мостиков не совсем жесткая. Это происходит благодаря спиральной природе цепи, обусловленной *цис*-конфигурацией мостиковых групп, и гибкости восьмичленных циклов, образованных двойными мостиками. Предполагают, что полимеры с такими двойными мостиками имеются в системах, содержащих анион  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}_2^-$  и медь (II), ион уранила или цирконий (IV) [13а, 115а].

## Р. Другие полимеры

Вещества, образующие нити, были получены также Карипидесом [139а] взаимодействием  $\text{KSSCOYOCSSK}$  с никелем (II), когда Y соответствует  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_6$ ,  $(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n$ , *m*- или *n*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4$ . Эти полимеры обладали низкой термической устойчивостью.

Бейлс и Калвин [13] при реакции ацетата кобальта (II) с 4-окси-5-формилсалициловым альдегидом выделили желтый порошок, который оказался дигидратом соединения 1 : 1. Этот продукт представляет собой линейный полимер с октаэдрическим кобальтом (II) XXXIX. Он легко теряет воду.

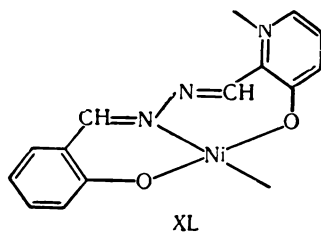


Джонс и Ди-Петро [136а] для *трис*-(2-оксифенил)-*етор*-триазиновых производных цинка и бериллия указали термическую устойчивость до 500°. Авторы полагали, что производное цинка — линейный полимер, а бериллия — образование 3 : 2 с поперечными связями. Так же были выделены производные 1 : 1 для меди (II), никеля, марганца (II), железа (II), кобальта (II) и магния. По-видимому, эти производные также являются линейными полимерами, хотя они оказались термически неустойчивыми. Линейные полимеры получены также с цинком и медью (II) с использованием связывающего лиганда, полученного после блокирования одной из гидроксильных групп в *трис*-(2-оксифенил)-*етор*-триазине метильной или ацетильной группой. Все эти продукты представляли собой порошки, которые можно было охарактеризовать только с помощью элементарного анализа и спектров.

Берлин и Кострома [20а] взяли патент на получение полимеров на основе необычного бихелатного лиганда из ферроцена. Реакция ферроцена с диазотированной *n*-аминосалициловой кислотой или *n*-аминосалициловым альдегидом дает соответствующие тетрасалициловые производные ферроцена. Эти производные затем взаимодействуют как бихелатные лиганды с различными солями металлов, образуя полимеры, которые обладают ферромагнитными свойствами после нагревания от 120 до 150°.

Фудзикава [101a] получил некоторые интересные смешанные образования на основе алюминия. Из-за трехвалентности алюминия симметричные бихелатобразующие агенты не дают нейтральных цепей. Поэтому Фудзикава попытался получить нейтральные цепи, получая сначала соединение алюминия с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$ , нафтазаринном или 2,5-диокси-*n*-бензохиноном, а затем проводя реакцию между полученным продуктом и 3,3',4,4'-тетраоксифенилом, 1,2,4,5-тетраоксибензолом или 5,5'-метилendisалициловой кислотой. Полученные полимеры не обладали высокой устойчивостью и, видимо, содержали окси- и кетогруппы.

Изучая гидразоны, Саккони [260, 261] нашел интересный вид координационного полимера. Он синтезировал некоторые гидразоны типа XL, содержащие четыре донорных положения, размещенных в пространстве так, что только три могут координироваться с одним центральным атомом. Путем замещения — присоединения эти гидразоны давали производные никеля, которые были диамагнитны, не плавилась и не разлагались до 350° и не растворялись в большинстве растворителей. Интересно отметить, что хотя эти продукты были получены в водно-аммиачных системах, они не содержали  $\text{NH}_3$ . Вероятно, в них проявляется очень сильная межмолекулярная координация. Магнитные свойства показывают, что эти соединения представляют собой типичные плоские соединения никеля (II), а остальные свойства предполагают полимерный характер. Хотя нет данных о молекулярном весе, структура XL кажется для них вполне возможной.



В литературе сообщалось, что бис-(основание Шиффа), полученное из гидразина и салицилальдегида, образует продукты такого же типа с никелем, медью, кадмием, кобальтом и цинком при реакции замещения — присоединения в растворе [195]. Эти продукты нерастворимы и обладают хорошей термической устойчивостью на воздухе до 250°.

Изучая неорганические полимеры, Лаубенгейер со студентами приготовили некоторые соединения алюминия и азота, которые они рассматривали как полимеры, содержащие четырехкоординационный алюминий [170]. Эти соединения были получены реакцией триэтилалюминия с хлоридом метиламмония с последующим термическим отщеплением этана. Конечный продукт  $\text{CH}_3\text{NAlCl}$  является аморфным нерастворимым нелетучим твердым веществом, для которого предполагается сетчатая структура. Молекулярные веса определить не удалось.

## V. ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИГАНДЫ

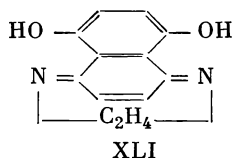
### A. Общий обзор

Осталось рассмотреть совершенно другой вид координационных полимеров. Известны некоторые материалы, в которых металлы связаны с полимерными лигандами таким способом, что координация непосредственно не входит в цепь полимера. В этом исследовании не делалось попытки включить все данные, имеющие отношение к рассматриваемой здесь большой области, так как подробное обсуждение ионообменных и прочих систем выходит за пределы настоящей работы. Будут рассмотрены исследования, направленные

на синтез координационных полимеров. Те работы, в которых не удалось выделить и охарактеризовать полимерные системы с координированным металлом, обсуждаться не будут. Такое до некоторой степени произвольное решение привело к исключению всех работ, посвященных полимерным лигандам и их способности соединяться с ионами металлов. Миллер [208] сделал обзор таких работ в 1957 г. и опубликовал аннотированную библиографию, включившую работы по 1956 г.

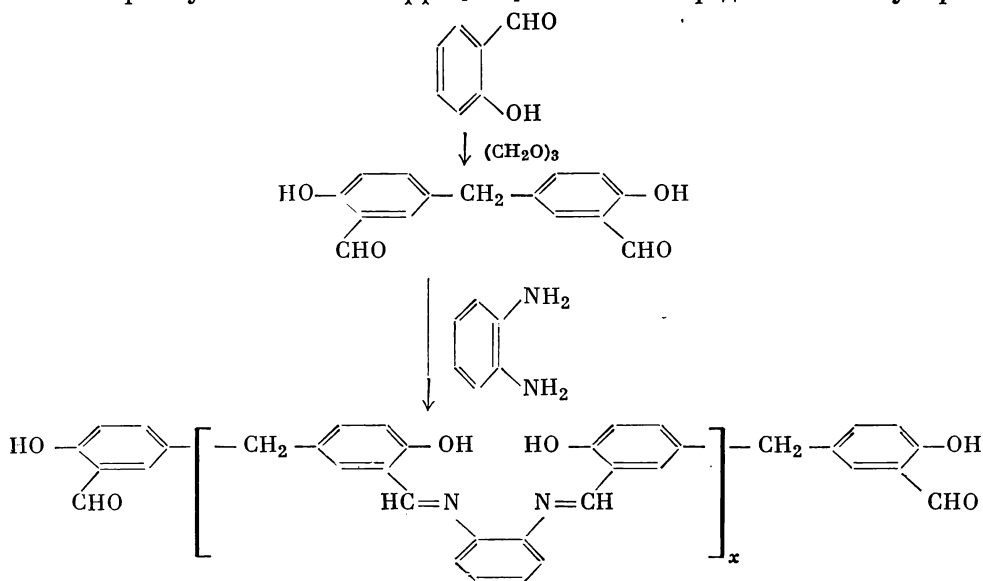
## Б. Полиазометины

Имелось несколько исследований по использованию полимеров, содержащих азометины в качестве полимерных лигандов. Дубский и сотрудники [81], по-видимому, первыми получили такие полимеры, но не смогли определить их природу. Изучая кетимины для микрохимического определения магния и бериллия, они получили производные 1 : 1 нафтазарина и этилендиамина, которым приписали формулу XLI. Однако такая структура стерически невозможна, и заключение Дринкарда и Чакраварти [79], что

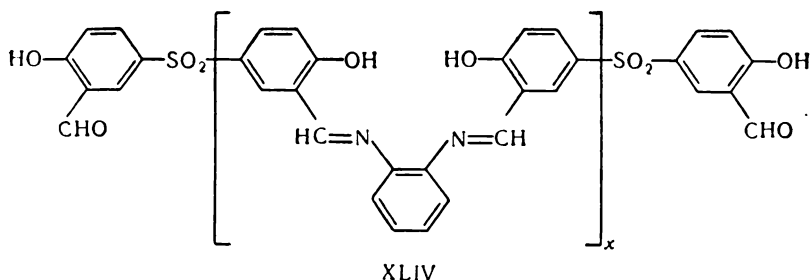
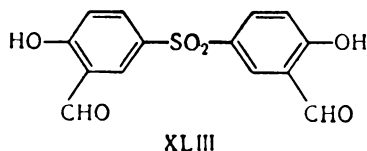
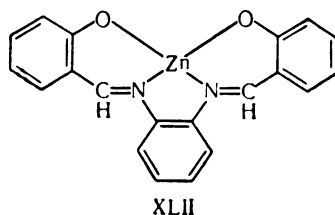


это полимер со степенью полимеризации около пяти, более обоснованно. Первые исследователи приготовили бериллиевое производное этого продукта, а позже было получено также медное производное, которое, по-видимому, имело такую же степень полимеризации, как и лиганд.

Марвел со студентами [9] изучал ряд поли-(оснований Шиффа). Они получили смолистые, содержащие металл материалы, которые были охарактеризованы недостаточно полно. Эти опыты касаются полимерных лигандов, полученных конденсацией мономерных оснований Шиффа с формальдегидом. Более подходящим методом получения полимерных оснований Шиффа оказался ступенчатый процесс (показанный ниже), по которому сначала получают диальдегид, а затем обрабатывают его диамином, что приводит к полимерному основанию Шиффа [199]. Попытки определить молекулярный



вес продукта потерпели неудачу. Этот полимер реагировал с ацетатами металлов в тетрагидрофуране, причем ион металла входил в полимер. Аналитические данные указывали степень полимеризации 45 для металлических производных меди, кобальта, цинка, никеля, железа и кадмия. Термическая устойчивость возрастала в порядке представленной последовательности металлов, но полимеры оказались менее устойчивы, чем мономерный прототип XLII. При 250° на воздухе все эти полимеры в течение трех часов теряли 11—26 % своего веса, а за двадцать восемь часов почти полностью разрушались. Пытаясь повысить термическую устойчивость [200], использовали соединение XLIII, чтобы получить полимер XLIV с молекулярным весом около 10 000



(по характеристической вязкости). Этот полимер с кобальтом, железом, никелем, медью и кадмием давал производные, которые обладали большей термической устойчивостью, чем метиленовые производные. Вероятно, такая устойчивость является следствием большей способности группы  $\text{SO}_2$  оттягивать электроны, что повышает кислотность фенола. Относительная независимость термической устойчивости от атмосферы говорит о том, что разложение имеет скорее термическую, чем окислительную природу. Дальнейшие попытки увеличить молекулярный вес полимерного основания Шиффа применением эмульсионной техники эксперимента не дали значительного повышения молекулярного веса, достаточного для изменения свойств полимера [195]. Замена гидразина *o*-фенилендиамин в синтезе полимерного основания Шиффа привела к низкой степени полимеризации. При этом не наблюдалось образования ясно выраженных металлических производных. О таких же полимерах сообщил Терентьев с сотрудниками [294a].

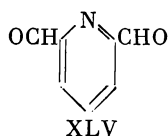
Гудвин и Бейлар [106a] получили шестидентатные полимерные основания Шиффа из XLIII или из соответствующего диальдегида с метиленовыми группами и триэтилентетрамина. Однако полимерные основания Шиффа трудно реагируют с соединениями металлов. Доказано, что прямая реакция триэтилентетраминового комплекса металла с диальдегидом является луч-



шим методом синтеза. Изучались следующие элементы: медь (II), кобальт (II), никель, железо (III), алюминий и хром (III). Термогравиметрический анализ полученных нерастворимых продуктов показал наибольшую устойчивость соединений с двухвалентными металлами и с основанием Шиффа, содержащим группы  $\text{SO}_2$ .

Один из учеников Бейлара [229a] исследовал применимость полимерных оснований Шиффа, приготовленных из *бис*- $\beta$ -дикетон $\alpha$  и этилендиамин $\alpha$ . Он нашел, что производные меди (II) и полимера 1,1,2,2-тетраацетилэтан-этилендиимина более устойчивы термически, чем полимер на основе меди и *бис*- $\beta$ -дикетона, для никеля наблюдается обратное. Медное (II) производное 1,1,3,3-тетрабензоилпропанэтилендииминного полимера, однако, менее устойчиво, чем полимер на основе соединения меди с соответствующим *бис*- $\beta$ -дикетоном.

Изучая тридентатные хелаты, Лайонс и Мартин [176] получили полимерные основания Шиффа, которые способны действовать только как нейтральные лиганды. Было найдено, что реакции XLV с этилендиамином, гексаметилендиамином и бензидином дают твердые неплавкие полимеры.



Последние два соединения легко образуют производные с сульфатом железа (II), в которых две полимерные единицы приходятся на один атом железа. Поэтому возможно, что железо здесь имеет координационное число шесть. Полимеры, содержащие железо, обладают необычными магнитными свойствами, они ферромагнитны. Вероятно, причину этого надо искать в спаривании атомов железа. Производные железа нерастворимы и не плавятся ниже  $300^\circ$ . Из-за нейтральной природы основания Шиффа полимер с координационным железом представляет собою катион. Кроме того, имеются отдельные анионы, обуславливающие электронейтральность всей системы. Такая ионная природа, без сомнения, оказывает влияние на свойства полимеров. В случае хлорида кобальта (II) с одним атомом кобальта связана только одна полимерная единица, поэтому предполагают наличие хлоридных мостиков между двумя цепями, чтобы обеспечить кобальту его координационное число. Хотя полимерное основание Шиффа, полученное из бензидина, обладает малым сродством к железу (II), оно легко соединяется с хлоридом меди (II). Это объясняется различной стереохимией (октаэдрической и планарной) данных элементов. Более легкое взаимодействие железа (II) с полимерами на основе этилендиамина и гексаметилендиамина объясняется, вероятно, также пространственными отношениями. По мнению авторов, в полимерах на основе этилендиамина и гексаметилендиамина две последовательные тридентатные единицы могут выступать в качестве шестидентатного хелатного образования.

## В. Поливинильные цепи

Исследовались некоторые полимеры поливинилового типа с координационными группами, связанными с основной цепью. Аримото и Хейвен [7] получили винилферроцен восстановлением и дегидратацией ацетилферроцена и затем изучили его полимеризацию. Гомополимеризация в присутствии кислоты или персульфата в качестве катализатора дает масла, а с азодиизобутиронитрильным катализатором — твердый продукт, плавящийся в интервале  $280\text{—}285^\circ$ . Соплимеризация с метилметакрилатом и со стиролом в присутствии этого катализатора также дает твердый продукт. Все твердые продукты

можно получить в виде прозрачных хрупких пленок из бензольного раствора. Сополимеризация с хлоропреном (персульфатный катализатор) дает эластомер. Формальдегид легко сшивает все эти полимеры и сополимеры. Следует отметить, что точная природа этих продуктов не установлена. Нет данных по молекулярному весу; в лучшем случае сообщаются анализы на железо. Однако в свете изучения этих систем Ченом, Фернандесом-Рефойо и Кассиди [66] полимерность этих продуктов не вызывает сомнения. Хотя не удалось установить природу обмена электронов полимера, авторы более полно проанализировали образцы поливинилдициклопентаденилжелеза (полученные по методу Аримото и Хейвена) и определили осмометрически молекулярный вес (48 600). Сульфирование полимера протекает неполно, так что продукт не имеет четко выраженного состава сульфопроизводного. В результате сульфирования устойчивость полимера к окислению снижается в большей степени, чем для алкилзамещенных ферроценов.

Колман и Рауш [68] изучили полученный ими же циннамоилферроцен. Гомополимеры не удалось получить обычным способом свободнорадикальной полимеризации ни в массе, ни в растворе. С другой стороны, при работе с азодиизобутиронитрилом в качестве инициатора методы полимеризации в массе и в растворе оказались успешными при получении сополимеров с виниловыми мономерами, а метод полимеризации в эмульсии привел к сополимерам с диенами. Успешно применялись для сополимеризации стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, 1,1-дигидроперфторбутилакрилат, этилакрилат, бутадиев и изопрен. Соплимеры размягчались от 130 до 275° и имели приведенную логарифмическую вязкость в пределах 0,1—1,2. Эти сополимеры не имеют каких-либо преимуществ по сравнению с обычными полимерами, применяемыми при высокой температуре.

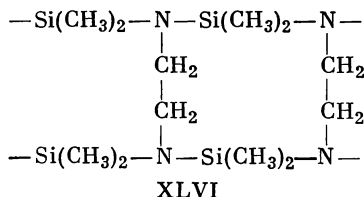
Сансони и Зигмунд [263a] сообщили о синтезе ферроценового полистирола в процессе реакции диазотирования. Они интересовались, в частности, восстановительной способностью железа в этой системе и нашли, что нормальный потенциал восстановления составляет 415 мВ. Полимер действует то как источник, то как резервуар электронов.

Марвел и Мартин [196] провели свободнорадикальную полимеризацию акрилатсодержащих основных карбоксилатов бериллия в присутствии перекиси бензоила как катализатора. И основной акрилат бериллия, и основной пентапропионат-моноакрилат бериллия дают нерастворимые продукты, хотя из последнего ожидали получить растворимый линейный полимер. Предполагают, что нерастворимость в обоих случаях вызывается образованием поперечных связей либо путем диспропорционирования, либо введением в начале реакции больше одной молекулы акрилата на один атом бериллия, что и приводит к сшиванию. Эти продукты представляют собою порошки, которые энергично разлагаются при 200°; термическая устойчивость их незначительна.

## Г. Другие полимеры

Были получены материалы путем обмена хелатных единиц между производными металла на основе летучего хелатного соединения и полимером, также содержащим хелатные группы [126]. Эти продукты являются полимерами, которые содержат координационные центры, служащие в качестве поперечных связей между молекулами заранее полученного полимера. Реакция полиаллилацетоацетата с бис-метилсалицилатом бериллия после сушки при 120° приводит к образованию твердой пленки. Можно использовать некоторые другие полимеры, включающие такие хелатные группы, как салицилат, кетоксим, диоксим, основание Шиффа и β-дикетон, и такие металлы, как медь, алюминий, железо и никель. Этим продуктам можно придать форму пленок, пластин или нитей до их затвердевания в процессе нагрева.

Изучение кремний- и азотсодержащих полимеров также привело к получению полимерных лигандов [209]. Реакция диметилдихлорсилана с этилендиамином дает полимер  $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}-)_x$  в виде нерастворимой фракции, которая не исследовалась далее. Кроме того, образуется фракция с молекулярным весом 1940, растворимая в ксилоле. Ксилольный раствор этой фракции вместе с хлоридом меди (II) кипятили с обратным холодильником в атмосфере азота. При этом этилендиамин отщепился в виде комплексного иона  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2^{2+}$  и полимер превратился в образование типа лестницы XLVI, которое можно координировать с хлоридом меди (II), в результате чего образуется нерастворимый в ксилоле гель. После удаления ксилола вымыванием остается порошок, который плавится при  $240^\circ$ , а затем

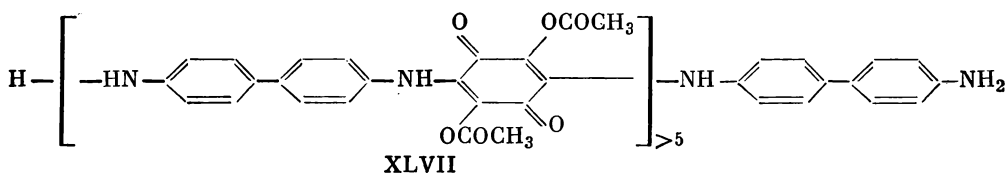


при охлаждении затвердевает в твердый смолистый материал. Объясняя эти факты, можно сказать, что гель — это набухший полимер, возможно сшитый атомами меди. Исходный полимерный силиламин реагирует и с хлоридом бериллия, но другим способом. В этом случае образуется продукт, в котором бериллий координирован с одной третью азота. После испарения ксилола из раствора продукта остается твердое, хрупкое, прозрачное смолистое вещество. Анализ показал, что с хлоридом бериллия лишь очень небольшая часть вещества составляет полимер типа лестницы. Относительная скорость гидролиза различных полимеров показывает, что координация с бериллием почти полностью подавляет склонность связи кремний — азот к гидролизу при комнатной температуре. Кроме того, найдено, что звено  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$  гидролизуетсся труднее, чем  $\text{N}-\text{Si}-\text{C}$ . Последнее наблюдение является следствием большего участия свободной электронной пары азота в связях типа  $d_\pi, p_\pi$ , когда азот соединен с двумя атомами кремния. В этом случае уменьшается доступность электронной пары, что сопровождается понижением химической активности. Хотя комплекс меди(II) с полимером типа лестницы не смогли изучить в условиях гомогенного гидролиза, как другие полимеры, качественные наблюдения показывают, что этот комплекс гидролизуетсся труднее всех других. Разница в поведении между комплексами меди и бериллия связана с различной стереохимией этих атомов: плоская модель, ведущая к структуре координационного полимера из силиламина, который способен легко отщеплять этилендиамин, и тетраэдрическая модель, не обеспечивающая таких благоприятных условий. Следует, однако, отметить, что разница в поведении может быть вызвана более прочной связью этилендиамина с медью, чем с бериллием.

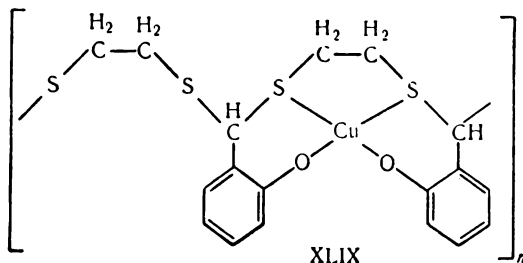
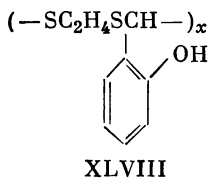
Проведено большое число исследований взаимодействия полиметилакрилата, полиакриловой кислоты и соответствующих полимеров с ионами металлов. Большинство этих работ посвящено обмену ионов и в них не ставили целью выделение продуктов; однако Берлин [20] предположил, что соединения, образованные полимерами и сополимерами акриловой кислоты с двух- и поливалентными металлами, могут быть использованы как термически устойчивые пластики. Керн с сотрудниками [143], изучая полимеры с реакционноспособными группами, превратил полиметилакрилат в полиакрилгидроксамовую кислоту путем обработки его гидроксиламином. Было найдено, что продукт с низким молекулярным весом образует комплексы со многими катионами металлов. Подробное изучение реакции с ионами железа (III) показало, что образуется нерастворимое соединение с тремя

полимерными единицами на один атом железа (III). Предполагаемая структура включает железо (III), связанное с тремя хелатными единицами  $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CO}(\text{NO})]-$ , что приводит к интенсивному сшиванию.

Берлин с сотрудниками [24, 27] получил полиаминохинон с хелатными свойствами XLVII реакцией бензидина с хлоранилом в присутствии ацетата натрия. У этого полимера с молекулярным весом около 2000 или степенью полимеризации 5 имелись прочная внутренняя водородная связь и неспаренные электроны. Он давал нерастворимые и неплавкие комплексы с медью и с другими металлами; продукты, содержащие медь, имеют почти такой же электронный парамагнитный резонанс, как и полимер, не связанный в комплекс.



Дринкард и Чакраварти [79] получили другой низкомолекулярный полимерный агент, способный к координации. Реакция салицилового альдегида с  $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SH}$  как в диоксане, так и в этаноле приводила к образованию полимера XLVIII со среднечисловым молекулярным весом около 5000. При добавлении аммиачного раствора хлорида меди (II) к спиртовому раствору полимеркапталла получался продукт, анализ которого соответствовал XLIX с  $n = 12$ .



В отсутствие аммиака второй атом меди (II) может координироваться с двумя атомами серы. Оба комплекса меди получены в виде осадков; при  $110^\circ$  они претерпевали эндотермическое превращение, природа которого осталась невыясненной; при  $200^\circ$  наблюдалось второе превращение.

## VI. ВЫВОДЫ

В заключение можно сказать, что изучение координационных полимеров как материалов, имеющих практическое значение, находится на самой начальной стадии. Большое внимание уделяется синтезу и характеристике систем с органическими лигандами. Существующие данные показывают, что такие системы, по-видимому, будут термически менее устойчивы, чем соответствующие мономеры, и, очевидно, изучение координационных полимеров в первую очередь принесет пользу в развитии методов полимеризации.

Характеристика продуктов представляет большие трудности из-за проблемы растворимости, которая также, по-видимому, определяет трудности в попытках увеличить степень полимеризации до больших значений, чем достигнутые для органических полимеров.

Существование ряда чисто неорганических координационных систем, обладающих до некоторой степени полимерным характером, не оставляет сомнений в том, что получить полностью неорганические координационные полимеры и найти им полезное применение — это только вопрос времени. Также нельзя сомневаться и в том, что получен ряд полуорганических координационных полимеров, хотя эти полимеры обладают низким молекулярным весом и недостаточно охарактеризованы. Многие опубликованные результаты не очень точны из-за больших трудностей, с которыми сталкиваются при идентификации полученных продуктов. В некоторых случаях представление о природе продукта основывается только на догадках. Эти догадки, вероятно, довольно часто оказываются почти правильными. Однако обоснование некоторых полученных полимеров следует рассматривать весьма критически, прежде чем строить широкие планы их получения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 3178.
2. Adachi J., Nippon Kagaku Zasshi, 76, 311 (1955).
3. Adams D. M., Chatt J., Guy R. G., Sheppard N., J. Chem. Soc., 1961, 738; Proc. Chem. Soc., 1960, 179.
4. Aebi F., Helv. Chim. Acta., 31, 369 (1948).
5. Amma E. L., Diss. Abs., 18, 1992 (1958).
6. Amon W. F., Jr., Kane M. W., пат. США 2505085 (1950).
- 6а. Андрианов К. А., Пичхадзе Ш. В., Высокомолекулярные соединения, 3, 577 (1961).
- 6б. Андрианов К. А., Пичхадзе Ш. В., Бочкарева И. В., Высокомолекулярные соединения, 3, 1321 (1961).
7. Arimoto F. S., Haven A. C., Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 6295 (1955).
8. Aroga S. D., Lipscomb W. N., Sneed M. C., J. Am. Chem. Soc., 73, 1015 (1951).
9. Asprey S. A., Diss. Abs., 15, 2008 (1955).
10. Бабаева А. В., Барановский И. Б., ЖНХ, 5, 360 (1960).
11. Bailar J. C., Jr., Advances in Chelate Chemistry — Abstracts of Symposium, Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, New York, 1955, p. 45.
12. Bailar J. C., Jr., Martin K. V., Judd M. L., McLean J. A., Jr., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., № 57/391, Pt. II (1958).
13. Bailes R. H., Calvin M., J. Am. Chem. Soc., 69, 1886 (1947).
- 13а. Baldwin W. H., Higgins C. E., J. Inorg. & Nucl. Chem., 17, 334 (1961).
14. Balthis J. H., пат. США 2621194 (1952).
15. Balz D., Plieth K., Z. Elektrochem., 59, 545 (1955).
16. Bandyopadhyay D., J. Indian Chem. Soc., 34, 798 (1957).
17. Bannister E., Wilkinson G., Chem. & Ind. (London), 1960, 318.
18. Barceló J. R., Spectrochim. Acta, 10, 245 (1958).
19. Bergerhoff G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 299, 328 (1959).
20. Берлин А. А., Успехи химии и технологии полимеров, сборник 2, 13 (1957).
- 20а. Берлин А. А., Кострома Т. В., пат. СССР 129018 (1960).
21. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2260; Высокомолекулярные соединения, 1, 1643 (1959).
22. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Шерле А. И., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2261, пат. СССР 126612 (1959).
- 22а. Берлин А. А., Богуславский Л. И., Бурштейн Р. К., Матвеева Н. Г., Шерле А. И., Шурмовская Н. А., ДАН СССР, 136, 1127 (1961).
23. Bever A. K., van, Rec. trav. chim., 57, 1259 (1938).
24. Bijvoet J. M., Claassen A., Karssen A., Verslag. Akad. Wetenschappen (Amsterdam), 35, 111 (1926); Chem. Abstr., 20, 2264<sup>2</sup> (1926).
25. Blake D., Calvin G., Coates G. E., Proc. Chem. Soc., 1959, 396.
26. Block B. P., The Chemistry of the Coordination Compounds (Bailar J. C., Jr., ed.) Reinhold, New York, 1956, p. 354 ff.

- 26a. Block B. P., Barth-Wehrenalp G., J. Inorg. & Nucl. Chem., в печати.  
266. Block B. P., Simkin J., Osone L. R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1749 (1962).  
27. Блюменфельд Л. А., Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Калмансон А. Э., Высокомолекулярные соединения, **1**, 1647 (1959).  
28. Boon J. W., MacGillavry C. H., Rec. trav. chim., **61**, 910 (1942).  
29. Bottei R. S., Gerace P. L., Abstr. Papers, 139th Meeting Am. Chem. Soc., St. Louis, Missouri, 1961, p. 16M.  
30. Bozorth R. M., J. Am. Chem. Soc., **44**, 2232 (1922).  
31. Braekken H., Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Forh., II, 1929, Medd. №. 48, 169 (1930); Chem. Abstr., **24**, 5559 (1930).  
32. Braekken H., Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Forh., **5** (11) (1932).  
33. Braekken H., Z. Krist., **74**, 67 (1930).  
34. Braekken H., Z. Krist., **83**, 222 (1932).  
35. Brasseur H., Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2886 (1938).  
36. Brasseur H., de Rassenfosse A., Nature, **143**, 332 (1939); Z. Krist., **101**, 389 (1939).  
37. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., WADC (Wright Air Develop. Center) Techn. Rept., **57/143**, Pt. IV (1960).  
37a. Breed L. W., Haggerty W. J., Jr., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., **57/143**, Pt. V (1960).  
38. Brehler B., Fortschr. Mineral., **38**, 198 (1960).  
39. Brehler B., Winkler H. G. F., Heidelberger Beitr. Mineral. u. Petrog., **4**, 6 (1954); Chem. Abstr., **48**, 7384c (1954).  
40. Brink C., Arkel A. E., van, Acta Cryst., **5**, 506 (1952).  
41. Brink C., Kroese H. A. S., Acta Cryst., **5**, 433 (1952).  
42. Brink C., MacGillavry C. H., Acta Cryst., **2**, 158 (1949).  
43. Brink C., Binnendijk N. F., Linde J., van der, Acta Cryst., **7**, 176 (1954).  
44. Brisi C., Ann. chim. (Rome), **42**, 356 (1952); Chem. Abstr., **47**, 3648h (1953).  
45. Brodersen K., Acta Cryst., **8**, 723 (1955).  
46. Brodersen K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **285**, 5 (1956).  
47. Brodersen K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **298**, 142 (1959).  
48. Brodersen K., Kunkel L., Chem. Ber., **91**, 2698 (1958).  
49. Brodersen K., Kunkel L., Z. anorg. u. allgem. Chem., **298**, 34 (1959).  
50. Brodersen K., Rüdorff W., Z. Naturf., **9b**, 164 (1954).  
51. Brosset C., Z. anorg. u. allgem. Chem., **235**, 139 (1937).  
52. Brosset C., Z. anorg. u. allgem. Chem., **239**, 301 (1938).  
53. Brosset C., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **25A** (19) (1948).  
54. Brown H. A., nar. CHIA 2934450 (1960).  
55. Brown I. D., Dunitz J. D., Acta Cryst., **13**, 28 (1960).  
56. Bucher A., nar. CHIA 2492732 (1949).  
57. Burg A. B., Mahler W., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2334 (1958).  
58. Cambi L., Gazz. chim. ital., **77**, 575 (1947).  
59. Cavalca L., Nardelli M., Coghi L., Nuovo cemento, **6**, 278 (1957).  
60. Cavalca L., Nardelli M., Fava G., Acta Cryst., **13**, 125 (1960); Proc. Chem. Soc., 1959, 159.  
61. Cavalca L., Nardelli M., Fava G., Acta Cryst., **13**, 594 (1960).  
62. Cavell R. G., Clark H. C., J. Inorg. & Nucl. Chem., **17**, 257 (1961).  
62a. Chakravarty D. N., Drinkard W. C., Jr., J. Indian Chem. Soc., **37**, 517 (1960).  
63. Charles R. G., J. Phys. Chem., **64**, 1747 (1960).  
64. Charles R. G., Pawlikowski M. A., J. Phys. Chem., **62**, 440 (1958).  
65. Charles R. G., Hickam W. M., Von Hoene J., J. Phys. Chem., **63**, 2084 (1959).  
66. Chen Y. H., Fernandez-Refojo M., Cassidy H. G., J. Polymer Sci., **40**, 433 (1959).  
67. Cohen A. J., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1955 (1951).  
68. Coleman L. E., Jr., Rausch M. D., J. Polymer Sci., **28**, 207 (1958).  
69. Colton R., Levitus R., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1960**, 4121.  
70. Cox E. G., Shorter A. J., Wardlaw W., Nature, **139**, 71 (1937).  
70a. Craven B. M., Hall D., Acta Cryst., **14**, 475 (1961).  
71. Cromer D. T., J. Phys. Chem., **61**, 1388 (1957).  
72. Cromer D. T., Larson A. C., Abstr. Papers 138th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y., 1960 p. 7N.  
73. Dahl L. F., Wampler D. L., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3150 (1959).  
74. Davey W. P., Phys. Rev., **19**, 248 (1922).  
75. Deeley C. M., Richards R. E., J. Chem. Soc., **1954**, 3697.  
76. Drago R. S., Kwon J. T., Archer R. D., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2667 (1958).  
77. Drinkard W. C., Jr., Diss. Abst., **17**, 499 (1957).  
78. Drinkard W. C., Jr., Bailar J. C., Jr., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4795 (1959).

79. Drinkard W. C., Jr., Chakravarty D. N., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., 59/761, 232 (1960).
80. Drinkard W. C., Jr., Ross D., Wiesner J., J. Org. Chem., 26, 619 (1961).
81. Dubský J. V., Langer A., Wagner E., Mikrochem. J., 22, 108 (1937).
82. Dunitz J. D., Acta Cryst., 10, 307 (1957).
83. Dwiggin C. W., Jr., Diss. Abs., 18, 1634 (1958).
84. Earwicker G. A., J. Chem. Soc., 1960, 2620.
85. Edwards A. J., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 1959, 4126.
86. Elliott J. R., диссертация, University of Illinois, Urbana, Illinois, 1943.
87. Elvidge J. A., Lever A. B. P., Proc. Chem. Soc., 1959, 195.
- 87a. Elvidge J. A., Lever A. B. P., J. Chem. Soc., 1961, 1257.
88. Epstein A., Wildi B. S., J. Chem. Phys., 32, 324 (1960).
89. Falqui M. T., Rollier M. A., Ann. chim. (Rome), 48, 1154 (1958).
90. Felmayer W., Wolf I., J. Electrochem. Soc., 105, 141 (1958).
91. Fernelius W. C., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., 56/203 (1956).
92. Fernelius W. C., Shamma M., Garofano N. R., Goldberg D. E., Martin D. F., Thomas F. D., III, WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., 56/203, Pt. II (1957).
93. Fernelius W. C., Shamma M., Davis L. A., Goldberg D. E., Martin B. B., Martin D. F., Thomas F. D., III, WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., 56/203, Pt III (1958).
94. Ferrari A., Baroni A., Atti accad. nazl. Lincei [6], 6, 418 (1927); Chem. Abstr., 22, 1257<sup>5</sup> (1928).
95. Ferroni E., Bondi E., J. Inorg. & Nucl. Chem., 8, 458 (1958).
96. Fisher P. J., Taylor N. E., Harding M. M., J. Chem. Soc., 1960, 2303.
97. Flumiani G., Bajić V., Monatsh., 72, 368 (1939).
98. Forsberg H. E., Acta Chem. Scand., 10, 1287 (1956).
99. Frank R. L., Clark G. R., Coker J. N., J. Am. Chem. Soc., 72, 1827 (1950).
100. Frank R. L., Baldoni A. A., Patterson T. R., Jr., AFOSR Tech. Rept., 58-18 (1958).
101. Frevel L. K., Rinn H. W., Acta Cryst., 9, 626 (1956).
- 101a. Fujikawa C. Y., Diss. Abs., 21, 3621 (1961).
102. Geller S., Bond W. L., J. Chem. Phys., 29, 925 (1958).
103. Gibson C. S., Proc. Roy. Soc., A173, 160 (1939).
- 103a. Giffen W. M., Diss. Abs., 22, 1399 (1961).
104. Глухов Н. А., Котон М. М., Митин Ю. В., Высокомолекулярные соединения, 2, 791 (1960).
105. Goebel M. T., Iler R. K., пат. США 2544666—2544668 (1951).
106. Goldsztaub S., Compt. rend. acad. sci., 198, 667 (1934).
- 106a. Goodwin H. A., Bailar J. C., Jr., J. Am. Chem. Soc., 83, 2467 (1961).
107. Горемыкин В. И., Гладышевская К. А., ЖОХ, 14, 13 (1944).
108. Gorsich R. D., J. Am. Chem. Soc., 82, 4211 (1960).
109. Горский В. С., Physik Z. Sowjetunion, 5, 367 (1934).
110. Grdenić D., Каменар В., Proc. Chem. Soc., 1960, 312.
- 110a. Grdenić D., Каменар В., Proc. Chem. Soc., 1961, 304.
111. Григорьев А. И., Новоселова А. В., Семененко К. Н., ЖНХ, 2, 2067 (1957).
112. Guggiari P. B., Ber., 45, 2442 (1912).
113. Gutmann V., Jack K. H., Acta Cryst., 4, 244 (1951).
114. Handy L. L., Gregory N. W., J. Am. Chem. Soc., 74, 891 (1952).
115. Hardt H. D., Z. anorg. u. allgem. Chem., 286, 254 (1956); 292, 53, 224, 257 (1957).
- 115a. Hardy C. J., Scargill D., J. Inorg. & Nucl. Chem., 17, 337 (1961).
116. Harmsen E. J., Z. Krist., 100, 208 (1938).
117. Haslam J. H., Advances in Chem. Ser., 23, 272 (1959).
118. Haslam J. H., пат. США 2621195 (1952).
119. Hauserman F. B., Advances in Chem. Ser., 23, 338 (1959).
120. Helmholtz L., J. Am. Chem. Soc., 69, 886 (1947).
- 120a. Hendra P. J., Powell D. B., J. Chem. Soc., 1960, 5105.
121. Herworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J., Acta Cryst., 10, 63 (1957).
122. Hesse R., cited in Åkerström S., Arkiv Kemi, 14, 387 (1959).
123. Hoard J. L., Grenko J. D., Z. Krist., 87, 110 (1934).
124. Hoffman C. J., Holder B. E., Jolly W. L., J. Phys. Chem., 62, 364 (1958).
125. Holst E. H., диссертация, Pennsylvania State University Park, Pennsylvania, 1955.
126. Hoover F. W., Miller H. C., пат. США 2933475 (1960); англ. пат. 791325 (1958), 807198 (1959).
127. Hoppe R., Angew. Chem., 71, 457 (1959).
128. Hoshino S., J. Phys. Soc. Japan, 7, 560 (1952); Chem. Abstr., 47, 8455a (1953).

129. Hovey R. J., O'Connell J. J., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3189 (1959).
130. Huggins M. L., Magill P. L., J. Am. Chem. Soc., **49**, 2357 (1927).
131. Hume D. N., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4423 (1950).
132. Hurd R. N., DeLaMater G., McElheny G. C., Pfeiffer L. V., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4454 (1960).
133. Iler R. K., пат. США 2273040 (1942).
134. Iler R. K., Hanthorn H. E., пат. США 2307045 (1943).
135. Irving R. J., J. Chem. Soc., **1956**, 2879.
- 135a. Jack K. H., Gutmann V., Acta Cryst., **4**, 246 (1951).
1356. Jain B. D., Singhal S. P., J. Inorg. & Nucl. Chem., **19**, 176 (1961).
136. Jensen K. A., Z. anorg. Chem., **252**, 227 (1944).
- 136a. Johns I. B., DiPietro H. R., J. Org. Chem., **27**, 592 (1962).
137. Joyner R. D., Kenney M. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5790 (1960).
138. Judd M. L., Diss. Abs., **19**, 2456 (1959).
- 138a. Kanda S., Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 1347 (1960); Chem. Abstr., **55**, 22994e (1961).
139. Kanda S., Saito Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 192 (1957).
- 139a. Karipides D. G., Diss. Abs., **22**, 59 (1961).
140. Kawai S., Hamaguchi H., Tatsumoto M., Bunseki Kagaku, **5**, 165 (1956); Chem. Abstr., **51**, 9401h (1957).
141. Keggin J. F., Miles F. D., Nature, **137**, 577 (1936).
142. Kenney C. N., Chem. & Ind. (London), **1960**, 880.
143. Kern W., Schulz R. C., Angew. Chem., **69**, 153 (1957).
144. Ketelaar J. A. A., Z. Krist., **80**, 190 (1931); **87**, 436 (1934).
145. Kharasch M. S., Beck T. M., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2057 (1934).
146. Kidani Y., Chem. & Pharm. Bull. (Tokyo), **6**, 563 (1958); **7**, 68 (1959).
147. Kinoshita Y., Matsubara I., Hibuchi T., Saito Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1221 (1959).
148. Kinoshita Y., Matsubara I., Saito Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 741 (1959).
149. Kinoshita Y., Matsubara I., Saito Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1216 (1959).
150. Kluiber R. W., Lewis J. W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5777 (1960).
151. Knobler C. B., Okaya Y., Pepinsky R., Z. Krist., **111**, 385 (1959).
152. Knobloch F. W., Diss. Abs., **20**, 1171 (1959).
153. Knobloch F. W., Rauscher W. H., J. Polymer Sci., **38**, 261 (1959).
154. Knox K., J. Chem. Phys., **30**, 991 (1959).
155. Kohlschütter V., Ber. deut. chem. Ges., **36**, 1151 (1903).
156. Kolditz L., Haage K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **301**, 36 (1959).
157. Kolditz L., Rehak W., Z. anorg. u. allgem. Chem., **300**, 322 (1959).
158. Kolkmeijer N. H., Hengel J. W. A., van, Z. Krist., **88**, 317 (1934).
159. Kondo M., Kubo M., J. Phys. Chem., **61**, 1648 (1957).
160. Коршак В. В., Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 14—18, 1960; Несмеянов А. Н., Коршак В. В. и др., ДАН СССР, **137**, 1370 (1961).
161. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Шеина В. Е., Высокомолекулярные соединения, **2**, 662 (1960).
162. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Сладков А. М., Шеина В. Е., Лунева Л. К., Высокомолекулярные соединения, **1**, 1764 (1959); Коршак В. В., Виноградова С. В., ДАН СССР, **138**, 1353 (1961).
163. Коршак В. В., Виноградова С. В., Артемова В. С., Высокомолекулярные соединения, **2**, 492 (1960).
164. Коршак В. В., Виноградова С. В., Бабчинер Т. М., Высокомолекулярные соединения, **2**, 498 (1960).
165. Krause R. A., Busch D. H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4830 (1960).
166. Krug J., Sieg L., Z. Naturf., **7a**, 369 (1952).
167. Kugler V., пат. СССР 85300 (1955); Farbe u. Lack, **65**, 378 (1959); J. Polymer Sci., **29**, 637 (1958).
168. Kugler V., пат. СССР 89453 (1959); Chem. Abstr., **54**, 8154h (1960).
169. Langkammerer C. M., пат. США 2489651 (1949); 2621193 (1952).
170. Laubengayer A. W., Smith J. D., Ehrlich G. G., J. Am. Chem. Soc., **83**, 542 (1961).
171. Lawton E. A., J. Phys. Chem., **62**, 384 (1958).
172. Lawton E. A., McRitchie D. D., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., **57/642** (1957).
173. Leussing D. L., Tischer T. N., J. Am. Chem. Soc., **83**, 65 (1961).
- 173a. Lever A. B. P., Lewis J., Nyholm R. S., Nature, **189**, 58 (1961).
174. Lewis J., Machin D. J., Nyholm R. S., Pauling P., Smith P. W., Chem. & Ind. (London), **1960**, 259.
175. Lindqvist I., Acta Cryst., **10**, 29 (1957).



176. Lions F., Martin K. V., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2733 (1957).
177. Lipscomb W. N., Acta Cryst., **4**, 156 (1951).
178. Lipscomb W. N., Acta Cryst., **4**, 266 (1951).
179. Long F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 537 (1951).
180. Low B. W., Hirshfeld F. L., Richards F. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4412 (1959).
181. Ludekens W. L. W., Welch A. J. E., Acta Cryst., **5**, 841 (1952).
182. Lüttringhaus A., Kullick W., Angew. Chem., **70**, 438 (1958); Makrom. Chem., **44—46**, 669 (1961).
183. Lux H., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Ed.), Ferdinand Enke, Stuttgart, 1954, p. 1126.
184. McCloskey A. L., Brotherton R. J., Woods W. G., English W. D., Boone J. L., Campbell G. W., Jr., Goldsmith H., Iverson M. L., Newsom H. C., Manasevit H. M., Petterson L. L., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept. 59/761 (1960).
185. MacGillavry C. H., Bijvoet J. M., Z. Krist., **94**, 231 (1936).
186. MacGillavry C. H., Wilde J. H. de, Bijvoet J. M., Z. Krist., **100**, 212 (1938).
187. MacGillavry C. H., Nijveld H., Dierdorp S., Karsten J., Rec. trav. chim., **58**, 193 (1939).
188. McLean J. A., Jr., Diss. Abs., **20**, 3065 (1960).
189. Malatesta L., Gazz. chim. ital., **72**, 484 (1942).
190. Malatesta L., J. Chem. Soc., **1955**, 3924; Rec. trav. chim., **75**, 644 (1956).
191. Malatesta L., Turner F., Gazz. chim. ital., **72**, 489 (1942).
192. Mangini A., Stratta R., Gazz. chim. ital., **62**, 686 (1932).
193. Martin K. V., J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
194. Martin R. L., Waterman H., J. Chem. Soc., **1959**, 2960.
195. Marvel C. S., Bonsignore P. V., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2668 (1959).
196. Marvel C. S., Martin M. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
197. Marvel C. S., Martin M. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6600 (1958).
198. Marvel C. S., Rassweiler J. H., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
199. Marvel C. S., Tarköy N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6000 (1957).
200. Marvel C. S., Tarköy N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 832 (1958).
201. Marvel C. S., Aspey S. A., Dudley E. A., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4905 (1956).
202. Marvel C. S., Audrieth L. F., Moeller T., Bailar J. C., Jr., WADC (Wright Air Develop. Center) Tech. Rept., 58/51, Pt. III (1960).
203. Машовец В. П., Белецкий М. С., Саксонов Ю. Г., Свобода Р. В., ДАН СССР, **113**, 1290 (1957).
204. Mathews F. S., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4745 (1958); J. Phys. Chem., **63**, 845 (1959).
- 204a. Mattison L. E., Phipps M. S., Kazan J., Alfred L., J. Polymer Sci., **54**, 117 (1961).
205. Meisel K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **207**, 121 (1932).
206. Mellor D. P., Coryell C. D., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1786 (1938).
207. Meriwether L. S., Colthup E. C., Fiene M. L., Cotton F. A., J. Inorg. & Nucl. Chem., **11**, 181 (1959).
208. Millar J. R., Chem. & Ind. (London), **1957**, 606.
209. Minné R., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5625, 5628 (1960).
210. Moeller R. D., Schonfeld F. W., Tipton C. R., Jr., Weber J. T., Trans. Am. Soc. Metals, **43**, 39 (1951).
211. Møller C. K., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. fys. Medd., **32** (2), 1 (1959); Nature, **180**, 981 (1957).
212. Møller C. K., Nature, **182**, 1436 (1958).
213. Müller W., репр. пат. 936332 (1955).
214. Muetterties E. L., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1082 (1960).
215. Nardelli M., Chierici I., Gazz. chim. ital., **87**, 1478 (1957).
216. Nardelli M., Fava G., Acta Cryst., **12**, 727 (1959).
217. Nardelli M., Fava G., Gazz. chim. ital., **88**, 536 (1958).
218. Nardelli M., Fava G., Proc. Chem. Soc., **1959**, 194.
219. Nardelli M., Braibanti A., Fava G., Gazz. chim. ital., **87**, 1209 (1957).
220. Nardelli M., Cavalca L., Fava G., Gazz. chim. ital., **87**, 1232 (1957).
221. Nardelli M., Coghi L., Azzoni G., Gazz. chim. ital., **88**, 235 (1958).
222. Nardelli M., Fava G., Branchi G., Acta Cryst., **13**, 898 (1960).
223. Nast R., Rückemann H., Chem. Ber., **93**, 584 (1960).
224. Natta G., Atti accad. nazl. Lincei [6], **5**, 1003 (1927); Chem. Abstr., **22**, 3378 (1928).
- 224a. Natta G., Corradini P., Allegra G., J. Polymer Sci., **51**, 339 (1961).
225. Несмеянов А. Н., Рубинская М. И., Слонимский Г. Л., Высокомолекулярные соединения, **2**, 526 (1960).

- 225a. Newman G., Powell D. B., J. Chem. Soc., 1961, 477.  
226. Nieuwenkamp W., Bijvoet J. M., Z. Krist., 84, 49 (1933).  
227. Nijssen L., Lipscomb W. N., Acta Cryst., 5, 604 (1952).  
228. Nijssen L., Lipscomb W. N., Acta Cryst., 7, 103 (1954).  
229. O'Brien T. D., The Chemistry of the Coordination Compounds (J. C. Bailar, Jr., Ed.), Reinhold, New York, 1956, p. 382 ff.  
229a. Oh J. S., Diss. Abs., 22, 61 (1961).  
230. Olson M. H., канад. пат. 579270, 579271 (1959); пат. США 2693458 (1954).  
231. Oswald H. R., Helv. Chim. Acta, 43, 77 (1960).  
232. Oswald H. R., Jaggi H., Helv. Chim. Acta, 43, 72 (1960).  
233. Owen J. E., Joyner R. D., Kenney M. E., Abstr. Papers 139th Meeting Am. Chem. Soc., St. Louis, Missouri, 1961, p. 17M.  
234. Patterson T. R., Pavlik F. J., Baldoni A. A., Frank R. L., J. Am. Chem. Soc., 81, 4213 (1959).  
235. Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 15, 709 (1929).  
236. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.  
237. Pauling L., Hoard J. L., Z. Krist., 74, 546 (1930).  
238. Pfeiffer P., Pfitzner H., J. prakt. Chem., 145, 243 (1936).  
239. Порай-Кошиц М. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 740 (1956); ЖНХ, 4, 332 (1959).  
240. Powell H. M., Brewer F. M., J. Chem. Soc., 1938, 197.  
241. Powell H. M., Rayner J. H., Nature, 163, 566 (1949).  
242. Prasad S., Srivastava K. P., J. Indian Chem. Soc., 35, 793 (1958).  
243. Prosen R. J., Trueblood K. N., Acta Cryst., 9, 741 (1956).  
244. Rau R. L., Diss. Abs., 16, 232 (1956).  
245. Rây P., Rây R. M., J. Indian Chem. Soc., 3, 118 (1926).  
246. Rây P., Sahu H., J. Indian Chem. Soc., 23, 161 (1946).  
247. Rayner J. H., Powell H. M., J. Chem. Soc., 1952, 319.  
248. Rayner J. H., Powell H. M., J. Chem. Soc., 1958, 3412.  
249. Reid T. S., англ. пат. 802962 (1958); канад. пат. 568082, 568083 (1958); герм. пат. 958831 (1957); пат. США 2662835 (1953).  
250. Rigamonti R., Gazz. chim. ital., 68, 803 (1938).  
251. Rollier M. A., Arregghini E., Gazz. chim. ital., 69, 499 (1939).  
252. Rüdorff W., Brodersen K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 270, 145 (1952); Z. Naturf., 7b, 56 (1952).  
253. Rüdorff W., Brodersen K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 274, 323 (1953).  
254. Rüdorff W., Kändler J., Naturwiss., 44, 418 (1957).  
255. Rüdorff W., Stegemann K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 251, 376 (1943).  
256. Rüdorff W., Ruston W. R., Scherhauser A., Acta Cryst., 1, 196 (1948).  
257. Rüdorff W., Kändler J., Lincke G., Babel D., Angew. Chem., 71, 672 (1959).  
258. Rundle R. E., Goring J. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5337 (1950).  
259. Rust J. B., Segal C. L., Takimoto H. H., Research on high temperature Polymers. Tech. Rept. № 3 to the Office of Naval Research, March 1 to September 1, 1959.  
259a. Ryan T. D., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 83, 2814 (1961).  
260. Sacconi L., Gazz. chim. ital., 83, 894 (1953); Z. anorg. u. allgem. Chem., 275, 249 (1954).  
261. Sacconi L., Caroti G., Z. anorg. u. allgem. Chem., 271, 176 (1953).  
262. Saito Y., Kanda S., япон. пат. 7241 (1959).  
263. Sands D. E., Zalkin A., Elson R. E., Acta Cryst., 12, 21 (1959).  
263a. Sansoni B., Sigmund O., Angew. Chem., 73, 299 (1961).  
264. Šćavničar R., Acta Cryst., 9, 956 (1956).  
265. Šćavničar S., Acta Cryst., 8, 379 (1955).  
265a. Schäfer H. L., Kling O., Z. anorg. u. allgem. Chem., 309, 245 (1961).  
266. Schlenker F., репм. пат. 1018624 (1957); 1045093 (1958); Kunststoffe, 47, 7 (1957).  
267. Schmitz-Dumont O., Z. Elektrochem., 47, 221 (1941).  
268. Schmitz-Dumont O., Bornefeld H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 287, 120 (1956).  
269. Schmitz-Dumont O., Fischer R., Z. anorg. u. allgem. Chem., 285, 303 (1956).  
270. Schmitz-Dumont O., Fuchtenbusch F., Z. anorg. u. allgem. Chem., 284, 278 (1956).  
271. Schmitz-Dumont O., Hilger W., Z. anorg. u. allgem. Chem., 300, 175 (1959).  
272. Schmitz-Dumont O., Kron N., Z. anorg. u. allgem. Chem., 280, 180 (1955).  
273. Schmitz-Dumont O., Ohler K. H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 306, 63 (1960).

274. Schmitz-DuMont O., Schulte H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 282, 253 (1955).
275. Schmitz-DuMont O., Pilzecker J., Piepenbrink H. F., Z. anorg. u. allgem. Chem., 248, 175 (1941).
276. Schmitz-DuMont O., Simons P., Broja G., Z. anorg. Chem., 258, 307 (1949).
277. Schmitz-DuMont O., Broja H., Piepenbrink H. F., Z. anorg. Chem., 253, 118 (1947).
278. Schmitz-DuMont O., Broja H., Piepenbrink H. F., Z. anorg. Chem., 254, 329 (1947).
279. Schmitz-DuMont O., Nagel F., Schaal W., Angew. Chem., 70, 105 (1958).
280. Schwarzenbach G., Zobrist A., Helv. Chim. Acta, 35, 1291 (1952).
281. Scouloudi H., Acta Cryst., 6, 651 (1953); Scouloudi H., Carlisle C. H., Nature, 166, 357 (1950).
282. Sears D. R., Diss. Abs., 19, 1225 (1958).
283. Шугам Е. А., Жданов Г. С., ЖФХ, 20, 247 (1945).
284. Simkin J., Block B. P., Abstr. Papers 136th Meeting Am. Chem. Soc. Atlantic City, New Jersey, 1959, p. 18 N.
285. Simkin J., Block B. P., J. Inorg. & Nucl. Chem., 23, 253 (1961).
286. Смирнова Л., Бререр А. Р., Жданов Г. С., ЖФХ, 15, 255, 276 (1941).
287. Smith H. G., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 80, 5075 (1958).
288. Sowerby D. B., Audrieth L. F., J. Chem. Educ., 37, 134 (1960).
289. Sprague Electric Co., High temperature dielectric films. Final Report to Signal Corps, 1952, PB 114096.
290. Stephen H., Weizman C., J. Chem. Soc., 103, 269 (1913).
291. Stratton W. J., Busch D. H., J. Am. Chem. Soc., 82, 4834 (1960).
292. Strock L. W., Z. physik Chem., B25, 441 (1934); B31, 132 (1935).
293. Строганов Е. В., Овчинников К. В., Вестник Ленинградского университета, 12 (22), Сер. физики и химии, 4, 152 (1957).
294. Takimoto H. H., Rust J. B., J. Org. Chem., 26, 2467 (1961).
- 294а. Терентьев А. П., Родэ В. В., Рухадзе Е. Г., Высокомолекулярные соединения, 2, 1557 (1960).
295. Тищенко Г. Н., Труды Института крист. АН СССР, 11, 93 (1955).
296. Tobolsky A. V., частное сообщение.
- 296а. Турова Н. Я., Новоселова А. В., Семененко К. Н., ЖНХ, 5, 828 (1960).
297. Uhlig E., Z. anorg. u. allgem. Chem., 306, 71 (1960); 312, 332 (1961).
298. Underwood A. L., Toribara T. Y., Neuman W. F., J. Am. Chem. Soc., 72, 5597 (1950).
299. Вайнштейн Б. К., ДАН СССР, 68, 301 (1949).
300. Вайнштейн Б. К., ДАН СССР, 83, 227 (1952).
301. Вайнштейн Б. К., ЖФХ, 26, 1774 (1952).
302. Verweel H. J., Bijvoet J. M., Z. Krist., 77, 122 (1931).
303. Von Hoene J., Charles R. G., Hickam W. M., J. Phys. Chem., 62, 1098 (1958).
304. Vorres K. S., Donohue J., Acta Cryst., 8, 25 (1955).
305. Watt G. W., McCarley R. E., J. Am. Chem. Soc., 79, 4585 (1957).
306. Weiser H. B., Milligan W. O., Bates J. B., J. Phys. Chem., 46, 99 (1942).
307. Weiss A., Damm K., Z. Naturf., 9b, 82 (1954).
308. Weiss A., Weiss A., Z. Naturf., 11b, 604 (1956).
309. Wells A. F., Z. Krist., 100, 189 (1938).
310. Wells A. F., J. Chem. Soc., 1947, 1662.
311. Wells A. F., J. Chem. Soc., 1947, 1670.
312. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 2nd ed. Oxford Univ. Press, London and New York, 1950.
313. West C. D., Z. Krist., 88, 173 (1934); 90, 555 (1935).
314. Wilkins J. P., Wittbecker E. L., пат. США 2659711 (1953).
315. Wilsdorf H., Acta Cryst., 1, 115 (1948).
316. Wilsey R. B., Phil. Mag., 42, 262 (1921); Chem. Abstr., 15, 3937<sup>5</sup> (1921).
317. Wilsey R. B., Phil. Mag., 46, 487 (1923); Chem. Abstr., 18, 2<sup>8</sup> (1924).
318. Wooster N., Z. Krist., 74, 363 (1930).
319. Wooster N., Z. Krist., 83, 35 (1932).
320. Wyckoff R. W. G., Posnjak E., J. Am. Chem. Soc., 44, 30 (1922).
321. Wymore C. E., Bailar J. C., Jr., J. Inorg. & Nucl. Chem., 14, 42 (1960).
322. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 1, 265 (1948); J. Chem. Phys., 16, 254 (1948).
323. Захаркин Л. И., Савина Л. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1039.
324. Жданов Г. С., ДАН СССР, 31, 352 (1941).
325. Жданов Г. С., Шугам Е. А., ЖФХ, 20, 253 (1945).

# Полимеры с дефицитом электронов

*А. Лефлер*

## 1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

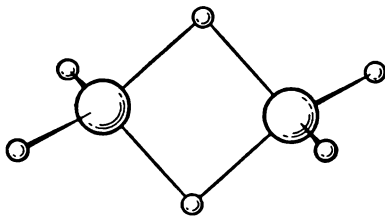
История соединений, которые являются полимерами вследствие недостатка (дефицита) электронов, довольно типична для истории научных достижений. Открытие было некогда опубликовано в малоизвестном журнале, однако интереса не вызвало и превратилось в старый факт, выпавший из поля зрения теории, господствовавшей в этой области. Впоследствии исследователи время от времени возвращались к изучению этой проблемы и либо поверхностно истолковывали факты, либо отрицали наличие какой бы то ни было аномалии. Двумя очень хорошими примерами такого рода являются соединения с дефицитом электронов и ареновые комплексы хрома. Оба эти класса веществ были открыты в первом двадцатилетии нашего века, однако основные принципы их химического строения начали понимать лишь четверть века спустя.

Первым понятным примером из открытых соединений с дефицитом электронов был диборан  $B_2H_6$ , который является одним из членов ряда борородов, занимавших значительное место в научных исследованиях Стока [53]. Действительно, хотя диборан не был первым из полученных соединений этого класса гидридов, однако он является простейшим членом этого ряда, и его строение представляло наиболее явный вызов существовавшим тогда теориям химической валентности. Не было сомнений в эмпирической формуле диборана и его молекулярном весе, так же как не было сомнений и относительно числа электронов, имеющихся у бора и водорода для образования связей. Единственный достигнутый тогда вывод заключался в том, что имеющихся электронов недостаточно, чтобы связать 2 атома бора и 6 атомов водорода посредством двухэлектронных связей, как это требовалось с позиций классических теорий связи. Сиджвик [51] предположил, что электронные пары использованы в связях бор — бор и в четырех связях бор — водород, в то время как между атомами бора и двумя остающимися атомами водорода образуются одноэлектронные связи. Впоследствии резонанс 6 электронных пар между 7 положениями был предположен Г. Льюисом [26]. Эти теории рассмотрены Полингом во втором издании книги «Природа химической связи» [37].

Фактически одним из наиболее серьезных препятствий к выявлению истинной природы связи в диборане была неправильная картина геометрии этой молекулы. Результаты раннего исследования диборана методом дифракции электронов были интерпретированы, исходя из ошибочной этаноподобной структуры [4]. Правильное строение диборана изображено на рис. 104. Как ни странно, но эта мостиковая структура была впервые предложена Дилти еще в 1921 г. [16], однако серьезно не рассматривалась вплоть до 1943 г., пока соответствующие физические измерения не были вновь обсуждены [31]. Подтверждение мостикового строения было дано новыми измерениями дифракции электронов [20] и спектроскопическим исследованием [41].

Сравнение второго и третьего изданий «Природы химической связи» [37], так же как и рассмотрение недавних обзорных статей [28, 54], показывает, сколько радикально изменилась эта область между 1940 и 1960 гг.

Открытие других примеров химических связей, не объяснимых на основе двухэлектронных связей, все более бросало вызов существующей теории валентности. Хотя примеры ассоциации в растворе были известны, например тетрамерная природа триметилиндия в бензоле [15], однако открытие в 1941 г. Лаубенгейером и Гиллиамом [24] того факта, что триметилалюминий является димером в газовой фазе, имело особенное значение; сообщенное значение теплоты диссоциации  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  было равно 20,2 ккал/моль и едва ли могло быть объяснено как результат некоего вида ассоциации.



Р и с. 104. Строение диборана.

Было очевидно, что от более общей теории требовалось объяснение различных примеров соединений, ставших известными как *соединения с дефицитом электронов*, чтобы понять тот факт, что может не хватать валентных электронов для соединения между собой соседних атомов посредством двухэлектронных связей. В своей классической работе (1947 г.) Рандл [44] обсудил эти соединения с общей точки зрения, разлив представление о «полусвязи», в которой один атом образует более одной связи посредством одной связывающей орбиты, используя при этом только одну электронную пару. Идея полусвязей, известных сейчас как *трехцентровые связи*, удовлетворительно объясняет большинство соединений с дефицитом электронов [55].

## II. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ С ДЕФИЦИТОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Термин «дефицит электронов», как отмечено выше, был применен к молекулам с числом связей большим, нежели число связывающих электронных пар. Рандл [44] указал, что в молекулах с дефицитом электронов имеется один набор атомов А, у которых валентных электронов меньше, чем устойчивых связывающих орбит (т. е. атомов металла), и другой набор атомов В, которые могут рассматриваться как дефицитные в отношении устойчивых орбит (т. е. атомов неметалла). Максимальное использование устойчивых орбит может быть достигнуто только в том случае, если В использует некоторые из его связывающих орбит для образования более одной связи, причем эта тенденция использовать все орбиты с низкой энергией представляет собой основное свойство связи с дефицитом электронов [45].

Простейший и наиболее полезный способ рассмотрения этих соединений исходит из трехцентровых связей. Например, в «нормальной» связи В—Н, которая может быть названа двухцентральной связью, каждый атом предоставляет одну (атомную) орбиту; эти орбиты взаимодействуют, образуя одну связывающую и одну разрыхляющую орбиты. Вклад каждого из атомов В и Н составляет один электрон, что как раз достаточно для заполнения связывающей молекулярной орбиты, отвечающей образованию ковалентной связи. В мостике В—Н—В каждый атом предоставляет одну атомную орбиту, и эти три орбиты взаимодействуют, образуя одну связывающую, одну

несвязывающую и одну разрыхляющую орбиту; два электрона заполняют связывающую орбиту, образуя трехцентровую связь. Описание связи может быть дано также в виде резонанса между структурами с одинарными связями [37], однако такое описание кажется менее полезным.

Это рассуждение весьма легко обобщается [17]: если атомы молекулы предоставляют  $n$  орбит и  $m$  электронов, то случай  $m = n$  благоприятствует образованию обычных двухэлектронных связей; в случае  $m > n$  электроны, находящиеся в избытке сверх того количества, которое размещается на связывающих орбитах, будут присутствовать в виде неподеленных пар, как, например, в аммиаке; наконец, в случае  $m < n$ , как в бороводородах, часть связей будет трехцентровыми.

Указанные формальные условия для образования связей с дефицитом электронов являются необходимыми, но отнюдь не достаточными. Природа связи в значительной мере определяется рядом других факторов, таких, как различия в электроотрицательностях, образование  $\pi$ -связей и стерические условия. Например, бороводороды и гидрид бериллия являются соединениями с дефицитом электронов, но гидрид лития имеет ионное строение типа хлористого натрия.

Особый интерес представляют метильные соединения металлов главной подгруппы III группы элементов периодической системы [10]. Хотя все они удовлетворяют формальным условиям образования связей с дефицитом электронов, только триметилалюминий является димером в газовой фазе; в то же время газообразные триметилбор, триметилгаллий и триметилиндий являются мономерами. Однако в бензольном растворе и в твердом состоянии триметилиндий является тетрамером, в то время как триметилгаллий в бензольном растворе является мономером.

В качестве причины, почему не димеризуется триметилбор, были предложены стерические факторы [44]. Согласно этой точке зрения, радиус атома бора достаточно мал, чтобы при том значении мостикового угла, какой найден для  $Al_2(CH_3)_6$ , взаимодействие бор — бор оказалось очень слабым; неустойчивость  $B_2(CH_3)_6$  приписывают этому обстоятельству, поскольку расчеты для  $Al_2(CH_3)_6$  показывают, что связь металл — металл является весьма существенной [27]. Другое возможное объяснение было предложено Малликоном [34], который приписал мономерный характер триметилбора сверхсопряжению с  $\pi$ -связью C — B [14], точно так же, как галогениды бора являются мономерными и плоскими молекулами вследствие сопряжения с неподеленными электронными парами атомов галогенов; мономер триметилалюминия должен быть менее устойчив, поскольку для элементов третьего периода двоевязность выражена слабее. Было сделано предположение, что отталкивание между внутренними оболочками двух атомов металла играет роль в случае триметилгаллия и триметилиндия [27].

### III. ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ С ДЕФИЦИТОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Все металлы и гексабориды металлов  $MB_6$  являются веществами с дефицитом электронов [37, 44]. Поскольку структурные особенности, обычно связываемые с термином «полимер», у них отсутствуют, эти вещества здесь не обсуждаются. Однако стоит отметить, что связь с дефицитом электронов в металлах и боридах может приводить к весьма высокой термической устойчивости. Как отмечено ниже, открытие все более сложных бороводородов позволяет предположить, что в конечном счете могут быть созданы линейные полимерные молекулы со связями, совершенно аналогичными связям в боридах. Некоторые из обсужденных здесь веществ с дефицитом электронов, например диметилбериллий, действительно заслуживают названия «полимер». Большинство из них являются димерами или тримерами, и можно думать, что для этих веществ будут найдены пути достижения более

## Некоторые примеры полимеров с дефицитом электронов

Соединение	Свойства
<i>Алкильные соединения<sup>а</sup></i>	
$(\text{CH}_3\text{Li})_n$	Нелетучий белый порошок, не растворимый в углеводородах, но растворимый в эфире; $n$ равно 3.
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_n$	Кристаллическое вещество, т. пл. $95^\circ$ , растворимое в бензоле; в газовой фазе $n$ меняется до 6.
$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_n$	Вязкая жидкость, растворимая в углеводородах; перегоняется в вакууме при $80\text{—}100^\circ$ ; $n$ равно 7 в бензоле и 5 в диэтиловом эфире.
$\{(\text{CH}_3)_2\text{Be}\}_n$	Бесцветное сублимирующееся твердое вещество; экстраполированное давление паров $760\text{ мм рт. ст.}$ при $217^\circ$ ; растворимо в эфирах, но не растворимо в углеводородах; величина $n$ меняется, однако в газовой фазе принимает значение от 1 до 3.
$\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}\}_n$	Жидкость с экстраполированной т. кип. $194^\circ$ , давление паров $4\text{ мм рт. ст.}$ при $93\text{—}95^\circ$ ; растворима в бензоле и простых эфирах.
$\{(\text{CH}_3)_2\text{Mg}\}_n$	Пирофорное твердое вещество, немного растворимое в эфире и с трудом сублимирующееся в вакууме или в токе паров эфира.
$\{(\text{CH}_3)_3\text{Al}\}_2$	Пирофорная жидкость, т. пл. $15^\circ$ , т. кип. $126^\circ$ ; в газовой фазе при $100\text{—}160^\circ$ , по-видимому, частично диссоциирована; теплота диссоциации $20,2\text{ ккал/моль}$ .
$\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\}_2$	Пирофорная жидкость, т. пл. $-52,5^\circ$ , т. кип. $185,6^\circ$ ; в газовой фазе частично диссоциирована.
$\{(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}\}_2$	Пирофорная жидкость, т. пл. $-107^\circ$ , т. кип. $248\text{—}252^\circ$ ; димер в бензоле, однако мономер в газовой фазе; изопропиловый изомер является мономером в бензоле.
$\{(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}\}_2$	Легко окисляющаяся жидкость; в циклогексане частично диссоциирована.
$\{(\text{CH}_3)_3\text{In}\}_4$	Кристаллическое вещество, т. пл. $88^\circ$ , т. кип. $136^\circ$ ; тетрамер в бензоле, однако мономер в газовой фазе; все остальные алкильные соединения индия являются мономерами в бензоле.
$\{(\text{CH}_3)_4\text{Pt}\}_4$	Твердое вещество; разлагается без плавления; растворимо в бензоле, эфире, ацетоне и петролейном эфире.
$\{\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CO}\}_n$	Т. кип. меняется в зависимости от $n$ в пределах $65\text{—}110^\circ$ при $0,1\text{ мм рт. ст.}$
<i>Гидриды<sup>б</sup></i>	
$\text{B}_2\text{H}_6$	Газ, т. пл. $-165,5^\circ$ , т. кип. $-92^\circ$ ; растворим в простых эфирах, в газовой фазе недиссоциирован.
$\text{B}_4\text{H}_{10}$	Жидкость, т. пл. $-120^\circ$ , т. кип. $18^\circ$ ; при комнатной температуре вещество неустойчиво.
$\text{B}_5\text{H}_9$	Жидкость, т. пл. $-46,9^\circ$ , т. кип. $65^\circ$ ; вещество устойчиво до температуры выше $150^\circ$ ; с воздухом реагирует со взрывом; по отношению к чистой воде устойчиво.

Соединение	Свойства
$B_{10}H_{14}$	Твердое вещество, т. пл. $99,7^\circ$ , т. кип. $214^\circ$ (экстра-полированное значение); устойчиво к воздуху и влаге при обычной температуре; растворимо в спирте, эфире, бензоле и сероуглероде.
$B_{10}H_{16}$	Твердое вещество; в вакууме устойчиво до $170^\circ$ ; устойчиво на воздухе.
$(AlH_3)_n$	Твердое вещество; свободным от эфира не получено; разлагается около $100^\circ$ на элементы; высокополимер.
$Al(BH_4)_3$	Жидкость, т. пл. $-64,5^\circ$ , т. кип. $44,5^\circ$ ; на воздухе детонирует; растворима в углеводородах, реагирует с эфирами, аминами.
$Be(BH_4)_2$	Твердое вещество, т. пл. $123^\circ$ , т. кип. $91,3^\circ$ , сублимируется, реагирует с аминами.
$Zr(BH_4)_4$	Твердое вещество, давление паров $15 \text{ мм рт. ст.}$ при $25^\circ$ .
$Hf(BH_4)_4$	Твердое вещество, давление паров $14,9 \text{ мм рт. ст.}$ при $25^\circ$ , т. пл. $29^\circ$ .
$U(BH_4)_4$	Твердое вещество, давление паров $2,15 \text{ мм рт. ст.}$ при $54,3^\circ$ ; при $70^\circ$ разлагается на $U(BH_4)_3$ ; растворимо в эфире, немного растворимо в гептане.
$MgH_2$	Нелетучее твердое вещество; разлагается выше $300^\circ$ на элементы; высокополимер.
$[(CH_3)_3AlH_3]_n$	Твердое вещество; в циклогексане $n$ равно 1,6.
<i>Галогениды б</i>	
$B_4Cl_4$	Твердое вещество, давление паров $7,05 \text{ мм рт. ст.}$ при $40,8^\circ$ , $13,0 \text{ мм рт. ст.}$ при $52,4^\circ$ .
$Cs_2B_{10}Cl_{10}$	Твердое вещество, на воздухе устойчиво до $400^\circ$ ; устойчиво к $OH^-$ и $OSn_3^-$ .
<i>Гидриды алкильных соединений</i>	
$[(C_2H_5)_2BH]_2$	Летучая жидкость, которая легко диспропорционирует на другие этилдибораны — $B_2H_6$ и $(C_2H_5)_3B$ .
$[изо-C_3H_7BeH]_n$	Вязкий нелетучий полимер.
$[(CH_3)_2AlH]_n$	Вязкая жидкость; давление паров $2 \text{ мм рт. ст.}$ при $25^\circ$ ; в пентане тример, в газовой фазе равновесие димер — тример.
$CH_3B_{10}H_{13}$	Жидкость, т. пл. $4-6^\circ$ , т. кип. $223^\circ$ .
1,2- $(CH_3)_2B_{10}H_{12}$	Жидкость; стекло при $-40^\circ$ .
2,4- $(CH_3)_2B_{10}H_{12}$	Твердое вещество, т. пл. $43,5-44,5^\circ$ .
1,2,3- $(CH_3)_3B_{10}H_{11}$	Твердое вещество, т. пл. $161-163^\circ$ .
1,2,4- $(CH_3)_3B_{10}H_{11}$	Жидкость, т. пл. $12-13^\circ$ .
1,2,3,4- $(CH_3)_4B_{10}H_{10}$	Твердое вещество, т. пл. $178-179^\circ$ .
1,2,3,5- $(CH_3)_4B_{10}H_{10}$	Твердое вещество, т. пл. $70-71^\circ$ , может быть 1,2,3,8-изомер.
$B_{12}H_{11}C_3H_7^-$	Свойства неизвестны; из $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$ и пропилена.

<sup>a</sup> Более полное обсуждение многих из указанных соединений см. в работе [10].

<sup>б</sup> Обзор химии борводородов и структур галогенидов бора см. в работах [28] и [54].



высоких степеней полимеризации, использующие те же самые принципы химической связи.

То, что рассматриваемый тип связи весьма распространен, видно из следующего перечня элементов, встречающихся в связях с дефицитом электронов в выделенных соединениях: водород, литий, бериллий, бор, углерод, магний, алюминий, индий, цирконий, гафний, платина и уран; кроме того неустойчивые соединения с дефицитом электронов могут образовывать медь, галлий, золото и ртуть. Некоторые примеры полимеров с дефицитом электронов приведены в табл. 49.

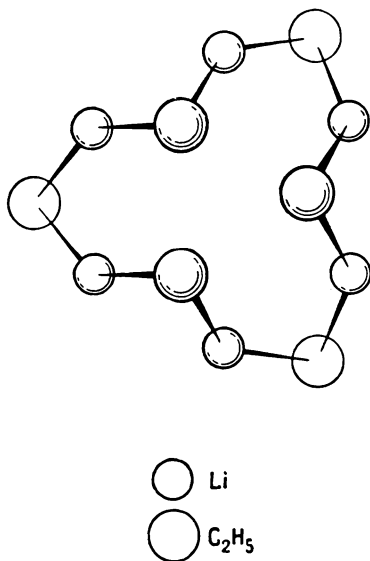
Следует отметить, что известно много случаев, когда галоген, карбонильная или другие группы образуют мостики между атомами металла, как, например, в  $Al_2Cl_6$  и  $Fe_2(CO)_9$ . Однако такие соединения не являются соединениями с дефицитом электронов, ибо неподеленные пары мостиковых групп предоставляют достаточно электронов, чтобы все связи были связями двух-электронного типа.

### А. Металлоорганические соединения

Металлоорганические соединения содержат связи металл — углерод и в определенных случаях могут образовывать соединения с дефицитом электронов, в которых органический радикал играет роль мостиковой группы.

Несколько примеров уже было указано.

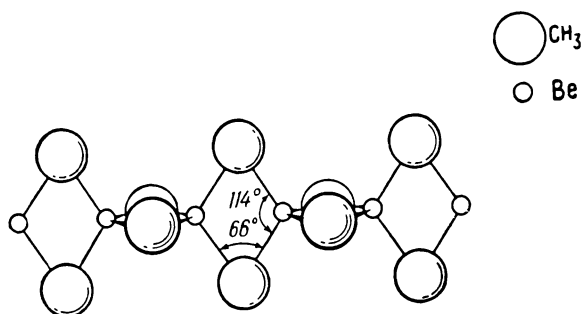
Простейшие примеры — этиллитий и высшие алкильные соединения лития. Связь в этих соединениях является по своему характеру ковалентной, что подтверждается их растворимостью в углеводородных растворителях, однако низкая летучесть этих соединений дает возможность предположить ассоциацию. В бензольном растворе криоскопические измерения показывают степень ассоциации около 6 [8], а согласно последним масс-спектрометрическим исследованиям, пары этиллития при  $80-95^\circ$  состоят в основном из гексамера и тетрамера в примерно равных концентрациях [6]. Результаты исследования инфракрасных спектров [59] согласуются с этой точкой зрения. Было сделано предположение [6], что структуры являются циклическими и представляют собой внутренний литиевый остов, окруженный этильными радикалами. На рис. 105 показано возможное строение гексамера, при котором этильные мостики расположены поочередно выше и ниже кольца. Чтобы напряжение в цикле было минимальным, возможно некоторое искривление кольца.



Р и с. 105. Предполагаемое строение гексамера этиллития.

Алкильные соединения бериллия представляют собой важный класс полимеров с дефицитом электронов. Рентгеноструктурное определение их строения [52] показало, что твердый диметилбериллий состоит из линейных цепей, как показано на рис. 106. Каждый атом бериллия принимает участие в образовании четырех трехцентровых связей, что соответствует координационному числу 6. На первый взгляд это кажется удивительным, однако здесь следует учесть, что обычные правила координации основаны на двух-электронных связях. У большинства веществ с дефицитом электронов координационные возможности в действительности больше, чем они могли бы

быть только за счет устойчивых орбит [37]. Диметилбериллий ассоциирован также и в газовой фазе, где он существует в виде равновесной смеси мономера, димера, тримера и высших полимеров, когда давление близко к насыщению. Изучение этого равновесия показало [13], что теплота образования ( $\Delta H$ ) 1 моля димера из 2 молей мономера равна  $-24$  ккал. Эта теплота представляет собой главным образом ту стабилизацию, которая получается при превращении двух полных связей в четыре полусвязи. Для аналогичного превращения двух полных связей в четыре полусвязи, когда мономер переходит в «бесконечный» линейный полимер,  $\Delta H$  оценивается около  $-19$  ккал [13]. Это пониженное значение приписывается искажению углов связей при таком положении, когда все без исключения атомы бериллия образуют четыре полусвязи. При замещении метильных групп на большие алкильные группы степень полимеризации значительно уменьшается. Диизопропилбериллий является димером в бензоле [11], в то время как летучесть весьма неустойчивого ди-(*трет*-бутил)-бериллия дает возможность предположить, что он является мономером [12].



Р и с. 106. Строение диметилбериллия.

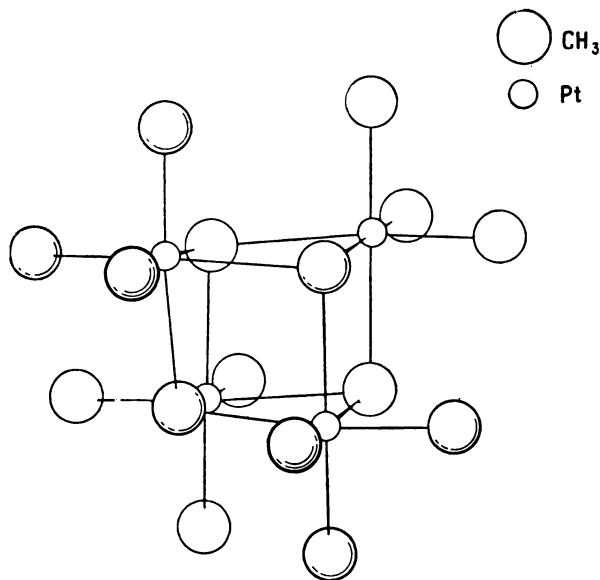
Как было отмечено, триалкильные соединения бора являются мономерами. Однако, как было недавно сообщено [42], их карбонильные производные могут быть соединениями с дефицитом электронов. При нагревании и под давлением замещенные бораны взаимодействуют с окисью углерода и дают соединения формулы  $(BR_3CO)_n$ , где  $n$  может достигать 10. Никаких структурных или спектральных данных не сообщалось; интересный вопрос заключается в том, почему эти соединения могут быть полимерами, в то время как  $H_3BCO$  является весьма неустойчивым мономером.

О диалкильных соединениях магния известно гораздо меньше, однако их ковалентный характер и низкая летучесть дают возможность предположить, что здесь имеется связь с дефицитом электронов. Например, диметилмагний является явно полимерным веществом, поскольку он с трудом сублимируется только в высоком вакууме [10], несмотря на то что молекулярный вес «мономера» составляет около 54,3.

Выше было указано, что триметилалюминий в газовой фазе существует в виде димера [24], причем для образования  $Al_2(CH_3)_6$  из двух мономерных единиц  $\Delta H = -20,2$  ккал. Это значение может быть сравнено с соответствующим значением для диметилбериллия  $\Delta H = -24$  ккал. Как и в случае алкильных соединений бериллия, диссоциация  $Al_2R_6$  увеличивается по мере увеличения размеров алкильных групп, что, возможно, является результатом стерических эффектов [27]. Так, триизопропилалюминий является мономером в бензольном растворе [39]. При недавнем исследовании триметилалюминия методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [33] найдено, что при комнатной температуре происходит быстрый обмен мостиковых и немостиковых метильных групп. Этот обмен замораживается при  $-75^\circ$ , что указывает на энергию активации от 6 до 14 ккал на моль димера. Интересно, что в галогени-

дах  $\text{CH}_3\text{AlX}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{AlX}$  встречаются метильные мостики, но не галогенные [57].

Истолкование тетрамерной структуры тетраметилплатины [46] сыграло, несомненно, решающую роль в том, что привело Рандла к формулировке его точки зрения на связь с дефицитом электронов [44]. В этом соединении (рис. 107) три метильные группы нормально связаны с каждым атомом платины, в то время как четвертая метильная группа играет роль мостика между



Р и с. 107. Строение тетраметилплатины.

тремя атомами платины. Так называемая «гексаметилдиплатина», по-видимому, также является полимером и соединением с дефицитом электронов. Неполный рентгеноструктурный анализ показывает, что минимальный размер молекулы отвечает  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_{12}$  и что в действительности структура может состоять из бесконечных цепей [21].

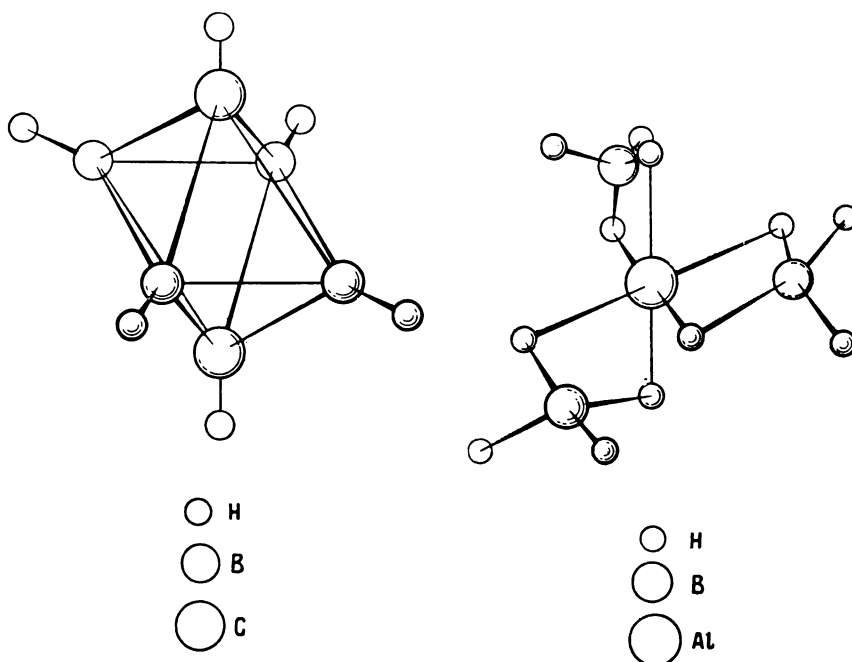
## Б. Бороводороды и родственные соединения

Диборан является простейшим бороводородом; как указано выше, его можно рассматривать как димер единиц  $\text{BH}_3$ , связанных двумя трехцентровыми связями. Для образования одного моля  $\text{B}_2\text{H}_6$  из двух половин  $\text{BH}_3$  величина  $\Delta H$  была оценена равной  $-28$  ккал [5]. Уже довольно давно известны бороводороды с большим молекулярным весом [53], в том числе  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  и  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ . Концепция трехцентровой связи удовлетворительно объясняет водородные мостики (также и для более сложных веществ), однако связь в остоле из атомов бора удобнее описывать, исходя из молекулярных орбит, охватывающих весь остов. Такой подход был развит и применен Липскомбом и его сотрудниками [17, 28]. Наиболее важный результат заключается в том, что после отнесения электронов, необходимых для образования «нормальных» концевых связей  $\text{B} - \text{H}$  и мостиков  $\text{B} - \text{H} - \text{B}$ , устойчивые структуры характеризуются таким числом электронов, которое достаточно для того, чтобы точно заполнить связывающие молекулярные орбиты остола из атомов бора.

Открытый недавно бороводород  $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$  дает первый пример нового типа связи: две половины  $\text{B}_5\text{H}_9$  после удаления водорода соединяются между собой по атомам бора [19]. Этот гидрид [29], по-видимому, является промежуточным

между ранее известными бороводородами и боридами  $MB_6$ . В последних каждый атом бора образует связи с 5 другими атомами бора, 4 из которых находятся в собственном октаэдре  $B_6$ , а пятый — в соседнем октаэдре [37]. Такая структура поэтому состоит из бесконечного трехмерного остова, в промежутках которого расположены катионы  $M^{2+}$ .

Второй путь, по которому может происходить полимеризация полиэдров бора, лежит через мостиковые связи [29]. Предполагается, что электронное строение в пределах отдельных полиэдров не меняется, а полимеризация эквивалентна замене двух связей  $B-H$  (по одной от каждого

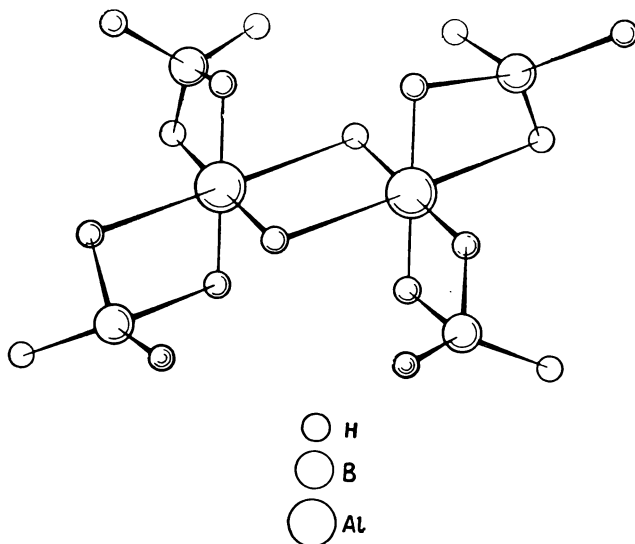
Р и с. 108. Строение *симм*- $B_4C_2H_6$ .

Р и с. 109. Строение борогидрида алюминия.

полиэдра) на мостик  $B-H-B$ . Формально это эквивалентно потере гидридного иона. Так, в качестве возможного, однако пока гипотетического примера, два иона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , соединенные одним мостиком  $B-H-B$ , должны образовать ион  $B_{20}H_{19}^{3-}$ . Из очень большого числа ионов  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , из которых каждый соединен с 4 другими ионами мостиками  $B-H-B$ , должен получиться полимер  $(B_{12}H_{10})_n$  [29]. Очень возможно, что некоторые из нелетучих высших бороводородов можно рассматривать таким образом. (См. гл. 4, где приведены обсуждение и литература по высшим бороводородам.) Возможные пути получения полимерных веществ описаны Липскомбом [29].

Липскомб [29] предложил отличительный признак чрезвычайно разнообразных структур с дефицитом электронов, которые в принципе могут быть получены. Помимо замены мостиковых и концевых атомов водорода на различные группы, многие возможности возникают от замещения остовных атомов бора на гетероатомы, например  $B^-$  на  $C$ ,  $B^+$  на  $Be$ ,  $B^{2-}$  на  $N$ ,  $B$  на  $Al$ . О первых примерах таких соединений — карборанах — было недавно сообщено [63]. Найдено три соединения:  $B_3C_2H_5$  и симметричный и асимметричный изомеры  $B_4C_2H_6$ . Предложенная для *симм*- $B_4C_2H_6$  структура [63] изображена на рис. 108. С точки зрения Липскомба, эти соединения являются производными от предсказанных устойчивых ионов  $B_5H_5^{2-}$  и  $B_6H_6^{2-}$  [29].

Известен ряд гидридов с дефицитом электронов, содержащих атомы металла более одного типа. Это — борогидриды алюминия, бериллия, урана, циркония и гафния. Весьма типичная структура борогидрида алюминия, в котором имеются 2 трехцентровые связи между каждым атомом бора и алюминия, показана на рис. 109. Согласно спектру ЯМР, все атомы водорода при комнатной температуре равноценны, что указывает на быструю реакцию обмена [35]. Если борогидрид алюминия продолжительное время нагревать до  $80^\circ$ , то выделяется диборан и образуется соединение  $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_{18}$ . В структуру, которая следует из изучения спектра ЯМР, входят две единицы  $\text{Al}(\text{BH}_4)_2$ , соединенные двумя мостиками  $\text{AlHAl}$ , как показано на рис. 110. Следует также упомянуть о существовании борогидридов метилалюминия [48] и метилбериллия [9]. Недавно сообщено также о борогидридах алкильных соединений магния [3].



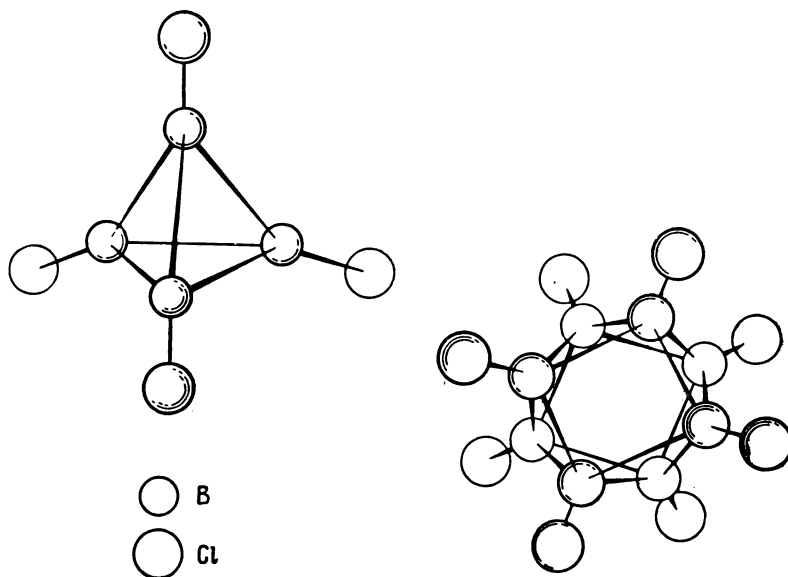
Р и с. 110. Строение  $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_{18}$ .

Группа  $\text{BH}_4^-$  представляет собой простейший борогидрид. Совсем недавно были открыты многие другие борогидриды металлов, в том числе такие, которые содержат ионы  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и  $\text{B}_2\text{H}_7^-$ . Устойчивые борогидриды могут быть также объяснены или предсказаны тем же самым методом, какой был использован для предсказания существования незаряженных веществ [28]. Концевые связи  $\text{B} - \text{H}$  в рассматриваемых ионах могут в принципе образовывать мостики с другими атомами металла, и можно думать, например, что икосаэдрические ионы  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  могут быть связаны атомами бериллия в полимер состава  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{Be})_n$ .

Другой класс соединений с остовом из атомов бора, являющихся соединениями с дефицитом электронов, — это полимерные субгалогениды бора  $(\text{BCl}_x)_n$ . Характерными представителями этого класса являются  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  [56] и  $\text{B}_8\text{Cl}_8$ , строение которых показано на рис. 111. В молекуле  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  [1] атомы бора расположены в углах тетраэдра, причем с каждым атомом бора связан 1 атом хлора. В молекуле  $\text{B}_8\text{Cl}_8$  полиэдр из атомов бора также окружен атомами хлора, каждый из которых соединен с атомом бора одинарной связью [22]. Линейные полимеры, полученные из этих полиэдров, можно представить себе в виде  $(-\text{B}_4\text{Cl}_2-\text{B}_4\text{Cl}_2-\text{B}_4\text{Cl}_2-)_n$  [28]. Однако следует иметь в виду, что любой возможный способ конденсации должен быть в равной мере осуществим в других направлениях, что должно приводить к образованию сетки с поперечными связями. Кажется вероятным, что взаимодействие неподелен-

ных электронных пар атома хлора с соответствующими орбитами остова из атомов бора является важным фактором устойчивости этих соединений [30].

Совсем недавно группа исследователей из фирмы Дюпон вкратце сообщила о производных полиэдрических анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , по крайней

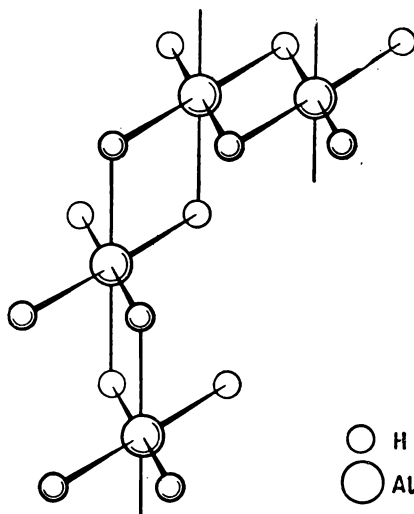


Р и с. 111. Строение  $B_4Cl_4$  (слева) и  $B_8Cl_8$  (справа).

мере часть которых обладает заметной устойчивостью [23a]. Галогены гладко взаимодействуют с этими анионами, замещая часть или даже все атомы водорода с образованием таких веществ, как  $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ ,  $B_{10}H_3Br_7^{2-}$ ,  $B_{12}F_{12}^{2-}$  и  $B_{12}H_3Br_6Cl_3^{2-}$ ; вещество  $Cs_2B_{10}Cl_{10}$  устойчиво на воздухе по крайней мере до  $400^\circ$ , а связи B — Cl инертны к гидроксильным и метокси-ионам в кипящей воде и метаноле соответственно. В тщательно контролируемых условиях ион  $B_{12}H_{12}^{2-}$  может быть прониитрован азотной кислотой с образованием  $B_{12}H_{11}NO_2^{2-}$ . Могут быть также получены органические производные; реакция  $B_{10}H_{10}^{2-}$  с диметилсульфоксидом приводит к веществам  $B_{10}H_8[S(CH_3)_2]_2$  и  $B_{10}H_9S(CH_3)_2^-$ . Цитируемая работа указывает путь ко многим новым областям химии, путь чрезвычайной важности для химии бора вообще и для борсодержащих полимеров в частности.

### В. Гидриды других элементов (кроме бора)

Гидриды бериллия, магния, алюминия, галлия, индия, цинка и кадмия считаются полимерами с дефицитом электронов, хотя в некоторых случаях доказательства для такого утверждения недостаточно убедительны. Вообще же низкая устойчивость и высокая реакционная способность указанных гидридов дают лишь слабую надежду на получение из них полезных полимеров. Гидрид алюминия



Р и с. 112. Фрагмент структуры, предложенной для гидрида алюминия.

привлек, вероятно, наибольшее внимание. Были предложены его многочисленные структуры, одна из которых представляет собой трехмерную сетку, показанную на рис. 112 [60].

Известен ряд смешанных гидридов алкильных соединений металлов. Получен полимерный гидрид изопропилбериллия [11]. Гидриды диалкильных соединений алюминия ассоциированы более сильно, чем соответствующие триалкильные соединения; например, гидрид диметилалюминия в изопентане является тримером [58]. Недавно получен гидрид алкилмагния [25], который, вероятно, представляет собой соединение с дефицитом электронов.

#### IV. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ С ДЕФИЦИТОМ ЭЛЕКТРОНОВ

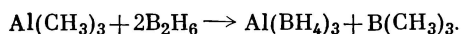
##### А. Получение

Металлоорганические полимеры с дефицитом электронов обычно получают действием стандартных алкилирующих веществ. Например, диметилбериллий может быть получен реакцией металлического бериллия с диметилртутью. Алкильные соединения лития также могут быть получены прямой реакцией металла с галогеналкилами, а диалкильные соединения магния — методом Шленка [47], в котором диоксан добавляют к гриньяровскому раствору. Прямая реакция алюминия с водородом и олефинами является новейшим открытием огромной важности. Прекрасное общее обсуждение методов получения металлоорганических соединений дано Коатсом [10].

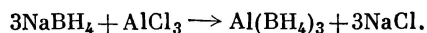
С тех пор как бороводороды были впервые получены гидролизом бориды магния [53], методы получения гидридов с дефицитом электронов получили большое развитие [54]. Промышленные методы производства основаны большей частью на реакции гидрида натрия с галогенидами бора или борогидрида натрия с льюисовскими кислотами, такими, как галогениды бора, хлорид трехвалентного железа и даже серная кислота. Диборан легко отделяют от эфирной реакционной среды — процесс, который значительно сложнее для других полимерных гидридов металлов. Диборан обычно превращают в высшие полимеры пиролизом, однако за последнее время достигнут некоторый успех в направлении, которое может быть названо химически поддерживаемым превращением бороводородов [7]. Отмечено также, что диборан и декаборан вместе образуют полимер  $BH_x$  при более низкой температуре, чем каждое соединение в отдельности; было предположено, что единица  $B_2H_6$  завершает структуру икосаэдра [50]. Интересным примером химического превращения служит реакция  $B_{10}H_{13}I$  с триэтиламином с образованием  $[(C_2H_5)_3NH]_2^+B_{12}H_{12}^{2-}$ , причем в качестве побочного продукта получается  $[(C_2H_5)_3NH]_2^+B_{10}H_{10}^{2-}$  [38].

В настоящее время получают интересные и важные карбораны реакцией  $B_5H_9$  с ацетиленом в тлеющем электрическом разряде [63]; открытый недавно  $B_{10}H_{16}$  получен пропусканием  $B_5H_9$  через разряд [19]. Дальнейшие успехи в превращении этих веществ в устойчивые высокополимеры зависят от усовершенствования методов синтеза.

Борогидрид алюминия впервые получен реакцией диборана с триметилалюминием [48]:



Борогидрид бериллия получен тем же путем [9]. Усовершенствованный метод заключается в следующей реакции [49]:



Борогидрид урана получен реакцией борогидрида алюминия с тетрафторидом урана, а борогидриды циркония и гафния — реакцией с соединением  $NaMF_5$

[23]. Все три борогидрида указанных тяжелых металлов исключительно летучи, и урановое соединение было первоначально исследовано (для его возможного использования) в процессе газовой диффузии, примененном для разделения изотопов урана.

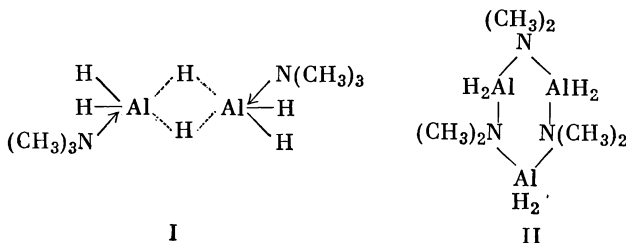
Гидриды лития, бериллия, магния, цинка и кадмия образуются при реакции алюмогидрида лития с соответствующими алкильными соединениями металлов [2]. Эти гидриды не могут быть полностью очищены от эфира, являющегося предпочтительной реакционной средой. Гидрид магния может быть также получен пиролизом диэтилмагния [61], непосредственно из элементов при высоких температурах и давлении [62] и гидрогенолизом диэтилмагния [40]. Свойства вещества зависят от способа его получения, что может быть обусловлено состоянием измельченности или более важными структурными различиями. Гидрид бериллия также может быть получен пиролизом ди-(*трет*-бутил)-бериллия [12], и этот продукт является менее реакционноспособным и более термически устойчивым, чем продукт, полученный по реакции с алюмогидридом лития.

Гидриды элементов III группы в противоположность элементам I и II групп лучше всего получают восстановлением галогенидов металлов алюмогидридом лития. Получение гидрида алюминия было изучено весьма широко. Образующийся исходный  $AlH_3$  растворим, и в растворе существует, вероятно, в виде эфирата; он постепенно осаждается из раствора, по мере того как происходит полимеризация [18]. Поскольку эфир удерживается прочно, то его невозможно удалить ниже соотношения 1 молекула эфира на каждые 2,3 молекулы гидрида алюминия [32]. При пиролизе триалкильных соединений алюминия в определенных случаях получают вещества  $R_2AlH$ , однако в результате продолжительного пиролиза образуются металлический алюминий и карбид алюминия [64].

## Б. Реакции

Наиболее характерной реакцией веществ с дефицитом электронов является реакция с льюисовскими основаниями. Течение этой реакции зависит от природы и количества основания, в особенности от силы основания и от наличия у него реакционноспособного протона. Имеются превосходные обзоры по реакциям бороводородов [36, 54], и здесь кратко упоминаются лишь некоторые типичные реакции других соединений с дефицитом электронов.

Триметиламин, сильное льюисовское основание, может быть использован для иллюстрации возможных реакций. С гидридом лития реакция не идет; теплота полимеризации единиц  $BH_2$ , по-видимому, достаточно велика, чтобы компенсировать энергию, выделяющуюся при образовании комплекса [12]. Диметилмагний обратимо взаимодействует с триметиламином, однако никакого мономерного или летучего соединения не образуется [12]. В результате полимеризации гидрида алюминия с триметиламином образуется только димер, для которого была предложена структура I [43]. С другой стороны, диметилбериллий полностью деполимеризуется триметиламином, образуя летучий мономерный комплекс  $(CH_3)_2Be-N^+(CH_3)_2$  [10].





Если основание имеет протонированный водород, то реакция может быть совершенно другого рода. Например, гидрид алюминия с диметиламином образует соединение (структура II), которое не является соединением с дефицитом электронов [43].

Как отмечено в разделе III, Б, недавно найдено [23а], что реакция полиэдрических анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с электрофильными реагентами приводит к целому ряду новых производных, которые, по-видимому, будут играть большую роль в области полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Atoji M., Lipscomb W. N., *Acta Cryst.*, **6**, 547 (1953).
2. Barbaras G. D., Dillard C., Finholt A. E., Wartik T., Wilzbach K. E., Schlesinger H. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4585 (1951).
3. Bauer R., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 557 (1961).
4. Bauer S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1096 (1937).
5. Bauer S. H., Shepp A., McCoy R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1003 (1953).
6. Berkowitz J. L., Bafus D. A., Brown T. L., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1380 (1961).
7. Boone J. L., Burg A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1519 (1958).
8. Brown T. L., Rogers M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1859 (1957).
9. Burg A. B., Schlesinger H. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3425 (1940).
10. Coates G. E., *Organometallic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1961.
11. Coates G. E., Glockling F., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 22.
12. Coates G. E., Glockling F., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2526.
13. Coates G. E., Glockling F., Huck N. D., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4496.
14. Coyle T. D., Stafford S. L., Stone F. G. A., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3103.
15. Dennis L. M., Work R. W., Rochow E. G., Chamot E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1047 (1934).
16. Diltney W., *Z. angew. Chem.*, **34**, 596 (1921).
17. Eberhardt W. H., Crawford B., Jr., Lipscomb W. N., *J. Chem. Phys.*, **22**, 989 (1954).
18. Finholt A. E., Bond A. C., Schlesinger H. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1199 (1947).
19. Grimes R., Wang F. E., Lewin R., Lipscomb W. N., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **47**, 996 (1961).
20. Hedberg K., Schomaker V., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1482 (1951).
21. Illuminati G., Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3575 (1949).
22. Jacobson R. A., Lipscomb W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5571 (1958).
23. Katz J. J., Hoekstra H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2488 (1949).
- 23a. Knoth W. H., Miller H. C., England D. C., Parshall G. W., Muetters E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1056 (1962).
24. Laubengayer A. W., Gilliam W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941).
25. Leffler A. J., Gatti A. R., неопубликованные данные.
26. Lewis G. N., *J. Chem. Phys.*, **1**, 17 (1933).
27. Lewis P. H., Rundle R. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 986 (1953).
28. Lipscomb W. N., *Advances in Inorg. Radiochem.*, **1**, 117 (1959).
29. Lipscomb W. N., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **47**, 1791 (1961).
30. Longuet-Higgins H. C., *Quart. Revs. (London)*, **11**, 121 (1957).
31. Longuet-Higgins H. C., Bell R. P., *J. Chem. Soc.*, **1943**, 250.
32. McLure I., Smith T. D., *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, **19**, 170 (1961).
33. Muller N., Pritchard D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 248 (1960).
34. Mulliken R. S., *Chem. Revs.*, **41**, 207 (1947).
35. Ogg R. A., Jr., Ray J. D., *Discussions Faraday Soc.*, **19**, 239 (1955).
36. Parry R. W., Edwards L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3554 (1959).
37. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1948, p. 259; 3rd ed., 1960, p. 363.
38. Pitochelli A. R., Hawthorn M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3228 (1960).
39. Pitzer K. S., Gutowsky H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2204 (1946).
40. Podall H. E., Petree H. E., Zeitz J. R., *J. Org. Chem.*, **24**, 1222 (1959).
41. Price W. C., *J. Chem. Phys.*, **15**, 614 (1947); **16**, 894 (1948).
42. Reppe W., Magin A., *пат. США 3006961*, October 31, 1961, to BADSFAG.
43. Ruff J. K., Hawthorn M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2141 (1960).
44. Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1327 (1947).
45. Rundle R. E., *J. Chem. Phys.*, **17**, 671 (1949).
46. Rundle R. E., Sturdivant J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1561 (1947).

47. Schlenk W., Ber. deut. chem. Ges., **64**, 734 (1931).
48. Schlesinger H. I., Sanderson R. T., Burg A. B., J. Am. Chem. Soc., **61**, 536 (1939); **62**, 3421 (1940).
49. Schlesinger H. I., Brown H. C., Hyde E. K., J. Am. Chem. Soc., **75**, 209 (1953).
50. Shapiro I., Williams R. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4787 (1959).
51. Sidgwick N. V., The Electronic Theory of Valency, Oxford Univ. Press. (Clarendon), London & New York, 1927, p. 103.
52. Snow A. I., Rundle R. E., Acta Cryst., **4**, 348 (1951).
53. Stock A., Hydrides of Boron and Silicon, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1933.
54. Stone F. G. A., Advances in Inorg. Chem. Radiochem., **2**, 279 (1960).
55. Stone F. G. A., Endeavour, **20**, 61 (1961).
56. Urry G., Wartik T., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5809 (1952).
57. van der Kelen G. P., Herman M. A., Bull. soc. chim. Belges, **65**, 362 (1956).
58. Wartik T., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., **75**, 835 (1953).
59. West R., Glaze W., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3580 (1961).
60. Wiberg E., Angew. Chem., **63**, 485 (1951).
61. Wiberg E., Bauer R., Chem. Ber., **85**, 593 (1952).
62. Wiberg E., Goeltzer H., Bauer R., Z. Naturforsch., **6b**, 394 (1951).
63. Williams R. E., 140th Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, 1961, Abstr., p. 14N; cf. Chem. Eng. News, **39**, No 37, 55 (1961).
64. Ziegler K., Nagel K., Pfohl W., Ann. Chem. Liebigs, **629**, 210 (1960).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- бис*-Азотетрины, образование полимеров 395, 396
- Алкилвинилсиланы 267—269
- Алкилполисульфидные полимеры 111—113
- Алкисульфаны  
динамические вязкости 101  
молярные объемы 101  
молярные рефракции 101  
плотность 101  
показатели преломления 101
- Алюминид алюминия  
гексамерный, структура 326, 327  
тетрамерный 326  
структура 322
- Алюминид ниобия (тантала, урана) димерный, структура 325
- Алюминид таллия тетрамерный, структура 322
- Алюминид титана тримерный, структура 323
- Алюминид церия пентамерный, структура 325, 326
- Алюминидные производные окислов металлов полимерные 329—337
- Алюминиды металлов полимерные 321—329  
природа межмолекулярных связей 328, 329  
структурные аспекты 322—327
- Алюминиды церия, давление паров 328
- Алюминидсиланы, получение 170
- Аллилдибутилгерман, полимеризация 288
- Аллилдихлорсилан, полимеризация 271
- Аллилтриметилолово, сополимеризация с метилметакрилатом 304
- Аллилтрихлоргерман 287
- Аминоалкилсилоксаны, получение 238
- Аминоборан 132  
получение 132
- трис*-Аминоборан 133
- Аминодиборан, разложение 132
- бис*-Аминоокислоты, образование полимеров 396, 397
- Аморфные полимеры 20, 21
- Ароматическое силилирование при синтезе кремнийорганических соединений 163—165
- Ацетат кобальта (II), полимеризация с 4-окси-5-формилсалициловым альдегидом 398
- Ацетилацетонат хрома (III), полимеризация с дифенилфосфиновой кислотой 398
- Ацетокисиланы, получение 170
- Ацилоксисиланы, получение 170
- Барисилит 154
- Белый графит 129
- Бензол-1,3-диборониевые кислоты, полимеризация 144
- Бенитоит 154
- Бихелаты  
оксигиноновые, образование полимеров 389, 390  
типа 8-оксигинолина, образование полимеров 390, 391
- Бора соединения, применение для модификации обычных полимеров 148, 149
- Боразолы 130, 131, 134—136  
пиролиз 132  
полимеризация 131, 132, 136  
синтез 131
- Борная кислота  
полимеры с диметилдихлорсиланом 146  
применение для модификации синтетических полимеров 148, 149
- Борный ангидрид, образование полимеров 145, 146
- Бороводородные полимеры, см. Полимеры бороводородные
- Бороводороды как полимеры с дефицитом электронов 420—423
- Борогидрид алюминия  
получение 424  
строение 421
- Борогидрид бериллия, получение 424, 425
- Борогидрид урана, получение 424
- Борокислородные полимеры, см. Полимеры борокислородные
- Борокислоты 144
- Бороуглеродные полимеры, см. Полимеры бороуглеродные
- Бромсульфаны  
получение 102  
строение и свойства 103
- Бунте соли 98, 99
- Виванит 69
- Виллемит 153, 155
- бис*-(*n*-Винилбензол)-борониевая кислота  
сополимеризация со стиролом 147
- Винилтрихлоргерман, получение 287
- Волап 381
- Вязкость линейных полимеров 27, 28
- Вязко-эластическое поведение полимеров 24, 25, 29
- Галогенсульфаны 101—103
- Галогенорганосилоксаны 234, 235
- Гексаметилдихлорсилан, получение 173
- Гексаметилсилоксан 154, 155

- Гексаметилциклотрисилоксан 154  
 Гексаульфаны, получение 99  
 Гексатионаты, получение 108  
 1-*n*-Гексил-2-метилбороциклогексан 146  
 Германийорганические окиси 280—284  
 Германийорганические полимеры 280—291  
 из ненасыщенных германов 287—289  
 содержащие другие элементы IV группы 289—291  
 Гидриды металлов как полимеры с дефицитом электронов 423, 424  
 Гидросилоксаны 240  
 Грэхема соль 46, 48, 55  
 Гриньяровский синтез кремнийорганических соединений 160, 161  
 Гаука закон 24, 25
- Декаметилтетраолово, получение 295  
 Диалкилфосфинобораны, получение 140  
 Диборан, строение 414  
 Дибортетрабромид 142  
 Дибутил-(метиле)-олово 296  
 Дибутилолова окись, образование полимеров 292, 293  
 Дибутил-(2-фенилвинил)-герман, полимеризация 288  
 1,3-Дибутокси-*бис*-(бутилметилфосфино-алюмоксан) 339  
*бис*-β-Дикетоны, образование полимеров 391—394  
 N,N-Диметиламиноборан, полимеризация 133  
 Диметилбериллий  
 полимерный 16  
 строение 419  
 Диметилгермандиол 280  
 Диметилгермания окись, получение 280  
 Диметилдихлорсилан, реакция с натрием 275, 276  
 Диметил-(метиле)-олово 296  
 Диметилсилоксаны  
 температуры вспышки 200  
 температуры самовоспламенения 200  
 Диметил-*бис*-(триметилсилокси)-герман 284  
 Диметил-*бис*-(триметилсилокси)-олово 300  
 Диметилфосфиноборин тримерный 138  
 Диметоксиметил-(триметилгермилметил)-силан 290  
 2,5-Диокси-*n*-бензохинона производные, образование полимеров 389  
 1,5-Диоксидекафенилпентасилан, образование 279  
 Диолы связывающие, образование полимеров 394, 395  
 Дипропилолова дигидрид  
 полимеризация с диакрилатом гликоля 297  
 полимеризация с фенилацетиленом 298  
 Дисилоксаны, получение 180, 181  
 Дисульфаны  
 получение алкилированием и арилированием дисульфида натрия 98  
 — окислением меркаптанов 98  
 — из тиосульфоновых кислот 99  
 — из эфиров тиосерной кислоты 98, 99  
 — из эфиров тиоциановой кислоты 99  
 Дисульфановые кислоты 110, 111  
 методы получения 110, 111  
 строение и свойства 111
- Дисульфонаты  
 методы получения 107, 108  
 свойства 108, 109  
 структура 109, 110  
 Дисульфоновые кислоты 106—111  
 Дитиооксамиды 388, 389  
 Ди-9-фенантролинолово 296  
 Дифенил-*бис*-(*n*-винилфенил)-свинец, полимеризация с дигидридом дифенилолова 307  
 Дифенилгермания имин 284  
 Дифенилгермания окись  
 модификации 281, 282  
 тример 282  
 Дифенилдихлорсилан, синтез 163  
 Дифенилолова дигидрид, полимеризация с дифенил-*бис*-(*n*-винилфенил)-оловом 299  
 Дифенилолово  
 полимеризация 295  
 полимерное 17  
 Дифенил-*бис*-[(2-трифенилстаннил)-этил]-герман, получение 289  
 Дифосфин диборана 138  
 Дихлордиметилгерман 280  
 Дихлордипропилгерман 285  
 Дихлорди-*n*-толилсилан, реакция с натрием 275  
 Дихлордифенилсилан, реакция с натрием 274, 275  
 1,3-Диэтил-1,1,2,2,3,3-гексаметилтриолово 295  
 Диэтилгермания окись  
 получение 281  
 реакция с серной кислотой 283  
 Диэтилдивинилсвинец, сополимеризация с диэтилдиметилсилоксаном 307  
 Додекаметилпентаолово 295  
 Додекаметилциклогексасилоксан 154  
 Додекафенилпентаолово 294, 295
- (*n*-Изопропенилфенил)-триметилолово, полимеризация 303  
 Изумруд 154  
 Иодид золота (I) полимерный 16
- Карбоксилаты бериллия основные, образование полимеров 386, 387  
 Каучук  
 кинетическая теория эластичности 28, 29  
 неорганический, см. Фосфонитрилхлориды полимерные  
 Квилон 381  
 Координационные полимеры 348, 406  
 двухмерные с координационным числом 2 367, 368  
 двухмерные с координационным числом 3 368, 369  
 двухмерные с координационным числом 4, плоская координация 369  
 двухмерные с координационным числом 4, тетраэдрическая координация 370, 371  
 двухмерные с координационным числом 6 371—374  
 естественные 349—377  
 одномерные с координационным числом 2 350—352  
 одномерные с координационным числом 3 352, 353  
 одномерные с координационным чис-

- лом 4, плоская координация 353—355  
 одномерные с координационным числом 4, тетраэдрическая координация 356—358  
 одномерные с координационным числом 6 358—364  
 одномерные с координационным числом 7 364  
 реакции образования 377—380  
   деградационная полимеризация 378—380  
   окислительное присоединение 378, 379  
   перераспределительное присоединение 378, 379  
   поликонденсация 378  
   присоединение путем замещения 378, 379  
   присоединение путем элиминирования 378  
   упорядоченное присоединение 378, 379  
 синтетические 380—399  
 типы 348  
 трехмерные с координационным числом 2 374—375  
 трехмерные с координационным числом 4 375, 376  
 трехмерные с координационным числом 6 376, 377  
 трехмерные с координационным числом 9 377
- Кремниевый прямой синтез кремнийорганических соединений 161—163  
 Кремния сульфид полимерный 17  
 Кремний элементарный, производство 159, 160  
 Кремнийорганические полимеры 257—279  
   из ненасыщенных силанов 267—274  
 Кремнийорганические соединения  
   кремниевый синтез 161—163  
   металлоорганический синтез 160, 161  
   получение ароматическим силилированием 163—165  
   получение присоединением галогенсиланов к неопределенным соединениям 165—168  
   разделение и очистка 170—172
- Кристаллические полимеры 20, 21  
 Куглера сополимер 382  
 Курроля соли 49—56  
   вязкость растворов 56  
   осаждение из раствора 52  
   промышленное применение 80  
   структура цепи 52, 53  
   физические свойства растворов 54
- Лиганды полимерные 399—405  
 Линейные полимерные молекулы 16—18  
   размер 18, 19  
   форма 19, 20
- Мадрелла соли 49—51, 53, 56, 57  
   вязкость растворов 56  
   промышленное применение 80, 81  
   структура цепи 53
- Максимальное время релаксации 25  
 Металлоорганические соединения как полимеры с дефицитом электронов 418—420
- Металлсилосканы 246, 247  
 Метафосфаты кристаллические 49—56, см. также Метафосфаты натрия; Мадрелла соли; Курроля соли  
   молекулярная структура 52—56  
   растворение и осаждение 50—52  
 Метафосфаты натрия 49—56  
 Метил-трис-(триметилсилокси)-олово 300  
 Метоксид лития, структура 327  
 Модуль релаксации 25, 29  
 Модуль — температура, кривые 25—27  
 Моносulьфоновые кислоты 103—106  
   высших сульфонов, получение 105  
   получение 103—105  
   строение и свойства 105, 106
- Нафтазарин, образование полимеров 389, 390  
 Ньютона закон 24, 25
- Оксиалкилсилосканы, получение 237  
 бис-(8-Оксихинолил)-метан, образование полимеров 391  
 Октафенилтригерман  
   получение 284  
   свойства 284  
 Октафенилдицилотетрасилан 285  
 Оловоорганические окиси 291—294  
 Оловоорганические полимеры 291—305  
 Оловосилосканы 300—303  
 Органические перекиси, применение для вулканизации полисилоксановых каучуков 188—191  
 Органоалкоксисиланы, перегруппировка 168—170  
 Органоборосилосканы, получение 148  
 Органооловометиленовые полимеры 296  
 Органополидиметилсилосканы  
   диэлектрические свойства 209—211  
 Органополисиланы 274—279  
 Органополисилоксаны, см. также Полисилоксановые каучуки; Силиконовые смолы; Силиконовые эластомеры; Полидиметилсилосканы; Силиконы модифицированные; Кремнийорганические полимеры  
   гидролитическая стабильность 204  
   диамагнитная восприимчивость 214  
   дипольные моменты 214  
   длины связей 198  
   магнитная сила вращения 214  
   низкотемпературные свойства 216—219  
   огнестойкость 199  
   парахор 213  
   плотность 212  
   поверхностные свойства 227, 228  
   показатель преломления 211, 212  
   применение 230, 231  
   распространение звука 230  
   растворимость 219—222  
   реологические свойства 222—227  
   рефракции связей 213, 214  
   светопропускание 211  
   свойства, зависящие от структуры молекул 214—230  
   свойства, зависящие от химической связи 196—214  
   сжимаемость 228

- стабильность к кислороду, азоту и коронному разряду 205—207  
температура кипения и летучесть 199—201  
тепловое расширение 202  
теплоемкость 202  
термическая устойчивость 199  
удельная теплопроводность 202—204  
устойчивость к излучению 207—209  
химическая стабильность 204, 205  
энергии связей 196, 197
- Органосилоксаны высокополимерные 183—186
- Орғанохлорсиланы, перегруппировка 168—170
- Ортофосфат алюминия  
агрегационный полимер 78, 79  
переходы форм 68
- Ортофосфат серебра, структура 68, 69
- Ортофосфаты сетчатые 66—70
- бис*-(Основание Шиффа), образование полимеров 395, 396
- Параметр растворимости 22, 23
- Пентасульфаны  
получение 99  
строение 100
- Пентанаты, получение 108
- Пентафторид мышьяка, полимер 363
- Полиазометины 400—402
- Полиаллилацетатоацетат, образование полимеров с *бис*-метилсалицилатом бериллия 403
- Полиалюмоксантетра-(диметилфенилдисилоксан), образование 340
- Полиалюмоксанофенилсилоксаны 343, 344
- Полиалюмоксаноэтилсилоксаны 343
- Поливинилгерман 288
- Поливинилденхлорид симметричный 21
- Поливиниловые цепи 402, 403
- Поливинилхлорид атактический 21
- Полиглицин, линейная молекула 16
- Полидиалкилсилоксаны, деполимеризация 13
- Полидиметилсилоксаны  
вязкость 226, 227  
диамагнитная восприимчивость 214  
диэлектрическая проницаемость 209, 210  
зависимость между вязкостью и молекулярным весом 222, 224  
зависимость между энергией активации вязкого течения и молекулярным весом 223  
коэффициент теплопроводности в зависимости от вязкости 203  
линейная молекула 16  
магнитная сила вращения 214  
низкотемпературные свойства 216—219  
плотность 212  
поверхностное натяжение 227, 228  
показатель преломления 211, 212  
распространение звука 230  
растворимость 219, 220  
растворимость газов 221, 222  
светопропускание 211  
сжимаемость 228, 229  
сополимеризация с акрилонитрилом 239
- температурный коэффициент вязкости 225  
устойчивость к действию озона 206, 207  
устойчивость к коронному разряду 207
- Полимерные лиганды, см. Лиганды полимерные
- Полимеры  
бороводородные 143, 144  
борокислородные 144—146  
бороуглеродные 146, 147  
координационные, см. Координационные полимеры  
из ненасыщенных оловоорганических соединений 303  
из оловоорганических гидридов и ненасыщенных соединений 297—299  
на основе алюминия и кислорода координационные 382  
на основе бора 129—149  
на основе бора и азота 130—137  
на основе бора смешанного типа 147, 148  
на основе бора и фосфора 137—141  
на основе серы 84—125  
на основе тиокислот 115—118  
на основе титана и кислорода координационные 382, 383  
на основе фосфора 31—81  
на основе фосфора агрегационные 78, 79  
практическое применение 80, 81  
сетчатые 63—78  
устойчивость макромолекул 79  
цепные 37—63  
с дефицитом электронов 413—426  
получение 424, 425  
реакции 425, 426  
типы 415—424  
со связями В—В 141—143  
силиконовые 152—247 см. также Силиконы  
неорганические 153—156  
органические 156—158
- Полиметаллодифенилсилоксаны 345
- Полиоловоорганические вещества 294—296
- Полиорганогерманы 284—287
- Полиорганометаллоксаносилоксаны 340—346
- Полиорганосилоксанометаллоксаны 338—340
- Полиорганостанноксаны, получение 293
- Полиорганофосфиналюмоксаны 341
- Полисилазаны 241
- Полисиланы 244, 245
- Полисилдиазаны 241
- Полисилметилены 257—263  
циклические 259, 260
- Полисилкоксановые каучуки 187—192  
вулканизация облучением 191  
— с помощью гидрида кремния 191  
— с помощью озона 190  
— с помощью органических перекисей 188—191  
наполнители 187, 188
- Полисилоксаны  
жидкие, получение по равновесной реакции 181—183  
органофункциональные 235—238  
простые, приготовление 173—178  
химические свойства 178—181

- Полистирол  
 атактический 17  
 изотактический 17  
 линейный 16  
 вязко-эластическое поведение 26  
 синдиотактический 17
- Полисульфиды  
 органических оснований 97  
 тяжелых металлов 97  
 фениленовые 114, 115  
 щелочноземельных металлов 97  
 щелочных металлов 97
- Полититаноксанометилсилоксаны 344, 345  
 Полититаноксаноорганосилоксаны 341  
 Полититаноксаноэтилсилоксаны 344, 345  
 Поли-(триметилсиллил)-фенолы, термиче-  
 ская перегруппировка 265  
 Политриметилсилоксанотитаноксаны 339  
 Политриэтилсилилоксиалюмоксантриэтил-  
 силилфосфонан 341  
 Политриэтилсилоксаноалюмоксаны 339  
 Полисилфениленсилоксаны 244  
 Полисилфенилены 243, 244, 263—266
- Полифосфаты  
 натрия 45—49  
 оптические свойства 59, 60  
 пластифицированные 62, 63  
 стекловидные 45—49; см. также Поли-  
 фосфаты натрия  
 электрические свойства 57, 58  
 Полифосфатные эфиры 44, 45  
 Полифосфорилдиметиламида 42—44  
 гидролиз 44  
 Полифосфорилхлориды 41, 42  
 зависимость вязкости от состава 41  
 получение 41  
 как хлорирующие агенты 42  
 Полифосфорные кислоты 60—62  
 Псевдогалогенсульфаны 101—103
- Растворимость полимеров 21, 22  
 Родонит 154  
 Рубеанаты, образование полимеров 388
- Свицеорганические полимеры 305  
 Связи с дефицитом электронов, условия  
 образования 414, 415
- Сера  
 взаимодействие с нуклеофильными реа-  
 гентами 122—125  
 гексагональная 87  
 естественная точка плавления 87  
 моноклинная 85, 86  
 парообразная  
 газовая фаза 91  
 охлажденная 91  
 перламутроподобная 86  
 пластическая 90  
 полимерная 16, 74—76  
 расплавленная 88—90  
 аномальная вязкость 88, 89  
 большие кольца 89, 90  
 свободнорадикальная природа по-  
 лимера 89  
 ромбическая 85  
 ромбоэдрическая 86  
 триклинная 87  
 элементарная 84—92  
 кристаллические формы 85—87  
 парообразная 91, 92  
 расплавленная 87—90
- Силазаны 241  
 получение 170  
 Силалкилены 242, 243  
 Силанолы  
 конденсация 173—178  
 получение 172, 173  
 Силаны аллилзамещенные 270—273  
 полимеризация на катализаторах Циг-  
 лера 271, 272  
 сополимеризация 272, 273  
 Силаны винилзамещенные 262—270; см.  
 также Алкилвинилсиланы  
 Силарилены 243, 244  
 Силдиазаны 241  
 Силиконовые полимеры, см. Полимеры  
 силиконовые  
 Силиконовые смолы 192—196  
 общие свойства 195  
 функциональность 192  
 Силиконовые эластомеры 187—192  
 Силиконы модифицированные 230—247  
 изменение основной цепи 240—247  
 изменение типа углеводородных групп  
 233, 234  
 привитые сополимеры 238—240  
 Силалалкилбораны, получение 238  
 Силлстироловые соединения 273, 274  
 Силлтриметилгерман, сополимеризация  
 со стиролом 288  
 Силметилены 242  
 Силоксановая связь, расщепление 178—180  
 Силоксановое перераспределение и равно-  
 весная реакция 180  
 Силоксаны циклические, получение 181  
 «Силоксен» 245  
 Силэтилены 242  
 Сульфаны 92—97  
 аналитическое определение 96, 97  
 взаимодействие с нуклеофильными реа-  
 гентами 120—122  
 высокомолекулярные, методы получе-  
 ния 95  
 высшие полимерные фосфорные произ-  
 водные 117, 118  
 органические 98—101  
 методы получения 98, 99  
 свойства 99—101  
 строение 99—101  
 получение взаимодействием с хлор-  
 сульфанами 94  
 — из безводных сульфидов 93  
 — из водных растворов полисульфи-  
 дов 92, 93  
 — электрохимическим методом 93, 94  
 соли 97  
 строение 96  
 сульфитное разложение 121  
 физические свойства 95, 96  
 фосфиновые кислоты 116, 117  
 химические свойства 96  
 цианидное разрушение 122  
 Сульфоновые кислоты  
 арсенидное разрушение 120  
 взаимодействие с нуклеофильными  
 реагентами 118—120  
 саморазрушение 120  
 сульфитное разрушение 118, 119  
 цианидное разрушение 119, 120

- Температура стеклования полимеров 23, 24
- Тетрадиметиламинодибор 142, 143
- Тетраметилплатина, строение 420
- Тетраметилсилан 153, 155
- Тетраметил-1,3-*бис*-(триметилсилокси)-ди-  
станноксан 302
- 1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетрабороцикло-  
октан 146
- Тетрасульфаны  
получение 99  
строение 100
- Тетратионаты, получение 107, 108
- Тетрафенилсилан 153
- 1,1,4,4-Тетрафенил-1-станна-4-германоцик-  
логексан 289
- 1,1,4,4-Тетрафенил-1-станна-4-силацикло-  
гексан 298
- 1,2,4,5-Тетрацианбензол, образование по-  
лимеров 384
- Тиоколоподобные соединения 111—115
- Тиополифосфатные эфиры 44, 45
- Тиооксертная кислота, методы получения 103, 104
- Три-*n*-бутилбороксол 144
- Трибутиловоометакрилат, полимеризация 304
- Три-*n*-гексилбор, разложение 146
- Триметил-(*n*-винилфенил)-олово, полимеризация 303
- Триметил-(*n*-винилфенил)-свинец, сополи-  
меризация 308
- n*-(Триметилгермил)-стирол, полимеризация 288
- тетракис*-(Триметилсилилметил)-свинец 306
- тетракис*-(Триметилсилилокси)-титан 338
- тетракис*-(*n*-Триметилсилилфенил)-герман 289
- бис*-(Триметилсилокси)-диметилолово 303
- Триметил-(триметилсилокси)-олово 303
- N*-Триметил-В-трифторборазол, получение 134
- N*-Три-*n*-пропилборазол 135
- трис*-Полисилоксанилалкилбораны, полу-  
чение 238
- Трисульфаны, получение 99
- Тритионаты, получение 107
- Трифенил-(*n*-винилфенил)-свинец 307
- бис*-(Трифенилгермил)-бутадиев 286
- бис*-(Трифенилгермил)-метан 286
- 1,5-*бис*-(Трифенилгермил)-пентан 286
- 1,3-*бис*-(Трифенилгермил)-пропан 286
- тетракис*-(Трифенилсилокси)-олово 300
- Трифенил-2-(трифенилстаннил)-этилгер-  
ман, получение 289
- тетракис*-(Трифенилстаннокси)-титан 302
- 2-(Трихлоргермил)-этилтрихлорсилан 290
- Трихлорпропилгерман 285
- ( $\beta$ -Трихлорсилилэтил)-триэтилолово 300
- Трихлор-(2-хлорэтил)-герман 287
- Триэтиламинофосфиноборин 141
- N*-Триэтилборазол, получение 135
- Триэтилвинилолово, полимеризация 304
- Триэтил-(*n*-винилфенил)-свинец, полимеризация 308
- n*-(Триэтилгермил)-стирол, получение 288
- Триэтил-(*n*-изопропенилфенил)-олово, по-  
лучение 303
- Триэтил-(*n*-изопропенилфенил)-свинец 308
- Триэтил-(*n*-триэтилсилилфенил)-олово 300
- тетракис*-(2-Фенилвинил)-герман, получе-  
ние 287
- Фенилтрихлорсилан, синтез 163
- тетракис*-(Фенилэтинил)-герман, получе-  
ние 287
- Ферроцен, полимеризация с *n*-аминосали-  
циловым альдегидом 398
- Форстерит 153
- Фосфонитрилхлориды  
полимеризация 38, 39  
роль кислорода 38  
полимерные 13, 14, 16, 37—41  
изменение при хранении 40  
получение 37, 38
- Фосфор  
белый, превращение в красный 70  
красный, получение 70  
пятихлористый, аммонолиз 37  
черный  
получение 72  
структура 72, 73  
элементарный  
аллотропические модификации 70—73  
как полимер 70—73
- Фосфора пятиокись полимерная 63—65
- Фосфора сульфиды полимерные 73—76
- Фосфорные кислоты конденсированные  
получение 60  
физические свойства 60, 61
- Фталоцианины, образование полимеров 383—386
- Химическая текучесть и силовая релак-  
сация 29, 30
- Хинизарин, образование полимеров 389, 390
- Хлорид свинца, координационная модель 377
- $\beta$ -Хлорвинилборониевая кислота, сополи-  
меризация с винильными мономерами 147, 148
- Хлорсиланы, гидролиз 173, 177
- Хлорсульфаны  
получение 101, 102  
строение и свойства 103
- [2-Хлор-2-(трихлоргермил)-этил]-трихлор-  
силан 290
- Цианалкилсилоксаны, получение 237
- Циансульфаны  
получение 102  
строение и свойства 103
- Циклопентадиенильные комплексы поли-  
мерные 387, 388
- Энстатит 154



## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие . . . . .	5
Предисловие редакторов американского издания . . . . .	7
Введение. <i>Ф. Стоун и В. Грэхем</i> (перевод Н. Т. Кузнецова) . . . . .	9
Л и т е р а т у р а . . . . .	15
<b>Г л а в а 1. Свойства полимеров. А. Тобольский</b> (перевод Е. М. Шусторовича) . . . . .	16
I. Линейная полимерная молекула . . . . .	16
II. Размер линейных полимерных молекул . . . . .	18
III. Форма линейных полимерных молекул . . . . .	19
IV. Кристаллические и аморфные полимеры . . . . .	20
V. Растворимость полимеров . . . . .	21
VI. Параметр растворимости . . . . .	22
VII. Температура стеклования . . . . .	23
VIII. Вязко-эластическое поведение (А) . . . . .	24
IX. Кривые модуль — температура . . . . .	25
X. Вязкость при течении линейных полимеров . . . . .	27
XI. Кинетическая теория эластичности каучука . . . . .	28
XII. Вязко-эластическое поведение (Б) . . . . .	29
XIII. Химическая текучесть и силовая релаксация . . . . .	29
Общая литература . . . . .	30
Л и т е р а т у р а . . . . .	30
<b>Г л а в а 2. Макромолекулы на основе фосфора. Джон Ван Везер и Клейтон Ф. Коалис</b> (перевод Б. В. Левина) . . . . .	31
I. Введение . . . . .	31
II. Цепные полимеры . . . . .	36
III. Сетчатые полимеры . . . . .	63
IV. Агрегационные полимеры . . . . .	78
V. Практическое применение и выводы . . . . .	79
Л и т е р а т у р а . . . . .	81
<b>Г л а в а 3. Полимеры серы. М. Шмидт</b> (перевод Н. Т. Кузнецова) . . . . .	84
I. Введение . . . . .	84
II. Элементарная сера . . . . .	84
III. Сульфаны (полисульфиды водорода) и их соли . . . . .	92
IV. Алкил- и арилсульфаны . . . . .	98
V. Галоген- и псевдогалогенсульфаны . . . . .	101
VI. Моносульфоновые кислоты $\text{HO}_3\text{SS}_x\text{H}$ . . . . .	103
VII. Дисульфоновые кислоты $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ . . . . .	106
VIII. Тиоколоподобные соединения . . . . .	111
IX. Полимерные соединения на основе тиокислот . . . . .	115
X. Реакции между цепными серусодержащими соединениями и нуклео- фильными реагентами . . . . .	118
Л и т е р а т у р а . . . . .	126
<b>Г л а в а 4. Полимеры бора. А. Макклоски</b> (перевод Е. М. Федневой) . . . . .	129
I. Введение . . . . .	129
II. Полимеры бора и азота . . . . .	130

III. Полимеры бора и фосфора . . . . .	137
IV. Полимерные материалы со связями В — В . . . . .	141
V. Бороводородные полимеры . . . . .	143
VI. Борокислородные полимеры . . . . .	144
VII. Бороуглеродные полимеры . . . . .	146
VIII. Полимеры бора смешанного типа . . . . .	147
IX. Изменение свойств обычных полимеров с помощью соединений бора . . . . .	148
Л и т е р а т у р а . . . . .	149
<b>Г л а в а 5. Силиконовые полимеры. А. Барри и Х. Бек (перевод И. Ф. Манучаровой) . . . . .</b>	<b>152</b>
I. Введение . . . . .	152
II. Препаративные методы . . . . .	159
III. Свойства органополисилоксанов . . . . .	196
IV. Модифицированные силиконы . . . . .	230
Л и т е р а т у р а . . . . .	247
<b>Г л а в а 6. Кремний-, германий-, олово- и свинецорганические полимеры Р. Ингэм и Г. Дэрилмен (перевод А. А. Кузнецовой) . . . . .</b>	<b>257</b>
I. Введение . . . . .	257
II. Кремнийорганические полимеры . . . . .	257
III. Германийорганические полимеры . . . . .	280
IV. Оловоорганические полимеры . . . . .	291
V. Свинецорганические полимеры . . . . .	305
Л и т е р а т у р а . . . . .	308
<b>Г л а в а 7. Полимерные алкоксиды металлов, органометаллоксаны и органометаллоксаносилоксаны. Д. Брэдли (перевод Е. М. Шусторовича) . . . . .</b>	<b>320</b>
I. Введение . . . . .	320
II. Полимерные алкоксиды металлов . . . . .	321
III. Полимерные алкоксидные производные окислов металлов . . . . .	329
IV. Полиорганосилоксанометаллоксаны, полиорганометаллоксаносилоксаны и родственные соединения . . . . .	337
V. Выводы . . . . .	346
Л и т е р а т у р а . . . . .	346
<b>Г л а в а 8. Координационные полимеры. Б. Блок (перевод Е. М. Федневой) . . . . .</b>	<b>348</b>
I. Введение . . . . .	348
II. Естественные координационные полимеры . . . . .	349
III. Реакции, ведущие к координационным полимерам . . . . .	377
IV. Синтетические координационные полимеры . . . . .	380
V. Полимерные лиганды . . . . .	399
VI. Выводы . . . . .	405
Л и т е р а т у р а . . . . .	406
<b>Г л а в а 9. Полимеры с дефицитом электронов. А. Лефлер (перевод Е. М. Шусторовича) . . . . .</b>	<b>413</b>
I. Исторический обзор . . . . .	413
II. Условия образования связей с дефицитом электронов . . . . .	414
III. Типы полимеров с дефицитом электронов . . . . .	415
IV. Химия полимеров с дефицитом электронов . . . . .	424
Л и т е р а т у р а . . . . .	426
Предметный указатель . . . . .	428

## Неорганические полимеры

Редактор В. В. Арнольдов  
Художник В. П. Зашкин  
Технический редактор В. П. Сизова  
Корректор Т. А. Палладина

Сдано в производство 17/XII 1964 г.  
Подписано к печати 2/VIII 1965 г.  
Бумага  $70 \times 108^{1/16} = 13,63$  бум. л.  
38,15 печ. л. Уч.-изд. л. 37,67.  
Изд. № 3/2324. Цена 2 р. 84 к.  
Заказ 788

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

---

Московская типография № 16  
Главполиграфпрома Государственного  
комитета Совета Министров СССР  
по печати. Москва, Трехпрудный пер., 9



2p. 34к.

