

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

П.В. Иванов, профессор

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: ivanov-p-v@yandex.ru

В обзоре рассмотрены результаты исследований механизма и кинетики поликонденсации органосиланолов. Обзор состоит из 2 частей: в первой части изложены данные кинетики конденсации мономеров; во второй части рассматривается конденсация силоксанолов.
The results of investigations on the mechanism and kinetics of the polycondensation of organosilanols are reviewed. The review consists of two parts. In the first part data on the kinetics of monomer condensation are given. The second part considers the condensation of siloxanols.

Ключевые слова: поликонденсация, силанолы, силоксанолы, кинетика, механизм, автоколебания.
Key words: polycondensation, silanols, siloxanols, kinetics, mechanism, self-oscillations.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

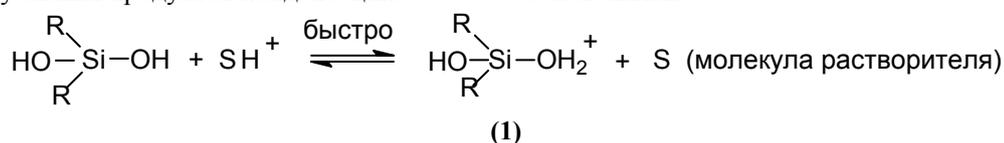
Механизм гомофункциональной поликонденсации (ГМФК) силанолов изучался достаточно широко. ГМФК органосиланолов привлекала внимание исследователей, как основная реакция образования полиорганосилоксанов в ходе гидролиза органохлор(алкокси, ацетокси, амино)силанов [1, 2]. Ранние исследования ГМФК силанолов, естественно, носили лишь качественный характер [например, 1 – 35]. Начиная с работ В.Грабба [2] и Н.Н.Соколова [6], по сегодняшний день проводятся кинетические исследования ГМФК силанолов.

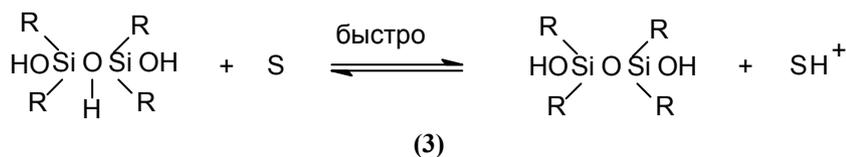
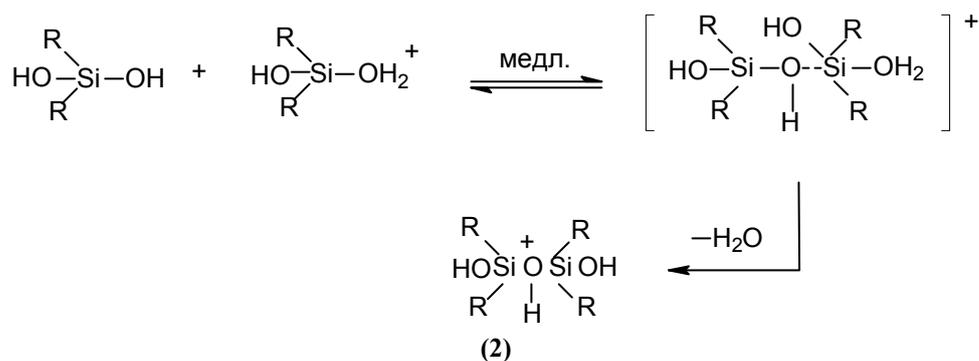
Метод изучения кинетики ГМФК силанолов, предложенный В. Граббом и позднее используемый польскими учеными [1], основан на титриметрическом определении количества силанольных групп и выделяющейся при поликонденсации воды. В этих исследованиях контроль за расходом мономера осуществляли с помощью реактива Фишера. Такой метод контроля за скоростью реакции имеет целый ряд ограничений. Использование реактива Фишера не позволяет исследовать конденсацию $R_2Si(OH)_2$ в массе, а также при высоких концентрациях воды и HCl, не позволяет контролировать состав продуктов конденсации $R_2Si(OH)_2$, так как регистрирует суммарное количество $\equiv SiOH$ групп и выделяющейся воды [7]. Поэтому применение метода ограничивается лишь невысокой конверсией мономера (15-25%).

Для изучения ГМФК олигосилоксандиолов в массе Н.И. Мартякова с соавторами использовали метод азеотропной отгонки выделяющейся в ходе реакции воды [8]. Однако этот метод не применим для водно-органических растворов и не регистрирует образование индивидуальных продуктов конденсации.

Для изучения конденсации триорганосиланолов немецкими учеными применена газожидкостная хроматография (ГЖХ) [9], а в случае диорганосиландиолов – ИК-спектроскопия [10]. Авторами отмечается плохая воспроизводимость данных при анализе водных растворов методом ГЖХ и ряд ограничений метода ИК-спектроскопии. Кроме того перечисленные выше методы не позволяют контролировать состав продуктов ГМФК в гомогенных средах с высокой концентрацией воды. Рассмотрим основные результаты проведенных исследований и полученные закономерности процесса ГМФК.

Наиболее обширное изучение ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в диоксане и метаноле с различными катализаторами проведено польскими учеными, результаты исследований которых кратко обобщены в работе [11]. Отмечается, что процесс поликонденсации диорганосиландиолов, как и ожидалось, является кинетически сложным процессом из-за больших различий в реакционной способности мономера и образующихся олигомеров, из-за протекания побочных процессов их циклизации. В случае ГМФК в среде органических спиртов процесс осложняется реакциями этерификации $R_2Si(OH)_2$ и алколиза олигосилоксанов. Кроме того, в ходе конденсации изменяются свойства среды вследствие уменьшения концентрации полярных молекул мономера и увеличения концентрации полярных молекул воды [1]. Выше указанные побочные процессы также явились причиной того, что основные кинетические параметры ГМФК определялись по кинетическим кривым до 15 ÷ 25% конверсии мономера. На основании результатов исследования ГМФК силанолов В. Грабб [2], З. Лясоцкий [1, 12] и В. Рутц [9] предлагают следующие схемы механизма ГМФК, катализируемой кислотами и основаниями:





Механизм основного катализа сводится к следующей схеме:

Схема 1.

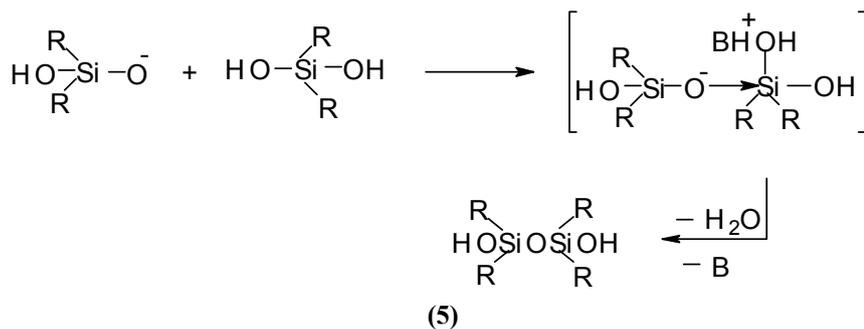
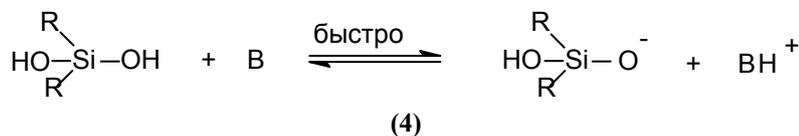


Схема 2.

Рассмотрим кинетические параметры, на основе которых предложены представленные схемы механизма ГМФК.

Порядок реакции по реагентам

Порядок реакции по силанолу

Определение порядка реакции по силанолу показало, что в случае кислотного катализа как для диорганосиландиолов, так и для триорганосиланолов он равен двум независимо от заместителей у атома кремния. Так, второй порядок по мономеру обнаружен для ГМФК $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в среде диоксана [1] и метанола [13], для $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ с линейными [14] и разветвленными алкильными заместителями [7]. В случае $\text{XCH}_2\text{MeSi}(\text{OH})_2$ [15] с галоидом в метильном радикале порядок по силанолу немного превышал второй, что связывают с изменением свойств среды. Порядок реакции определяли по зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации силанола в интервале $0.05 \div 0.6\text{M}$. Линейная зависимость в координатах реакции второго порядка $1/[\text{SiOH}] = f(t)$

соблюдалась до конверсии мономера $25 \div 50\%$ для $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $15 \div 20\%$ для $\text{XCH}_2\text{MeSi}(\text{OH})_2$ и других силандиолов. Резкое уменьшение скорости выделения воды после достижения указанных степеней конверсии авторы объясняют значительно меньшей реакционной способностью гидроксильных групп образующихся олигомеров.

В частности, установлено, что тетраметилдисилоксандиол конденсируется в 35 раз медленнее, чем $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в среде диоксана и в 10 раз медленнее – в среде метанола. Предполагается, что понижение реакционной способности димера обусловлено меньшим индукционным эффектом HOSiMe_2O - группы в тетраметилдисилоксандиоле в сравнении с группой OH - в $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$. З. Лясоцкий сообщает также, что после замедления реакции, на более глубоких стадиях процесса обнаруживается ускорение реакции [1]. Этот факт никогда не обсуждался другими исследователями. З. Лясоцкий предполагает, что ускорение реакции обусловлено тем, что выделяю-

щаяся в реакции вода увеличивала каталитическую активность HCl. Проверка этого предположения путем добавления воды в реакционную систему показала, что действительно с увеличением концентрации воды от 0.15 до 0.35M увеличивается скорость конденсации. Однако необходимо отметить, что в таком случае автокатализ конденсации должен был наблюдаться с первых актов начала реакции, а не только на глубоких стадиях процесса. В последующей публикации приводятся кинетические кривые с индукционным периодом в начале реакции [16].

Исследования немецких ученых также показали, что кислотно- катализируемая конденсация триорганосиланолов в среде диоксан-вода подчиняется уравнению скорости второго порядка по мономеру. Здесь также необходимо отметить одно обстоятельство. Так В. Рутц с соавторами сообщает, что наблюдалась линейная зависимость $1/[SiOH] = f(t)$ только до 50% конверсии триметилсиланола [9]. Как изменялся ход кинетических зависимостей при конверсии выше 50% не сообщается. Очевидно, обычные закономерности реакции второго порядка нарушались. Однако ГМФК Me_3SiOH не осложнена последовательными стадиями образования олигомеров, как в случае конденсации диорганосиландиолов. Следовательно имелись причины другого порядка, приводящие к наблюдаемым осложнениям. К сожалению авторы не обсуждают этот вопрос.

В случае основного катализа порядок по мономеру может быть как первый, так и второй. Первый порядок по силанолу обнаружен З. Лясоцким с соавторами для конденсации $Me_2Si(OH)_2$ и арилметилсиландиолов в метаноле в присутствии NaOH и KOH. Получены линейные зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации силанола и линейные зависимости $\ln C = f(t)$. Кроме того, наклон функций $\ln C = f(t)$ при различных начальных концентрациях силанола оказался одинаковым, что указывает на отсутствие влияния продуктов реакции на ее скорость.

Первый порядок по силанолу объясняется с позиций повышенной кислотности диорганосиландиолов, обуславливающей смещение равновесия депротонирования гидроксильной группы (4) в сторону образования силанолят аниона. Поскольку в экспериментах концентрация силанола была значительно выше концентрации катализатора, то концентрацию образующегося силанолят аниона авторы приравнивают к концентрации катализатора. Поэтому интегральное уравнение скорости принимает вид:

$$V = k[SiOH][OH^-]$$

В тоже время кинетика ГМФК R_3SiOH в водном диоксане характеризуется первым по-

рядком по силанолу даже для соединений с электронодонорными заместителями. В случае $R_2Si(OH)_2$ с электронодонорными заместителями ($R = Et, n-Pr$ и $n-Bu$) и, следовательно, обладающие менее выраженными кислотными свойствами, порядок по силанолу – второй [17].

Второй порядок по силанолу установлен также для ГМФК, катализируемой органическими основаниями [12]. И только в случае пиперидина, как катализатора, не удалось надежно установить порядок реакции. И в этом случае З. Лясоцкий с соавторами предполагает осложняющее влияние эффектов среды. Второй порядок установлен для конденсации тетраметилдисилоксандиола и 1,4-бис-диметилгидроксисил-бензола (до конверсии 15 % [8]). В последнем случае необходимо отметить, что при начальной концентрации силанольных групп более 0.4 M константа скорости реакции второго порядка уменьшалась, что авторы также объясняют понижением реакционной способности гидроксильных групп образующихся олигомеров. Однако предполагается, что причиной этого являются процессы ассоциации молекул в концентрированных растворах. Таким образом, порядок по силанолу в случае основного катализа зависит от свойств мономера и свойств реакционной среды.

Порядок по катализатору

Что касается порядка реакции по катализатору, то и в этом вопросе много неясностей. Так польскими учеными установлен первый порядок по HCl в ГМФК $Me_2Si(OH)_2$ [1], $XCH_2MeSi(OH)_2$ [15], и силандиолов с разветвленными алкильными заместителями [7]. В. Рутц [32] и С. Билда [19] получили также первый порядок по HCl в ГМФК R_3SiOH .

В тоже время В. Грабб дает порядок по HCl немного больший единицы для ГМФК Me_3SiOH [2]. При изучении ГМФК $R_2Si(OH)_2$ с алкильными заместителями линейного строения обнаружено, что в области малых концентраций HCl порядок по катализатору также ≈ 1 , а дальнейшее увеличение концентрации HCl в 10 раз приводит к значительно меньшему увеличению скорости реакции, то есть порядок по HCl меньше единицы [14]. В работе показано также, что константа скорости ГМФК $Et_2Si(OH)_2$ может как увеличиваться, так и уменьшаться при увеличении концентрации HCl в зависимости от концентрации воды в реакционной системе. Более того, зависимость константы скорости $Et_2Si(OH)_2$ от концентрации воды в системе имеет экстремальный характер; максимум скорости наблюдается при $[H_2O] = 0.75M$. Этот же эффект обнаружен в присутствии серной кислоты [18]. Лясоцкий замечает, что этот факт требует особого внимания при сравнении результатов, полученных в разных условиях

эксперимента. В присутствии HClO_4 и HBr скорость реакции при добавлении воды уменьшается с самого начала реакции [16, 18]. Указанные кислоты значительно активнее соляной кислоты.

Аналогичное сложное влияние воды обнаружено недавно в ГМФК RMe_2SiOH в присутствии HCl в диоксане [9, 19]. Установлено, что при концентрации воды меньше 0.1M наблюдается индукционный период [19]; максимум скорости приходится на концентрацию воды 1.0M и при $[\text{H}_2\text{O}] > 2\text{M}$ значения констант скоростей уже не отличаются от их значений для реакции в чистой воде [9]. Явление ускорения ГМФК силанолов выделяющейся водой не наблюдается в случае основного катализа как для диорганосиландиолов, так и для триорганосиланолов.

В случае конденсации тетраметилдисилксандиола под действием дибутилоловодиацетата реакция характеризуется первым порядком по катализатору, и в случае диоктоата олова – половинным порядком [20]. Порядок реакции по электрофильному катализатору равен единице, а по нуклеофильному – 0.5 [11]. Установлено также, что скорость ГМФК в среде метанола не зависит от природы катиона основания [13]. На основании этого факта предполагается, что активными центрами конденсации являются свободные анионы (Схема 1, [11]).

Индукционные и стерические эффекты

Из схемы 1 и схемы 2 видно, что органосиланолы в реакции конденсации участвуют как в роли нуклеофила, так и в роли субстрата. Очевидно, что такая двойственная роль молекул силанола должна обуславливать сложный механизм индукционного влияния заместителей. Увеличению скорости конденсации силанолов будет способствовать ряд факторов: 1) высокая концентрация протонированной формы субстрата (Схема 2) или силанолят аниона (Схема 1); 2) увеличение нуклеофильности молекулы силанола или силанолят аниона, соответственно; 3) стабилизация переходного состояния; 4) увеличение электрофильности протонированного и нейтрального субстрата.

В случае кислотного катализа (Схема 2) электронодонорные заместители способствуют реализации первого, второго и третьего условия, но существенно снижают электрофильность протонированной молекулы силанола. Полученное З. Лясоцким [15] неожиданно большое и положительное значение реакционной постоянной $\rho^* = +5.3$ свидетельствует об отрицательно заряженном переходном состоянии, что противоречит предложенному механизму (Схема 2). З. Лясоцкий отмечает, что причиной этого является значительный вклад стерического фактора в наблюдаемую величину. Обработка дан-

ных З. Лясоцкого [7], проведенная В.П. Милешкевичем [21] с учетом стерического влияния заместителей показала, что ГМФК органосиланолов в кислой среде характеризуется слабым индукционным и значительным стерическим влиянием:

$$\lg k_{\text{омн.}} = -0.32 \sum \sigma^* + 1.02 \sum E_s^c \quad (R = 0.93)$$

Отрицательное значение индукционной постоянной серии – ρ^* получено немецкими исследователями [19] и для ГМФК R_3SiOH :

$$\lg k / k_o = -0.10 - 1.00 \sum \sigma^* + 2.0 E_s \quad (R = 0.917).$$

Не высокие значения ρ^* для процесса с участием заряженных частиц свидетельствуют о компенсации противоположно направленного индукционного влияния заместителей в нуклеофиле и протонированном субстрате. Таким образом, полученные данные подтверждают предложенный механизм кислотно-катализируемой ГМФК органосиланолов, характеризующийся положительно заряженным переходным состоянием и противоположно направленным индукционным действием заместителей.

В случае основного катализа в процессе ГМФК (Схема 1) электроноакцепторные заместители будут способствовать реализации первого, третьего и четвертого условий ускорения реакции. Действительно, как показали Д.Хойновски и С.Хщонович [22], логарифм отношения констант скоростей основного (триэтиламин) и кислотного катализа (HCl) – $\lg(k_B/k_A)$ в среде диоксана является линейной функцией суммы индуктивных констант Тафта с тангенсом угла наклона $\rho^* = +4.7$, причем логарифм этого отношения меняется в интервале от -6 до +4. Из этой зависимости несколько выпадают данные для MePhSi(OH)_2 и $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$. Авторы указывают, что сам факт линейной зависимости означает, что в кислой и щелочной среде стерические препятствия соизмеримы.

ГМФК замещенных арилсиландиолов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Si(OH)}_2$ [17] характеризуется величиной $\rho^* = 1.16$, что несколько ниже, чем для других известных реакций нуклеофильного замещения у атома кремния [23]. Полагают, что низкое значение ρ^* является следствием компенсации противоположно направленного индукционного влияния заместителей в силанолят анионе и нейтральной молекуле субстрата.

По данным С. Билда [24] индукционное влияние заместителей в ГМФК R_3SiOH под действием оснований характеризуется реакционной постоянной серии $\rho^* = 1.95$ ($r = 0.991$) для замещенных триалкилсиланолов; с учетом арилдиметилсиланолов корреляция становится хуже $\rho^* = 1.90$ ($r = 0.901$). С. Билда с соавторами отмечают, что понижение нуклеофильности силанолят-аниона электроноакцепторными замес-

тителями едва ли принципиально понизит его высокую нуклеофильность. Поэтому наблюдаемое повышение скорости ГМФК обусловлено доминирующим увеличением электрофильности атома кремния в молекуле субстрата.

Как показывают результаты проведенных исследований различными авторами, основное влияние на скорость ГМФК оказывают стерические характеристики заместителей, что согласуется с бимолекулярным нуклеофильным замещением S_N2-Si .

В случае кислотно катализируемой ГМФК диалкилсиландиолов с линейными алкильными заместителями установлено, что резкое изменение скорости происходит при переходе от $R = Me$ к $R = Et$. Дальнейшее увеличение длины алкильного радикала приводит к незначительному увеличению скорости [14]. Авторы отмечают, что последовательное замещение метильной группы в $Me_2Si(OH)_2$ на высшую алкильную группу снижает скорость реакции приблизительно на постоянную величину, в 3 ÷ 4 раза. Замечено также, что метилбутилсиландиол конденсируется немного быстрее, чем метилпропилсиландиол, несмотря на большие стерические препятствия.

Замена алкильной группы на аналогичную, но изостроения, заметно снижает скорость реакции, но в еще большей степени это происходит при введении второй изоалкильной группы. В случае изоалкилсиландиолов уже не наблюдается аддитивного вклада в скорость реакции при последовательной замене метильных групп на изоалкильную группу [7].

Скорость конденсации диметилсиландиола в метаноле с KOH в 30 раз больше, чем скорость конденсации $Et_2Si(OH)_2$ [7]. Как отмечают Б. Деяк и З. Лясоцкий, это обусловлено как низкой концентрацией диэтилсиланолят-аниона, так и большим стерическим эффектом этильного радикала. Поскольку соотношение скоростей этих двух мономеров в диоксане с HCl (где полярный эффект мал) составляет лишь 10, то делается вывод, что вклад индукционного эффекта $R = Et$ в замедление конденсации $Et_2Si(OH)_2$ в метаноле равен 3.

По экспериментальным данным работы [15] нами получена зависимость логарифма относительной константы скорости кислотно-катализируемой ГМФК галоидметилметилсиландиолов от индукционных и стерических эффектов заместителей (рис. 1).

Таким образом, стерический эффект заместителей оказывает большее влияние на скорость ГМФК силанолов как в кислотном, так и в щелочном катализе. Однако в последнем случае индукционный эффект проявляется сильнее, чем в кислотно катализируемой ГМФК. Это видно, например, из сравнения скоростей конденсации диметилсиландиола, метилфенилсиландиола и

дифенилсиландиола в присутствии триэтиламина: несмотря на большие размеры фенильного заместителя, $MePhSi(OH)_2$ и $Ph_2Si(OH)_2$ конденсируются быстрее диметилсиландиола в 4 и 8 раз, соответственно [22]. В то же время в присутствии HCl скорость их конденсации меньше чем $Me_2Si(OH)_2$ в 23 и 2200 раз, соответственно. Предполагается, что проявление стерических препятствий конденсации силанолов является совокупностью стерических эффектов заместителей в нуклеофиле и субстрате [12].

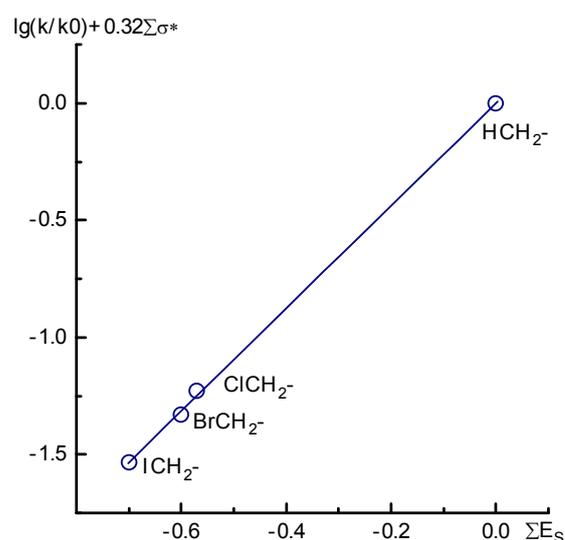


Рис. 1 Линейная зависимость для конденсации галоидметилметилсиландиолов:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = -0.32 \sum \sigma^* + 2.19 \sum E_s^o$$

$$R=0.999$$

Качественные или полуколичественные данные о склонности органосиланолов к конденсации в зависимости от природы заместителя у атома кремния, типа катализатора и других факторов можно найти в ряде работ [6, 11, 25].

Термодинамические параметры активации ГМФК силанолов

Установлено, что температурная зависимость константы скорости ГМФК силанолов находится в полном согласии с уравнением Аррениуса [15]. Энергия активации — E_a ГМФК органосиланолов в диоксане под действием HCl варьируется в широких пределах в зависимости от концентрации воды в реакционной системе. Низкие значения E_a (10 кДж моль^{-1}) при $[H_2O] < 0.15 \text{ М}$ указывают, что ГМФК силанолов протекает по сложному механизму из нескольких стадий, имеющих противоположные энергетические требования [7]. Наиболее вероятными причинами этого являются влияние эффектов среды [12] и большие энергетические затраты на сольватацию протона [16]. С ростом концентрации воды до 2 М E_a увеличивается до

63 ÷ 75 кДж моль⁻¹. В работе [16] показано, что увеличение концентрации воды от 0.15 до 2М приводит к семикратному увеличению E_a , при этом константы скорости увеличиваются в 3 раза. Авторы предполагают, что это связано с заметными изменениями энтропии активации процесса вследствие сольватации и десольватации реагирующих частиц.

ГМФК хлорметилметилсиландиола, катализируемая триалкиламинами в среде диоксана характеризуется величиной $E_a = 38 \div 40$ кДж·моль⁻¹; при катализе пиперидином – 30.5 кДж·моль⁻¹ [22]. ГМФК $R_2Si(OH)_2$, катализируемая КОН в среде метанола характеризуется более высокими значениями энергии активации: метилфенилсиландиол – 74.5 кДж·моль⁻¹, метил-*n*-толилсиландиол – 72.4 кДж·моль⁻¹ и метил-*n*-хлорфенилсиландиол – 76.6 кДж·моль⁻¹ [17].

Установлено также, что с увеличением размера органического заместителя у атома кремния энергия активации также увеличивается от 5.2 ($Me_2Si(OH)_2$) до 11.7 ($Bu_2Si(OH)_2$) [14]. Найдено, что энтропия активации ГМФК силанолов практически не зависит от природы и размера заместителя и ее колебания носят случайный характер [12].

В случае кислотного катализируемой ГМФК триорганосиланолов подтверждается зависимость энергии активации от концентрации воды: с увеличением концентрации воды E_a растет и при $[H_2O] = 2$ М равна 37.1 кДж моль⁻¹. При низких концентрациях воды (0.6М) с увеличением температуры (от 25 до 50°C) константы скорости ГМФК RMe_2SiOH даже уменьшаются. Предполагается, что в этом случае с увеличением температуры уменьшается концентрация активной сольватной формы катализатора [17].

Приведенный здесь материал показывает, что сегодня еще не сложились достаточно обоснованные и надежные представления о влиянии температуры на скорость ГМФК органосиланолов.

Равновесность в ГМФК силанолов

В. Грабб и З. Лясоцкий с соавторами установили, что ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде метанола является равновесным процессом [1, 2, 16], скорость которого описывается уравнением:

$$V = k([SiOCH_3]^2[H_2O] - K^{-1}[≡SiOSi]),$$

$$\text{где } K = \frac{[≡SiOSi]}{[SiOCH_3]^2[H_2O]}$$

Однако это уравнение справедливо только до 50% конверсии мономера, так как далее скорость процесса резко падает из-за уменьшения реакционной способности олигосилоксандиолов.

Для кислотного катализируемой ГМФК $Me_2Si(OH)_2$ $K = 17.5$ (25°C) [1]. В случае основ-

ного катализа для замещенных метилфенилсиландиолов значение константы равновесия находится в интервале 40 ÷ 54 (25°C) и очень мало зависит от природы заместителей [16]. Показано, что константа равновесия не зависит от начальных концентраций компонентов реакционной системы [16].

В случае проведения ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде диоксана процесс является неравновесным, протекающим до конца. Однако при этом не указывается критерий установления равновесия [14]. В работе [26] выдвигается предположение, что неравновесный характер ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде диоксана обусловлен повышенной основностью силанолов в сравнении с образующимися олигосилоксандиолами. Причиной увеличения основности силанолов может быть специфическая их сольватация диоксаном.

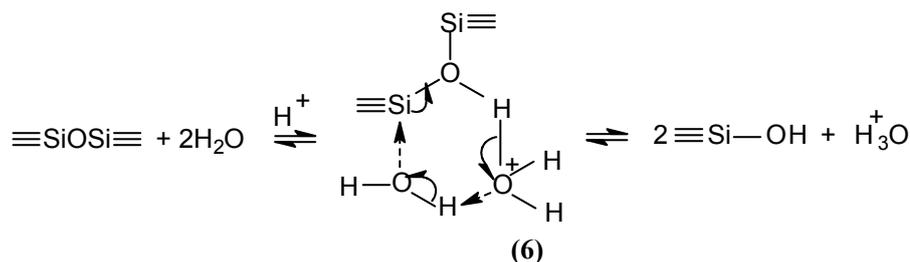
ГМФК триорганосиланолов в водно-диоксановом растворе, катализируемая HCl, является равновесным процессом. Так константа равновесия Me_3SiOH в присутствии HCl равна 130 ± 10 независимо от способа достижения равновесного состояния [27]. В отличие от ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде метанола (с КОН) значения констант равновесия для органодиметилсиланолов сильно зависят от природы заместителей у атома кремния [19, 24]. Для арилсиланолов характерны низкие значения K (2 ÷ 7), для галоидзамещенных силанолов проявляется сильное влияние галоида на K ($ClCH_2$ – 24, $BrCH_2$ – 86). На основе значений констант равновесия и констант скорости прямых реакции были рассчитаны константы обратных реакций (расщепления $≡SiOSi≡$), которые проверены для ряда соединений экспериментально. Расчет констант расщепления силоксанов проведен в предположении, что скорость расщепления органосилоксана зависит от концентрации воды в первой степени, хотя это и не доказано:

$$V_r = k_r[≡SiOSi][H_2O][HCl]$$

Оказалось, что корреляция констант расщепления силоксанов (k_r) с индукционными и стерическими характеристиками заместителей практически не соблюдается ни в кислотном, ни в основном катализе [19, 24]. Не наблюдается корреляция и с данными по основности гексаорганодисилоксанов. Авторы отмечают, что все же просматривается тенденция уменьшения k_r с увеличением электроноакцепторных и стерических свойств заместителей. Предполагается, что относительный суммарный вклад индукционного и стерического влияния заместителей различен в прямой и обратной реакциях. В работе [13] отмечается также, что стадия депротонирования (3) является быстрой, вероятно вследствие низкой основности срединного атома кислорода.

Здесь необходимо отметить, что по данным

М.Г. Воронкова и Л.А. Жагаты кислотный гидролиз гексаорганодисилоксанов является реакцией второго порядка по воде [28]. На основании этого авторы предполагают, что



Время установления равновесия сокращается с увеличением концентрации катализатора. Аналогичный механизм предлагается и для расщепления силоксанов протонными кислотами [28].

Можно предположить, что отсутствие корреляции константы расщепления гексаорганодисилоксанов k_r в исследованиях немецких ученых обусловлено, тем, что на самом деле расщепление связи $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ не является обратной реакцией образованию этой связи по механизму ГМФК и протекает по механизму, предложенному в работах [24, 28, 29]. Правда и в этом случае (6) влияние заместителей у двух атомов кремния на стабильность такого комплекса будет неодинаковым. Однако этот вопрос детально не исследован. Известно, что легче всего гидролизуется гексафенилдисилоксан, а наиболее устойчивым к гидролизу является $\text{Ph}_3\text{SiOSi}(\text{o-Tol})_3$ [30]. Имеются и прямо противоположные данные о том, что при расщеплении силоксанов в очень кислой среде ($\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$) несимметричный триметилтрифенилдисилоксан расщепляется легче, чем гексаметилдисилоксан [31].

В заключение раздела необходимо отметить, что проблема обратимости ГМФК является непростой. Можно предположить, что наличие в равновесной смеси как исходных, так и конечных продуктов реакции реализуется в результате не одной равновесной реакции, а двух или более, протекающих по разным механизмам. Так реакция (6) не является обратимой стадией в процессе ГМФК, описываемой схемой 1, или следует считать, что ГМФК силанолов осуществляется также через шестичленный циклический комплекс, как это предполагается в работе [32] (см. реакцию (9)). Кроме того, мы уже упоминали, что в обратимом кислотном гидролизе органохлорсиланов практически не обнаруживаются органосиланолы [33, 34]. В то же время, в работе Рюльмана зарегистрировано равновесие хлорсилан-силанол. Возможно проблема обратимости химических стадий в процессе гидролитической поликонденсации органохлорсиланов является одной из важнейших

гидролитическое расщепление связи $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ протекает через промежуточный шестичленный активный комплекс, содержащий две молекулы воды, одна из которых протонирована:

проблем, возникающих при исследовании ГПК органохлорсиланов.

Влияние среды на скорость ГМФК силанолов

Как уже отмечалось выше, при изучении ГМФК $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ З. Лясоцким с соавторами, а затем немецкими учеными, было обнаружено явление автокатализа [1, 7, 14, 15, 19, 35] процесса выделяющейся водой и непростая зависимость скорости реакции от концентрации воды и хлористого водорода [15, 19]. Предполагалось, что ускорение реакции вызвано увеличением каталитической активности хлористого водорода с увеличением концентрации воды в реакционной системе [15]. Действительно, специальными опытами показано, что в отсутствие воды и при ее концентрации $< 0.1 \div 0.15\text{M}$ ГМФК характеризуется индукционным периодом. При проведении опытов с начальными концентрациями воды $0.15 \div 0.35\text{M}$ реакция заметно ускорилась.

В связи с полученными данными З. Лясоцкий с соавторами предприняли изучение кислотности водно-диоксидных растворов с различными концентрациями воды и хлористого водорода [26, 36]. Определение кислотности среды как индикаторное отношение $I = C_{\text{ВН}^+}/C_{\text{В}}$ проведено с помощью *мета*- и *пара*-нитроанилинов. Установлено, что зависимость $\lg I = f(\lg[\text{HCl}])$ почти линейна; отклонение от линейной зависимости особенно заметно при больших концентрациях HCl (0.3M) и низких концентрациях воды (0.07M). При этом тангенс угла наклона данных зависимостей, характеризующий порядок по HCl , составляет 1.5. Установлено также, что зависимости $\lg I = f[\text{H}_2\text{O}]$ и $\lg k = f[\text{H}_2\text{O}]$ симбатны. Эти зависимости характеризуются максимумом при $[\text{H}_2\text{O}] = 0.75\text{M}$ и тангенсом угла наклона равным ≈ 1 и -1 на восходящем и нисходящем участках, соответственно. Поскольку эти зависимости симбатны и молекула силанолола является основанием также как и нитроанилин, то делается вывод, что реакционная среда оказывает большее влияние на стадию протонирования

помощью «контактного» метода по изменению высоты мениска раздела фаз в пробирках. Зависимость скорости изменения высоты при ГМФК $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ мениска во времени является линейной. С увеличением концентрации катализатора скорость ГМФК увеличивается. Кислотно-катализируемая ГМФК $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ протекает намного быстрее, чем в присутствии основного катализатора, что согласуется с данными В.Грабб [2]. Однако проведенные опыты носят качественный характер, и из этих измерений нельзя получить кинетические данные.

Изучена ГМФК RMe_2SiOH [9] и $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 1 \div 4$) [10] в гетерогенных системах вода-толуол и вода-гексаметилдисулоксан. Распределение силанолов и продуктов их конденсации характеризуется «частными» коэффициентами распределения между органической и водной фазами. Установлено, что в этой системе ГМФК силанолов протекает неравновесно из-за низкой растворимости продуктов конденсации и, как следствие, непрерывной их экстракции в органическую фазу. Авторы считают, что, вследствие низкой растворимости воды и хлористого водорода в толуоле, конденсации силанолов в органической фазе практически не происходит, поэтому реакционной фазой является водная фаза. Авторы отмечают, что переход продуктов конденсации в толуольную фазу облегчает контроль за скоростью конденсации в водной фазе методами ГЖХ и ИК-спектроскопии.

ГМФК Me_3SiOH в гетерогенной системе характеризуется формально первым порядком по силанолу и значениями энергии активации 35.0 и 35.8 кДж·моль⁻¹ в системе толуол-вода и гексаметилдисулоксан-вода, соответственно.

Работы немецких ученых убедительно показывают, что учет фазового квазиравновесия важен в процессе ГМФК силанолов [10]. Различие в растворимости силанолов явилось причиной специфического протекания конденсации тетраметилдисулоксан-1,3-диола и гексаметилтрисулоксан-1,5-диола. Установлено, что относительно хорошо растворимый в воде тетраметилдисулоксан-1,3-диол превращается со 100% селективностью в октаметилтетра-силаноксан-1,7-диол благодаря относительно высокой концентрации в водной фазе первого и быстрой экстракции последнего в органическую фазу. И наоборот, плохо растворимый гексаметилтрисулоксан-1,5-диол, вследствие его низкой концентрации в водной фазе, превращается в гексаметилциклотрисулоксан [10].

Для ГМФК $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (I), $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{H}$ (II) и тетраметилдисулоксан-1,1-диола (IV) в присутствии HCl был получен второй порядок по мономеру и первый по катализатору и только для начальных степеней конверсии. Сопос-

тавление их реакционной способности между собой и триметилсиланолом приводит к следующему ряду уменьшения константы скорости: $IV > \text{Me}_3\text{SiOH} > I > II$. Пытаясь обосновать найденную необычную закономерность на основе разницы в кислотных и основных свойствах указанных соединений, авторы приходят к выводу, что имеющихся данных по их свойствам и реакционной способности пока недостаточно. Определены значения энтальпии (31 ÷ 48 кДж·моль⁻¹) и энтропии (-95 ÷ -155 Дж·моль⁻¹·К⁻¹) процесса ГМФК [10].

Внутримолекулярная конденсация гексаметилтрисулоксан-1,5-диола характеризуется первым порядком по силанолу и катализатору. Этот процесс характеризуется немного меньшими значениями энтальпии активации (22 ÷ 27 кДж·моль⁻¹) и более отрицательными значениями энтропии активации (-206 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

НЕФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

В конце 70-х годов прошлого столетия в МИТХТ им. М.В.Ломоносова был начат цикл работ по ГМФК органосиланолов в водно-органических средах до глубоких степеней конверсии мономера. В отличие от работ польских [1] и немецких [9] ученых главной предпосылкой исследования явилось доказательство обратного факта, то есть что в начальных стадиях гидролитической поликонденсации (ГПК) органохлорсиланов полиорганосилоксаны не образуются по схеме ГМФК. Причиной этого является гетерофазный характер ГПК [38] и, как следствие, образование полиорганосилоксанов по схеме гетерофункциональной конденсации продуктов частичного гидролиза – $\text{RR}'\text{SiCl}(\text{OH})$. Поэтому, основной целью данного цикла работ было получение констант скоростей ГМФК $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ протекающего в водных фазах гетерофазного процесса ГМФК органохлорсиланов, то есть в гомогенных условиях при высоких концентрациях воды. При этом были обнаружены необычные явления в конденсации силанолов [38–40].

Как показано выше, ГМФК силанолов изучена в основном в растворах с низким содержанием воды (до 2М), что обусловлено ограниченностью используемых методов контроля за скоростью реакции. Разработанные методики анализа дигидроксиорганосилоксанов позволяли контролировать их состав в растворах с высокой концентрацией воды порядка 16 ÷ 18 М [38, 39, 41]. Однако, как $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, так и α, ω -дигидроксиорганосилоксаны ограниченно растворимы в воде. Поэтому необходимо было использование органического растворителя, смешивающегося с водой.

Объектами исследования являлись

$RR'Si(OH)_2$ ($R = R' = Me, Et, Ph$; $R = Me, R' = Vi, Ph, OH$). Конденсацию $RR'Si(OH)_2$ проводили в микрореакторе (10 мл), как правило, при $T = 18 \div 22^\circ C$ в среде ацетон-вода ($[H_2O]_0 = 16 - 18M$) с перемешиванием ($15 c^{-1}$) и без перемешивания в интервале $pH = -1 \div 15$ при начальных концентрациях мономера $0.18 \div 1.25 M$. Ряд экспериментов проведен при низких концентрациях воды и без воды, а также в среде диоксана, ацетонитрила и диметилформаида, что специально отмечается в тексте и рисунках. Катализаторами конденсации являются HCl , NH_4OH и KOH . Контроль за составом продуктов конденсации осуществляли путем отбора проб во времени и их анализа методом ТСХ и ВЭЖХ. Контроль pH осуществляли с помощью pH -метра « $pH-340$ » с обычным стеклянным и каломельным электродом, заполненным водным или метанольным насыщенными растворами хлористого натрия [42]. Для правильной интерпретации результатов проведено сравнение значений pH водных и водно-органических растворов при одинаковых концентрациях катализатора.

Продуктами конденсации в выбранных условиях являются линейные олигомеры $L_n = HO-[SiRR'O-]_n-H$ с числом атомов кремния $2 \div 5$

(диорганопентасилоксандиолы зарегистрированы при ГМФК $(CH_3)_2Si(OH)_2$, их количество обычно не превышало 1-3%). Циклические продукты обнаружены лишь в небольших количествах при высоких концентрациях катализатора. Фенилциклосилесквиоксаны $D_n = [SiC_6H_5(OH)O]_n$ образуются в значительных количествах (до 100%) в присутствии щелочного катализатора. Условия хроматографического анализа изложены подробно в [40].

Для построения кинетических кривых $C_n=f(t)$ текущие концентрации продуктов конденсации (C_n , моль/л) рассчитывали, исходя из начальной концентрации мономера C_0 , соотношений материального баланса и условия нормировки [39, 43]:

$$C_0 - C_1 = 2C_2 + 3C_3 + \dots + nC_n; \quad \Sigma(C_n / \Sigma C_i) = 1.$$

Решение этой системы уравнений относительно концентрации каждого олигомера – C_n представляет громоздкое алгебраическое уравнение, которое по этой причине здесь не приводится.

Погрешность определения относительного состава продуктов конденсации находится в среднем на уровне $1 \div 7\%$. На рис. 2 представлены примеры, иллюстрирующие хорошую воспроизводимость кинетических кривых.

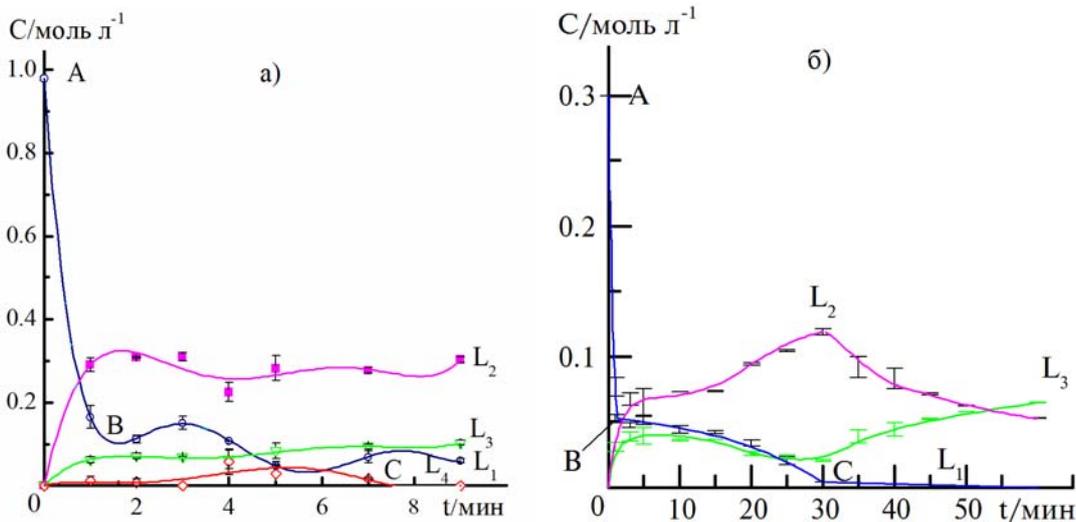


Рис. 2. Кинетические кривые конденсации силанолов в водно-органическом растворе при $T = 20 \pm 2^\circ C$: а) $MePhSi(OH)_2$, $C_0 = 0.98 M$, $pH = 0.0$; б) $PhSi(OH)_3$, $C_0 = 0.30 M$, $pH = 1.1$. Горизонтальными штрихами показаны границы доверительного интервала при двух параллельных опытах.

Из представленных данных на рис. 2 уже видно, что кинетические кривые имеют сложный профиль и не могут быть обработаны методами формальной кинетики. Ставя перед собой достаточно узкую практическую задачу определения значений констант скоростей ГМФК $R_2Si(OH)_2$, мы обнаружили чрезвычайно сложные закономерности этого процесса, которые ранее исследователи не отмечали в публикациях и иногда «прятали» из-за невозможности удовлетворительного их объяснения. Мы уже отмечали, что в работах немецких ученых [9, 10] даже при

изучении простой реакции ГМФК R_3SiOH , не осложненной последовательно-параллельными стадиями поликонденсации, линейная зависимость $1/[SiOH] = f(t)$ соблюдалась только до конверсии Me_3SiOH 50%. Как изменялся ход кинетических кривых при конверсии выше 50% не сообщается и причины их отклонения от реакции второго порядка не обсуждаются. Как известно, для надежной интерпретации результатов необходимо изучение реакций на глубину превращения не менее 70% [44].

Типы кинетических кривых

В этом разделе будут рассмотрены типы кинетических кривых расходования мономера, так как именно содержание мономера в растворе изменяется в наиболее широком интервале концентраций и наиболее ярко отражает сложный механизм конденсации силанолов.

Общей характеристикой кинетических кривых расходования мономера, как в кислотно-, так и в основно-катализируемой ГМФК является их сложный, «ступенчатый» профиль, характеризующийся участками замедления и ускорения реакции, участками индукционного периода и участками, напоминающими явление автокатализа (рис. 3, рис. 4).

В случае конденсации $RR'Si(OH)_2$ в органических растворителях с низкой концентрацией воды (до 0.75M) индукционный период и ускорение реакции выделяющейся водой были объяснены увеличением каталитической активности хлористого водорода (вследствие выделения воды [7]), что не объясняет этот эффект в условиях нашего эксперимента, так как начальное количество воды значительно превышает количество воды, выделяющейся в реакции.

Кроме того, в исследованиях З. Лясоцкого индукционный период в ГМФК $R_2Si(OH)_2$ при низких концентрациях воды, катализируемой основаниями, не наблюдался. Необходимо также отметить, что S-образные кинетические кривые (рис. 3 и 4) могут наблюдаться и в последовательных реакциях, когда регистрируется суммарная концентрация реагента и интермедиата [44]. Такими интермедиатами в ГМФК являются протонированные и депротонированные формы мономера и олигомеров. В связи с этим необходимо отметить, что в тонкослойных хроматограммах не обнаружены никакие другие пятна веществ, кроме линейных диорганоси-

локсандиолов $HO(SiRR'O)_n$ и органоцикло-силоксанов. Если предполагать наличие интермедиатов в реакционной массе в измеряемых концентрациях, то следует сделать вывод, что при нанесении на хроматографическую пластину они разрушались до нейтральных молекул мономера и олигомеров.

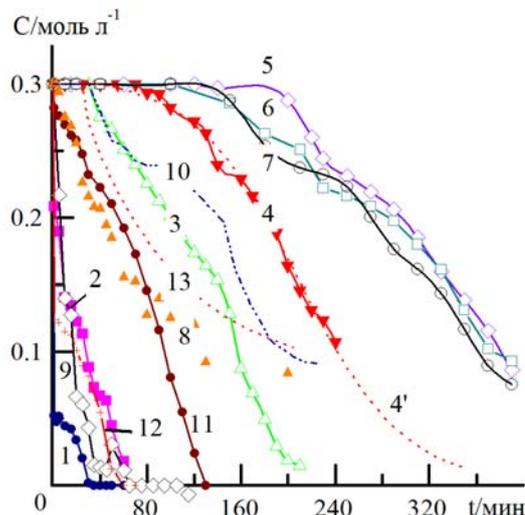


Рис. 3. Кинетические кривые конденсации: $PhSi(OH)_3$, $C_0 = 0.3$ M, диоксан-вода, $[H_2O]_0 = 16$ M, pH – 1.1 (1), 1.4(2), 2.0(3), 2.5(4), 4(5), 5.0(6), 6.0 (7), 7.0 (8), 9.0(9), 7.0(10 – $[H_2O]_0 = 8.75$ M); ацетон/вода pH – 2.0(11), ДМФА/вода pH – 2.0(12), без катализатора (13 – в осущ. ацетоне); 4' – аппроксимация данных интегральным уравнением скорости автокаталитической реакции первого порядка.

Поэтому нельзя исключать, что состав продуктов, определяемый методом ТСХ, включает в себя и интермедиаты. Аналогичная неопределенность, которая ранее не обсуждалась, существует и при контроле за расходованием мономера методами ГЖХ и титрованием выделяющейся воды реактивом Фишера.

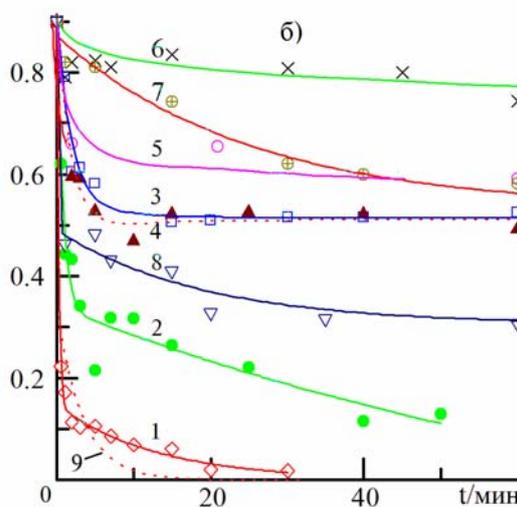
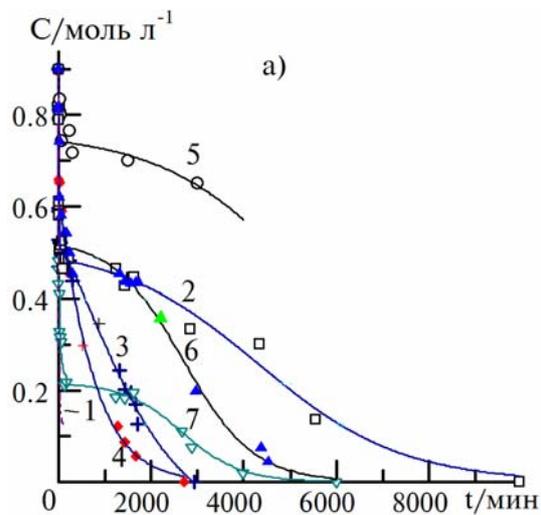


Рис. 4. Кинетические кривые конденсации $Me_2Si(OH)_2$ ($C_0 = 0.9$ M, ацетон-вода, pH: 0.9 (1), 1.6 (2), 2.6 (3), 3.2 (4), 4.8 (5), 7.4(6), 13.0 (7), 14.3 (8), 15 (9); б): фрагмент графика «а» в интервале времени 60 минут.

В работе [39] зарегистрировано наличие индукционного периода в ГМФК всех рассматриваемых $RR'Si(OH)_2$ в широком интервале концентраций воды ($0 \div 16M$) в ацетоне, диоксане и ДМФА в условиях как кислотного, так и щелочного катализа. Наиболее ярко индукционный период проявляется в ГМФК $PhSi(OH)_3$ во всех указанных растворителях (рис. 3).

Величина индукционного периода составляет, в зависимости от природы растворителя, концентрации катализатора и воды, от нескольких минут до нескольких суток. Так в безводном диоксане $PhSi(OH)_3$ не конденсируется в течение многих суток, а в более полярном ацетоне (даже без катализатора) индукционный период составляет $\approx 50 - 60$ минут (рис. 3 (кривая 13)). Из рис. 3 видно, что при переходе от малополярного диоксана (3) к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью индукционный период уменьшается (ацетон (11)) и даже полностью исчезает (ДМФА - (12)). Установлено, что величина индукционного периода зависит также от концентрации воды (рис. 3, (10 и 8)).

Найдено, что логарифм константы скорости ГМФК $PhSi(OH)_3$ увеличивается пропорционально величине диэлектрической проницаемости растворителя: $lgk = -0.67$ ($\epsilon_0=2.2$ диоксан) < -0.06 ($\epsilon_0=20.7$ ацетон) < 0.5 ($\epsilon_0=36.7$ ДМФА). Это важный экспериментальный факт, так как было показано [41, 43], что выход органосиланолов в гидролизе органохлорсиланов зависит не от ϵ_0 , а от донорного числа Гутмана. Из этого сопоставления данных и их обсуждения (см. [43] стр. 131, 132) следует, что образование силанолов в гидролизе органохлорсиланов преимущественно определяется степенью протекания ГТФК, а не ГМФК.

Из рис. 3 видно, что по мере увеличения как кислотности, так и основности среды величина индукционного периода уменьшается (кривые 1, 2 и 8, 9). При увеличении как кислотного, так и

щелочного катализатора выпуклый профиль кинетических кривых постепенно меняется на вогнутый, что свидетельствует, по-видимому, об увеличении вклада конденсации мономера, катализируемой кислотным и основным катализатором, и уменьшении вклада автокаталитической реакции. Следует заметить, что по достижении определенной степени конверсии мономера реакция резко тормозится, и дальнейшее расходование мономера опять протекает с небольшим вторичным индукционным периодом и с дальнейшим самоускорением (рис. 3, кривые 1, 2, 8, 9, 11, 12). Хорошая воспроизводимость такого участка кинетической кривой (ABC) показана ранее на рис. 4б.

Торможение конденсации ярко проявляется в случае ГМФК более основного $Me_2Si(OH)_2$ (рис. 4). На примере профиля кинетической кривой с $pH = 2.6$ (рис. 4 (б)) видно, что после участка АВ реакция конденсации мономера резко тормозится и далее протекает с постепенным ускорением (BCD). Участки (BCD) аналогичны профилям кинетических кривых $PhSi(OH)_3$ для интервала $pH = 2.5 \div 6$ (рис. 3, кривые 4-7). Кинетические кривые такого типа неплохо аппроксимируются интегральными уравнениями скорости автокаталитической реакции первого порядка по мономеру и продукту (рис. 3 (4')). Однако кривые с индукционным периодом 3, 10 и 13 (рис. 3) хуже сглаживаются уравнением автокаталитической реакции: для этих кривых характерна резкая смена индукционного периода на период быстрого превращения мономера. Регистрация pH реакционной среды показала, что в ходе кислотной конденсации наблюдается увеличение pH, что, по-видимому, связано с дезактивацией катализатора (участок АВ), следствием чего и является ингибирование процесса ГМФК в целом (43, стр. 25). Участок BCD характеризуется автокаталитическим профилем кинетической кривой.

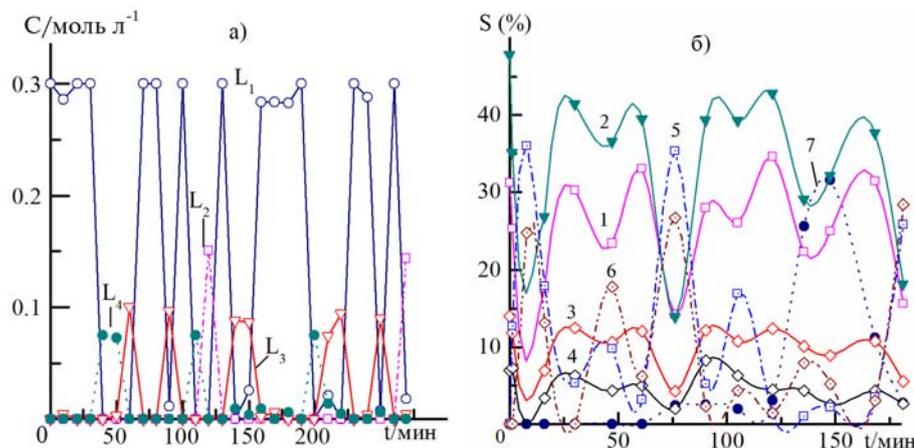


Рис. 5. Колебательные кинетические кривые конденсации $PhSi(OH)_3$ (а — без катализатора) и смеси изомеров $(Ph(OH)SiO)_4$ (б — $pH = 2$) в растворе диоксан-вода, $[H_2O]_0 = 10^{-3} M$, $C_0 = 0.3 M$: продукты ГМФК $PhSi(OH)_3 - L_n = HO-[SiPh(OH)O]_n-H$; продукты конденсации $(Ph(OH)SiO)_4$ — цис-изомер (1), транс-изомеры (2-4), неидентифицированные соединения: (5 — $R_f=0.01$, 6 — $R_f=0.75$, 7 — $R_f=0.87$).

В ходе исследования ГМФК $R_2Si(OH)_2$ [39] обнаружены также и колебательные кинетические кривые. Большие по амплитуде концентрационные колебания $PhSi(OH)_3$ и тетрагидрокситетрафенилциклотетрасилоксана (рис. 5 а, б) были зарегистрированы при низких концентрациях воды и кислотного катализатора. Колебательный характер процесса ГМФК зарегистрирован [39] и при высоких концентрациях воды и катализатора в случае конденсации

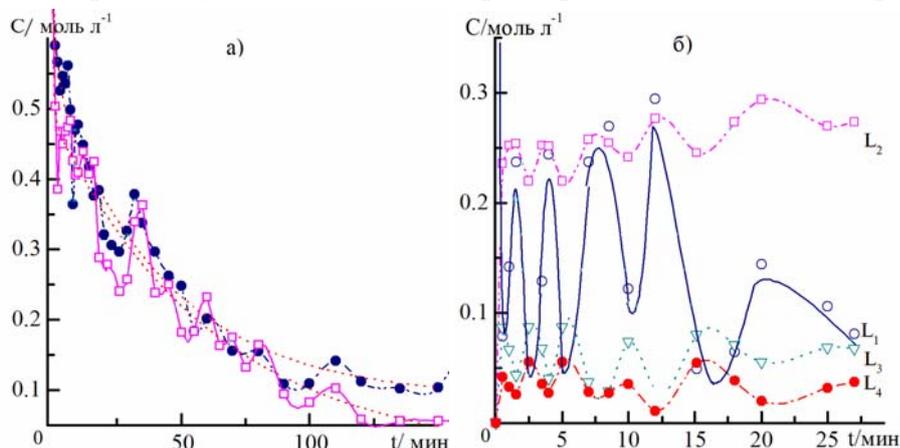


Рис. 6. Колебательные кинетические кривые: а) $Et_2Si(OH)_2$ (диоксан-вода, $C_0=0.68$ М, $pH=0.9$, два параллельных опыта) и б) $MePhSi(OH)_2$ (ацетон-вода, $C_0=0.98$ М, $pH=0.7$).

В то же время большая амплитуда изменения концентраций мономеров, большая разница в значениях R_f соединений (рис. 7) исключает возможное предположение, что наблюдаемые концентрационные колебания являются следствием ошибки эксперимента. Даже визуальный

$Et_2Si(OH)_2$ (рис. 6а) и $MePhSi(OH)_2$ (рис. 6б). В присутствии щелочного катализатора концентрационные колебания пока не обнаружены. Попытки воспроизведения автоколебаний концентраций мономера и продуктов конденсации редко были успешными и приводили к изменению состава продуктов конденсации, периода и амплитуды колебаний. Исключением является хорошее воспроизведение сложного профиля кривой расходования $Et_2Si(OH)_2$ (рис. 6а).

анализ хроматографической пластины (рис. 7) однозначно указывает на периодическое исчезновение и появление $PhSi(OH)_3$ в реакционной смеси, сопровождающееся соответственно, появлением и исчезновением продуктов конденсации – L_n .

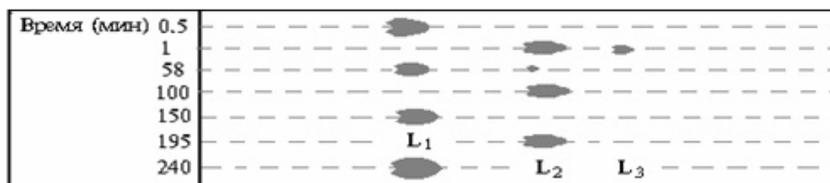


Рис. 7. Хроматограммы (ТСХ) изменения во времени состав продуктов конденсации $PhSi(OH)_3$ в водно-ацетоновом растворе в отсутствие катализатора; $C_0 = 0.09$ М, $[H_2O] = 10-2$ М; $L_n = HO-[SiPh(OH)O]_n-H$.

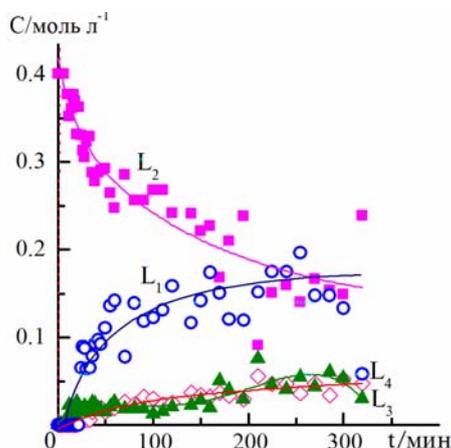


Рис. 8. Кинетические кривые конденсации тетраметилдисилоксандиола (L_2) и образования продуктов конденсации в растворе ацетон-вода (90:10): $pH = 1.2$, $C_0 = 0.4$ М, $T = 21^\circ C$.

Факт образования $Me_2Si(OH)_2$ из тетраметилдисилоксандиола при кислотной конденсации последнего в системе ацетон - вода представлен на рис. 8.

Другие сложные профили кинетических кривых представлены на рис. 9. Колебательные кинетические кривые и кривые, представленные на рис. 9 (б) показывают, что в процессе ГМФК силанолов присутствует не только стадия расходования силанолола, но и стадия его образования. При конденсации $HO[SiMePhO]_nH$ также образуется мономер – $MePhSi(OH)_2$ и олигомеры с нечетным числом атомов кремния – L_3 . При конденсации $[PhSi(OH)_2]_2O$ образуется $PhSi(OH)_3$. Из-за низкой растворимости олигомеров их конденсацию проводили при меньшем содержании воды в ацетоновом растворе [43].

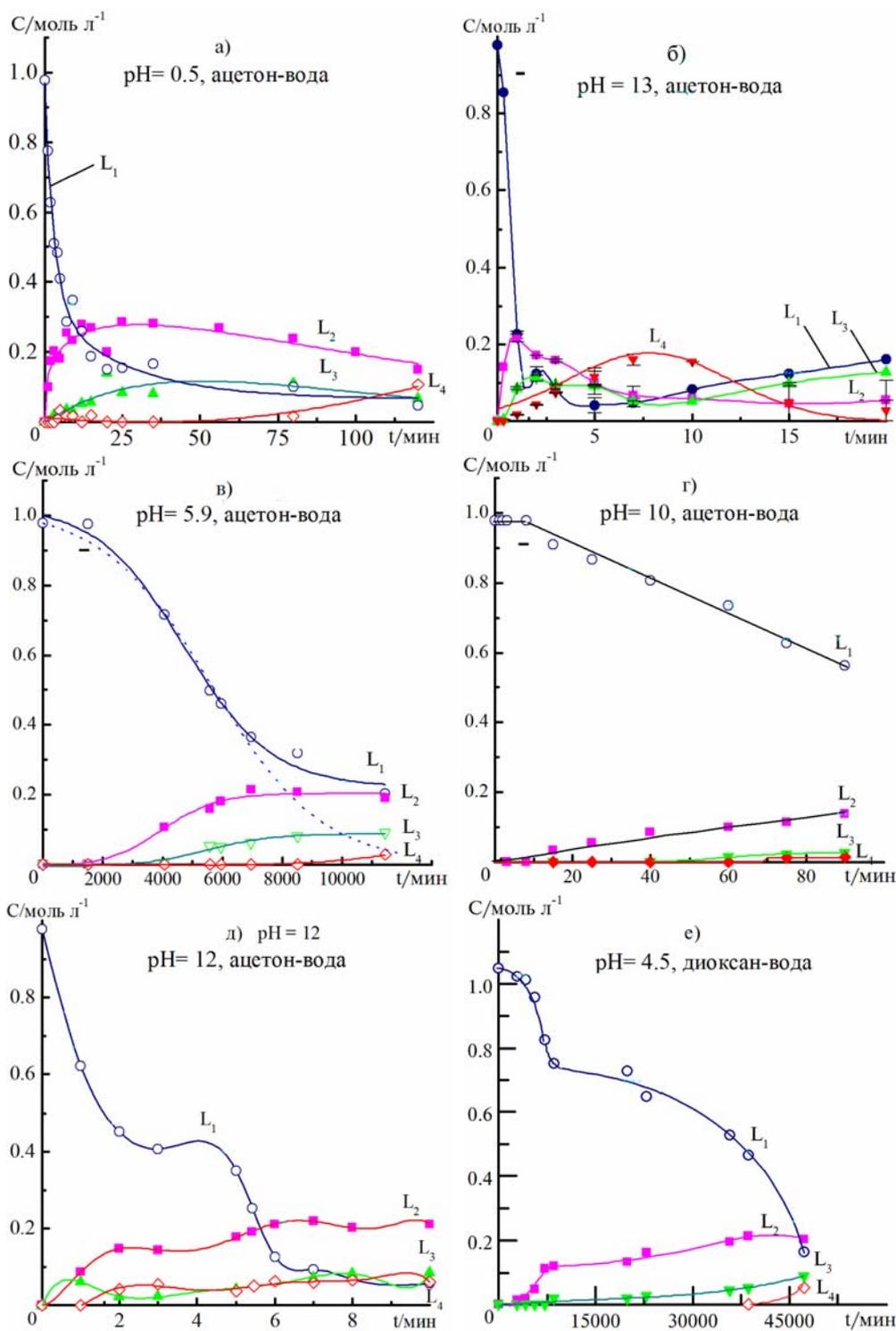


Рис. 9. Типы кинетических кривых расходования MePhSi(OH)_2 и образования продуктов конденсации $\text{L}_n = \text{HO} - [\text{SiMePhO}]_n - \text{H}$.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложный, «ступенчатый» характер профиля кинетических кривых с участками ускорения и торможения, конечно, не может быть описан простыми схемами (1 и 2), предложенными ранее. Представленные на предыдущих рисунках типы кинетических кривых характерны для ГМФК $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ в широком интервале концентрации воды (0 ÷ 18 М), включающем и

условия ГМФК в работах польских и немецких ученых.

На примере «нормальных» кинетических кривых опробованы различные варианты «сглаживания» или аппроксимации экспериментальных точек известными интегральными уравнениями скорости для сложных и простых реакций, в том числе реакций 1-3 порядков (как обратимых, так и необратимых, рис. 10). Как видно из рис. 10а начальные участки кривых одинаково аппроксимируются интегральными

уравнениями необратимых реакций 1 и 2 порядка (1, 2), уравнением обратимой реакции второго порядка типа $2A \rightleftharpoons B$ (3) и экспоненциальными уравнениями

$$C = C_{\infty} + \sum C_i e^{-k_i t} \quad (n=1-3).$$

Такая неопределенность возникает и при линеаризации экспериментальных данных в координатах $1/C = f(t)$ и $\ln c = f(t)$.

Представленные на рис. 10 данные хорошо иллюстрируют известный факт, что различия в кинетических кривых реакций различного типа проявляются только при глубине превращения $> 70\%$ [44]. Для сложных последовательно-параллельных поликонденсационных процессов при глубоких степенях конверсии мономера уже не может быть соответствия экспериментальных данных относительно простым интегральным уравнениям скорости. Здесь необходимы численные методы решения подобных задач. Результаты решения системы дифференциальных уравнений скорости начальных стадий ГМФК $MePhSi(OH)_2$ (схемы 1 и 2, до образования тетрамера включительно, с учетом стадий протонирования и депротонирования) показали, что рассчитанные кинетические кривые расходования мономера аппроксимируются уравнением $C = C_{\infty} + C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t)$.

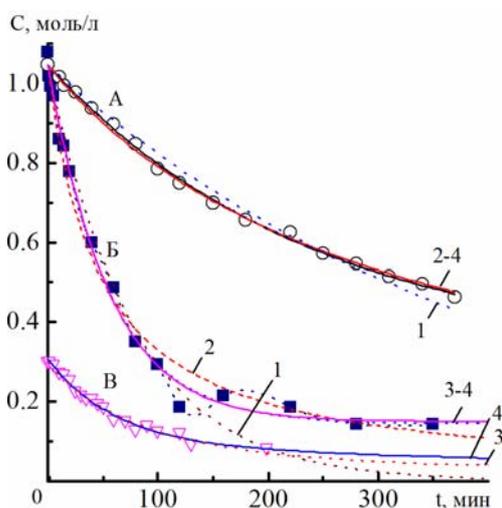


Рис. 10. Нормальные кинетические кривые ГМФК: А – $MePhSi(OH)_2$ - вода-диоксан, pH = 2.3; Б – $MePhSi(OH)_2$ - вода-ацетон, pH = 2.4; В – $PhSi(OH)_3$ - вода-диоксан, без кат-ра; 1 ÷ 4 - аппроксимация кинетических кривых интегральными уравнениями скорости реакций порядков 1 (1), 2 (2), 2(обратим. —3) и

$$C = C_{\infty} + \sum C_i e^{-k_i t} \quad (4).$$

Определение порядка реакции (по мономеру) по начальным скоростям реакции при двух различных начальных концентрациях ($C_0 = 0.15$ и $0.3M$) показало, что порядок по мономеру в широком интервале pH является

переменным. Так порядок по $Ph_2Si(OH)_2$ составляет 1.3, 1.0, 1.4 и 2.1 при pH 0.5, 9.5, 10.8 и 11.5, соответственно. Для ГМФК $PhSi(OH)_3$ в безводной среде порядок по силанолу определен в интервале 2.1 - 2.3. При изменении концентрации воды порядок также изменяется. Это указывает на сложную молекулярную организацию реагентов в растворе. Убедительным подтверждением этого факта является сложная зависимость начальной скорости конденсации $Et_2Si(OH)_2$ от его начальной концентрации (рис. 11).

Из рис. 11 видно, что зависимости начальной скорости реакции и текущей скорости реакции от соответствующих концентраций не совпадают. Это означает, что на скорость реакции оказывают влияние промежуточные продукты реакции. Аналогичная зависимость получена для случая ГМФК $Et_2Si(OH)_2$ при pH = 3 и $Me_2Si(OH)_2$ при pH = 0.9. Сложная зависимость $V = f(C)$ и резкое увеличение скорости конденсации $Et_2Si(OH)_2$ при увеличении концентрации мономера могут быть обусловлены процессами ассоциации мономера и олигомеров, обуславливающих изменение их кислотно-основных свойств и реакционной способности. Сложный характер профиля кинетических кривых, дробный и переменный порядок по мономеру позволяют сделать предположения о сложной молекулярной организации реагентов в процессе ГМФК $RR'Si(OH)_2$, как в водной, так и в неводной системах.

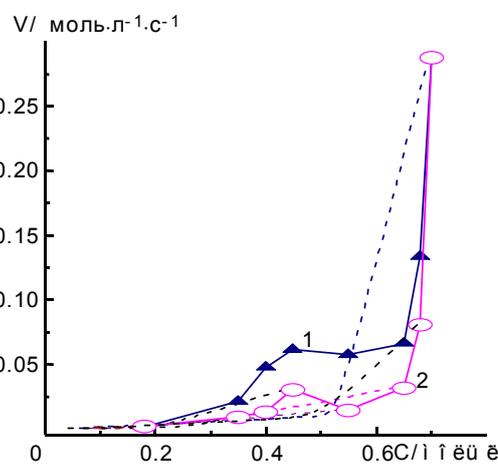


Рис. 11 Зависимость начальной (—) и текущей (.....) скорости ГМФК $Et_2Si(OH)_2$ от (а): соответственно его начальной и текущей концентрации, полученные дифференцированием: 1) экспериментальных и 2) усредненных кинетических кривых функцией $C = C_{\infty} + C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t)$, pH = 0.9;

Концепция об определяющей роли молекулярной организации реагентов в механизме жидкофазных реакций, в основе которой лежат представления об оптимальных по составу и структуре предреакционных комплексов, расположенных на пути реакции

(каналы выхода) позволила успешно описать механизм реакций присоединения спиртов к изоцианатам [45] и других. Образование предреакционных комплексов может осуществляться за счет водородных или донорно-акцепторных связей. В рамках данной концепции рассматривается также образование неактивных комплексов (каналы накопления). Исследование механизма ГМФК $R_2Si(OH)_2$ выходит за рамки темы настоящего исследования. Тем не менее, необходимо качественно дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

Способность органосиланолов к ассоциации хорошо известна [11]. В соответствии с приведенной концепцией молекулярной организации реагентов «каналы выхода» – это пути конденсации $R_2Si(OH)_2$ и, возможно, ее самоускорения. Каналы «накопления» – это пути торможения реакции, возможно, наблюдаемые в нашем эксперименте. С учетом автоассоциации $RR'Si(OH)_2$ можно записать выражение для скорости расходования мономера в виде [45]:

$$V = \sum_{m \geq 1} \beta_m K_m k_m [A]^m [B]^n$$

Из уравнения видно, что наблюдаемая скорость является сложной функцией концентрации мономера. В случае, когда изучается соконденсация двух сомономеров возможно определение порядка реакции по каждому из них. Это процедура проводится при избытке одного из реагентов. В нашем случае определение истинного порядка реакции по мономеру таким образом невозможно.

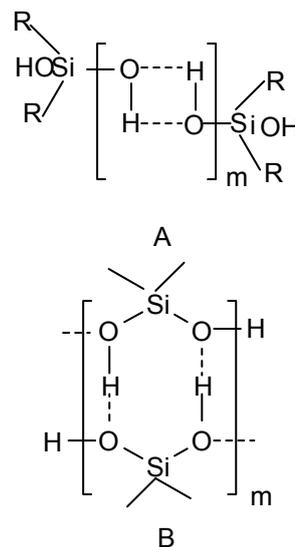
Концентрация, состав и структура конкретного ассоциата будут, естественно, определяться совокупностью целого ряда факторов: кислотно-основных свойств и структуры мономера и реакционной среды и, в целом, совокупностью межмолекулярных взаимодействий всего ансамбля компонентов, участвующих в процессе.

Экстремальный характер зависимости начальной скорости ГМФК $Et_2Si(OH)_2$ от его концентрации в растворе (рис. 11) может быть обусловлен изменением в соотношении активных ассоциатов (каналы выхода) и неактивных ассоциатов (каналы накопления). Спонтанное увеличение скорости конденсации $Et_2Si(OH)_2$ наблюдается в узком интервале концентраций, который в случае органических спиртов характеризуется образованием ассоциатов кластерного типа. Можно предположить, что ассоциативный механизм конденсации проявляется в процессах гелеобразования высокофункциональных полиорганосилоксанов, протекающих часто быстро и спонтанно.

Несмотря на то, что изучению ассоциации силанолов посвящено значительное число научных публикаций [11], вопрос о влиянии концентрации силанолов в растворе на структуру и реакционную способность образующихся ассоциатов не рассматривался. Различные типы зависимости скорости реакции органических соединений от начальной концентрации реагентов, степени их ассоциации обсуждаются в работах [45].

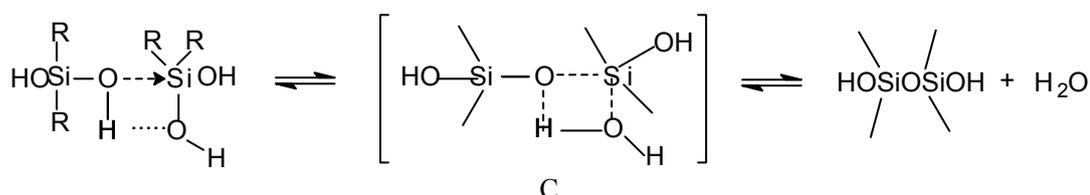
С позиций представлений об ассоциации силанолов можно рассмотреть возможные структуры ассоциатов $RR'Si(OH)_2$ и высказать предположения, о причинах самоконденсации силанолов в отсутствие катализатора, наличия индукционного периода и самоускорения процесса, обнаруженных в данной работе.

Известно, что органосиланолы в жидком и, главным образом, в твердом состоянии находятся как правило в виде кольцевых ассоциатов молекул (А, В) связанных водородной связью [46–48]:



Можно предположить, что кольцевой характер водородного связывания будет препятствовать конденсации силанолов. Так известно, что в твердом состоянии или в виде суспензии силанолы хранятся более длительное время, чем в растворе [6]. Н.Н.Соколов установил, что в твердом состоянии $R_2Si(OH)_2$ не конденсируются под действием газообразного аммиака, хотя под действием газообразного хлористого водорода они быстро превращаются в олигомеры.

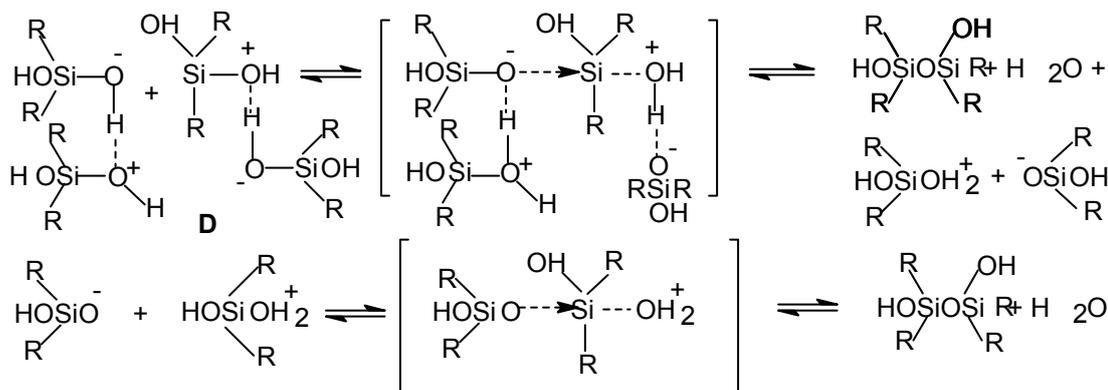
Наиболее близкий к активированному состоянию предреакционный комплекс может образовываться за счет донорно-акцепторного взаимодействия и водородного связывания одновременно, давая первый продукт конденсации без участия катализатора:



C

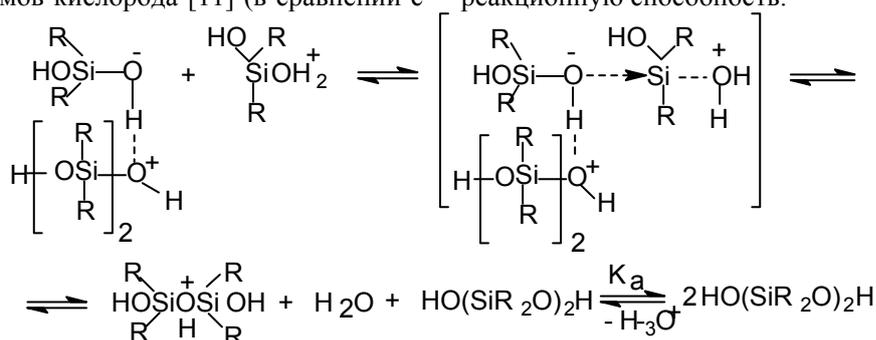
Для органосилонолов данные по такому типу комплексообразования отсутствуют. Другим реакционно-способным цепочечным ассоциатом, вероятно, не требующим участия ката-

лизатора, является димерный ассоциат (D), который вследствие своей полярности, может выступать одновременно как нуклеофил и электрофил:



Образующийся в реакции диорганосилоксандиол, вследствие большей основности концевых атомов кислорода [11] (в сравнении с

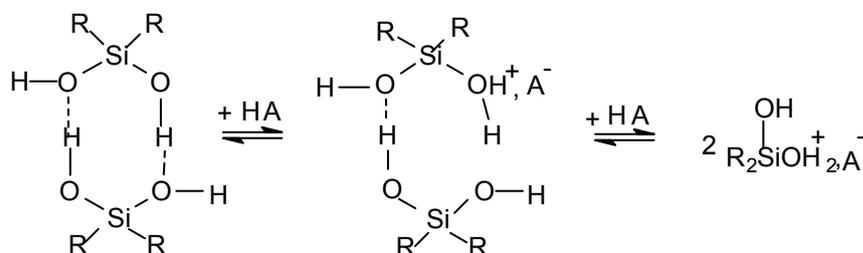
мономером), может образовывать гетероассоциат с молекулой мономера и увеличивать его реакционную способность.



Поэтому реакция конденсации мономера будет ускоряться (автокатализироваться) образующимися олигомерами за счет их ассоциации с мономером. Иными словами, ассоциация осуществляет как нуклеофильное содействие мономеру, так и электрофильное содействие уходящей группе. Вероятно по этой причине

наблюдается индукционный период и автоускорение конденсации при низких концентрациях катализатора или в его отсутствие.

Под действием катализатора циклические ассоциаты могут также разрушаться с образованием различных протонированных форм силанола, например:



Истинная схема начальных стадий процесса разумеется сложнее, так как в реальной системе протекают и процессы гетероассоциации всех компонентов: мономера, воды, растворителя и катализатора. По-видимому, для изучения ГМФК силанолов необходимо тщательное изучение процессов их ассоциации.

(рис. 4а, участок BC) с последующим ускорением (участок CD) при высоких степенях конверсии (участок BC) может быть объяснено истощением активной формы мономера. Последнее может быть обусловлено образованием неактивных ассоциатов (каналы «накопления») или дезактивацией катализатора.

Торможение реакции конденсации RR'Si(OH)₂

Гипотеза об дезактивации катализатора под-

тверждается увеличением рН среды (уменьшением концентрации HCl) в кислотно-катализируемой ГМФК. Это изменение концентрации HCl составляет 0.5 единицы рН при ГМФК MePhSi(OH)₂

Как известно, явления самоускорения и торможения реакции, их сочетание [49], может выводить химическую систему из равновесного состояния, что приводит к ее неустойчивости и концентрационным колебаниям, которые и были обнаружены для MePhSi(OH)₂, (Ph(OH)SiO)₄, Et₂Si(OH)₂ и PhSi(OH)₃ (рис. 5 и 6) [39].

Что касается равновесности или неравновесности процесса, то в выбранных условиях экспериментальное определение этого критерия оказалось выполнить невозможно даже для случаев, когда кинетические кривые асимптотически приближались к возможной равновесной концентрации (рис. 10). Причиной этого является расслаивание реакционной системы до наступления химического равновесия, что в итоге обуславливает неравновесность процесса в целом. Для изучения этого вопроса во второй части этого обзора будут привлечены литературные данные по конденсации силосанолов, накопившиеся в последние 20 лет.

Для оценки относительной реакционной способности исследуемых мономеров мы определяли начальные и максимальные (в случае автокатализа) скорости расходования (V₀) мономера дифференцированием начальных участков экспериментальных и сглаженных кривых. Поскольку из-за различий в растворимости RR'Si(OH)₂ опыты проводились при различных начальных концентрациях, то для оценки относительной реакционной способности вычисляли удельную начальную скорость $V = V_0/C_0$. На рис. 12 представлены зависимости логарифма удельной начальной скорости (V) конденсации RR'Si(OH)₂ от рН (рН – профили).

Относительное расположение нижних участков рН-профилей по оси ординат описывается корреляционным уравнением Тафта $\lg(V/V_0) = 1.3\Sigma\sigma^* + 2.3\Sigma E_s$ (рН = 6, r = 0.975), свидетельствующем о большем влиянии стерических факторов при низких концентрациях катализаторов. По расположению ветвей рН-профилей вдоль оси абсцисс исследуемые мономеры можно расположить в порядке уменьшения кислотности PhSi(OH)₃ > Ph₂Si(OH)₂, MePhSi(OH)₂ > (Me₂Si(OH)₂, MeVinSi(OH)₂, Et₂Si(OH)₂) и основности Me₂Si(OH)₂ > MeVinSi(OH)₂ > (PhSi(OH)₃, Et₂Si(OH)₂) > MePhSi(OH)₂ > Ph₂Si(OH)₂. К сожалению, изучение кинетики ГМФК R₂Si(OH)₂ путем отбора проб и анализа методом ТСХ при более высоких концентрациях кислотного и основного катализатора невозможно из-за высоких скоростей процесса. По этой причине нам не удалось установить значения рКа и рКв силанолов. Тем не менее, на рис. 14 виден

перегиб в верхней части правых ветвей рН-профиля для PhSi(OH)₃, MePhSi(OH)₂ и Ph₂Si(OH)₂. Значение рН в точке перегиба характеризует величину рКа указанных силанолов (≈ 12), что согласуется с данными работы [37].

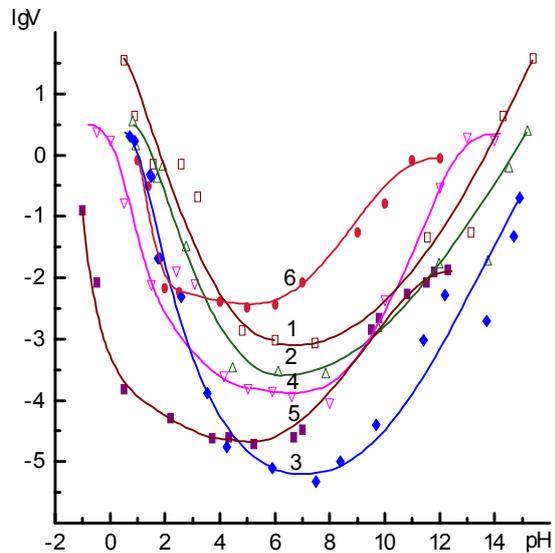


Рис. 14. рН-профили ГМФК R₂Si(OH)₂ в растворе ацетон-вода при 20 ± 2°C: Me₂Si(OH)₂ (1), MeVinSi(OH)₂ (2), Et₂Si(OH)₂ (3), MePhSi(OH)₂ (4), Ph₂Si(OH)₂ (5) и PhSi(OH)₃ (6).

Наклон касательных к верхним участкам левых и правых ветвей рН-профилей (порядок по катализатору), как оказалось, зависит от природы силанолов. Так для Et₂Si(OH)₂, Me₂Si(OH)₂, MeVinSi(OH)₂ и MePhSi(OH)₂ порядок по OH⁻ (0.8 - 0.9) близок к единице; по HCl – 1 - 1.5. Для более кислых Ph₂Si(OH)₂ и PhSi(OH)₃ порядок по OH⁻ – 0.6 - 0.7, по HCl равен двум. Вторым порядком по кислотному катализатору был установлен в ГМФК тетраметилдисилоксан-1,3-диола, что согласуется с данными [8]. В работах польских ученых также отмечался дробный и переменный порядок по HCl. В работе [41] также приведены литературные данные о разных порядках реакции по мономеру и катализатору в зависимости от условий проведения эксперимента. Поэтому есть основания предполагать, что порядок по реагентам является переменной величиной, что обусловлено сложной молекулярной организацией реагентов. Обращает на себя внимание тот факт, что порядок по H₃O⁺ в среднем в два раза больше порядка по OH⁻.

Таким образом, изучение ГМФК RR'Si(OH)₂ в водно-органической среде в широком интервале концентраций реагентов до глубоких степеней конверсии мономеров позволило вскрыть сложный механизм процесса. Обнаружены концентрационные автоколебания мономера и продуктов конденсации, одной из причин которых являются, по-видимому, процессы

диспропорционирования. Можно предполагать, что причиной столь сложных и необычных закономерностей ГМФК $R_2Si(OH)_2$ могут быть процессы ассоциации мономера и олигомеров в растворе, а также метастабильное состояние раствора

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lasocki Z., Chrzczonowicz S. Rate of polycondensation of dimethylsilandiol // Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chem. 1961. V. 9. № 9. P. 589–590.
2. Grubb W.T., Osthoff R. A Rate Study of Silanol Condensation Reaction at 25° in Alcoholic Solvents // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 76. P. 3408–3414.; Sommer L.H., Pietrusza E.W., Whitmore F.C.J. Properties of Silicon-Hydroxyl Bond in Trialkylsilanols // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2282–2284.
3. Долгов Б.Н., Вольнов Ю. Синтез и свойства органосиланолов // Журн. общ. химии. 1931. Т. 1. С. 91–93.
4. Roboson R., Kipping F.S. Organosilanoles. // J. Chem. Soc. 1912. V. 101. P. 2142–2145
5. Батуев М.И., Шостаковский М.Ф., Матвеева А.Д., Беляев В.И., Дуброва Е.В. Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола // Докл. АН СССР. 1954. Т. ХСV. № 3. С. 531–534; Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Шихиев И.А. Силанолы // Успехи химии. 1959. Т. XXVIII. С. 741–771.
6. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. С. 43–60.
7. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. II. Rates of condensation of branched-chain alkyl substituted silandiols // Bull. Acad. Polon. 1964. V. 12. № 4. P. 223–226.
8. Мартякова Н.И., Долгоплоск С.Б., Каган Е.Г., Милешкевич В.П. Кинетика конденсации силанолов в толуольном растворе // Высокомолекулярн. соединения. Сер. Б. 1971. Т. 13. С. 579–583.
9. Rutz W., Lange D., Kelling H. Kondensation von Trimethylsilanol // Z. Annorg. Allg. Chem. 1985. № 528. P. 98–106.
10. Rutz W., Lange D., Kelling H., Popowski E. Der sauer katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1986. № 536. P. 197–208.
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука, 1976. 415 с.
12. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. III. Steric and polar effects of alkyl groups in the condensation of silandiols // Bull. Acad. Polon. 1964. V. 12. № 4. P. 227–233.
13. Chrzczonowicz S., Lasocki Z. Equilibria and rates of polycondensation of dimethylsilandiol in methanol // Bull. Acad. Polon. 1961. V. 9. № 9. P. 591–593.
14. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. I. Rates of condensation of straight-chain alkyl substituted silandiols // Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim. 1963. V. 11. № 11. P. 637–643.
15. Chrzczonowicz S., Lasocki Z. Kinetics of Condensation of (halogenomethyl)methylsilandiols in Dioxane, in acidic Media // Bull. Acad. Polon. 1962. V. 10. № 4. P. 161–163.
16. Lasocki Z., Michalska Z. Substitution at a silicon atom in organosilicon compounds. V. Medium effects in HCl-catalyzed condensation of diethylsilane-diol in dioxane // Bull. Acad. Polon. 1965. V. 13. № 4. P. 261–266.
17. Dejak B., Lasocki Z., Mogilnici W. Rates of condensation of some diorganosilandiols in methanol with potassium hydroxide as catalyst // Bull. Acad. Polon. Ser. Chim. 1969. V. 17. № 1. P. 7–12.
18. Lasocki Z. Substitution at a silicon atom in organosilicon compounds. Condensation of diethylsilanediol in dioxane // Bull. Acad. Polon. 1967. V. 14. № 4. P. 819–823.
19. Bilda S., Lange D., Popowski E., Kelling H. Der sauer katalysierte Kondensation von Organodimethylsilanol in Dioxan/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1987. № 550. P. 186–191.
20. Долгоплоск С.Б., Мартякова Н.И., Каган Е.Г., Костинян Т.С., Петрухно Л.А. Конденсация силоксандиолов под влиянием органических солей двух- и четырехвалентного олова // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 298–303.
21. Милешкевич В.П., Новикова Н.Ф. Индукционные и стерические эффекты заместителей в химии кремнийорганических соединений // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 95–110.
22. Chojnowski J., Chrzczonowicz S. Polar effects of substitution in base-catalysed polycondensation of silandiols // Bull. Acad. Polon. 1966. V. 14. № 1. P. 17–22.
23. Сомер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. – М.: Мир, 1966. 96 с.
24. Bilda S., Rohr G., Lange D., Popowski E., Kelling H. Der basenkatalysierte Kondensation von Organodimethylsilanol in Dioxan/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1988. № 564. P. 155
25. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. – М.: Наука, 1968. 699 с.

26. Lasocki Z., Michalska Z. VI. Indicator acidities of dioxane–water–HCl system used as media for condensation of silandiols // *Bull. Acad. Polon.* 1965. V. 13. № 4. P. 267–272.
27. Greber R., Resse E., Toole S. Preparation of triorganosilanol // *J. Makromol. Chem.* 1962. V. 52. P. 87–90.
28. Воронков М.Г., Жагата Л.А. Гидролиз линейных и циклических полиметилсилоксанов // *Журн. общ. химии.* 1968. Т. 38. С. 2327–2330.
29. Воронков М.Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей. – Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 48 с.
30. Gilman H., Benedict H.N., Hartzfeld H. J. The hydrolysis of organosiloxanes // *J. Org. Chem.* 1954. V. 19. P. 419–422.
31. Alah A.G., O'Brien H.D., Lui G.Y. The hydrolysis of hexaorganosiloxanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 701–705.
32. Долгопосок С.Б., Каган Е.Г., Аханова Л.Д., Клебанский А.Л., Мартякова Н.И., Папер Е.Ш. Конденсация силан- и силоксандиолов под влиянием неуравновешивающих катализаторов // *Высокомолек. соед.* 1970. Т. 12А. С. 2238–2241.
33. Hyde J.F., Brown P.I., Smith A.L. Inductive effects in the chlorosilane hydrolysis equilibrium // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 5854–5857.
34. Копылов В.М., Агашков С.П., Кирев В.В., Крылова М.Е. Влияние соляной кислоты на реакцию гидролитической сополиконденсации диметилдихлорсилана с триметилхлорсиланом // *Высокомолек. соед.* 1986. Т. 28. С. 1465–1472.
35. Колобков В.С., Уткин О.В. Исследование гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана водно-этанольной смесью // *Журн. прикл. химии.* 1981. Т. 54. Вып. 3. С. 671–675.
36. Lasocki Z., Michalska Z. VII. Mechanism of hydrogen chloride catalysis in the condensation of silandiols in dioxane // *Bull. Acad. Polon.* 1965. V. 13. № 9. P. 597–602.
37. Дроздов В.А., Крешков А.П., Князев В.Н. Изучение относительной кислотности некоторых классов кремнийорганических соединений в неводных средах // *Журн. общ. химии.* 1971. Т. 41. С. 881–887.
38. Иванов П.В. Изучение закономерностей гидролитической поликонденсации метилфенил-дихлорсилана. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1982. 174 с.
39. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. Роль фазового состояния реакционной системы в процессе гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана, *Высокомолек. соед.* 1985, т. (А) 27, № 5, с. 1041 – 1046.
40. Иванов П.В., В.И.Маслова, Н.В.Козлова, Е.А.Чернышев, Одинцов К.Ю. Концентрационные колебания в конденсации органосиланолов // *Известия РАН.* 1997. № 12. С. 2256–2259.
41. Иванов П.В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. А.* 1995. Т. 37. С. 417–445.
42. Иванов П.В., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Чернышев Е.А., ГН. Туркельтауб, Н.В.Козлова, Л.В.Гайдукова Изучение кинетики конденсации диорганосиландиолов и органосилантриолов, Первый кремнийорганический микросимпозиум, Москва, 1995, 17 мая, с. 22.
43. Иванов П.В. Теоретические основы технологии гидролитической конденсации органо-хлорсиланов. Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1998. 206 с.
44. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. 264 с.
45. Зеленюк А.Н., Берлин П.А., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. Молекулярная организация реагентов в кинетике и катализе жидкофазных реакций. Влияние природы растворителя на кинетические закономерности аминолиза карбонилсодержащих соединений // *Кинетика и катализ.* 1994. Т. 35. № 6. С. 852–857.
46. Kakudo M., Watase T. Crystal structure of diethylsilanediol and its hydroxyl groups // *J. Phys. Chem.* 1953. V. 21. P. 167–168.
47. Батуев М.И., Шостаковский М.Ф., Беляев В.И., Матвеева А.Д., Дуброва Е.В. Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола // *Доклады АН СССР.* 1954. Т. ХСV. № 3. С. 531–534.
48. Buttrus N.H., Eaborn C., Hitchcock P.B., Saxena A.K. The crystal structure of di-butylsilandiols and its relevance to the crystallinity of diisobutylsilandiols // *J. Organometal. Chem.* 1985. V. 284. P. 291–297.
49. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. 491 с.