

УДК 547.1'128

**ОРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ — НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ
В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРОВ**

K. A. Андрианов, B. N. Емельянов

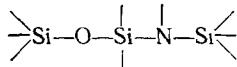
Впервые систематизированы (в зависимости от их структуры и молекулярного веса) синтезированные к началу 1977 г. органосилоксазановые соединения. Для каждой из трех основных групп соединений — 1) циклической структуры, 2) линейной и циклолинейной структуры и 3) полимеров — рассмотрены основные методы получения и физико-химических характеристики. В заключительной части приведены некоторые области практического применения новых соединений и материалов на их основе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2066
II. Органоцикlosилоксазаны	2067
III. Олигооргансилоксазаны линейной, циклолинейной и спироциклической структуры	2083
IV. Полиоргансилоксазаны	2092
V. Перспективы практического использования органосилоксазанов	2099

I. ВВЕДЕНИЕ

С развитием химии органосилазанов, особенно за последние 10—15 лет, значительно возрос интерес к кремнийорганическим соединениям, содержащим в молекулах одновременно органосилазановые и органосилоксановые группировки, т. е. фрагменты



Тенденция к систематическому изучению соединений этого типа обусловливалась желанием совместить воедино характеристические особенности, присущие органосилоксанам и органосилазанам.

В сопоставлении с органосилоксантами новые соединения отличались большими возможностями направленной модификации свойств как за счет введения в состав молекул дополнительного элемента (N), так и за счет изменения природы органического радикала у атомов азота.

Синтезированные к настоящему моменту органосилоксазановые соединения, исходя из их структуры и молекулярного веса, можно разбить на три основные группы:

- 1) циклические,
- 2) олигооргансилоксазаны с линейной или циклолинейной структурой молекул,
- 3) полиоргансилоксазаны с различной структурой молекулярных цепей.

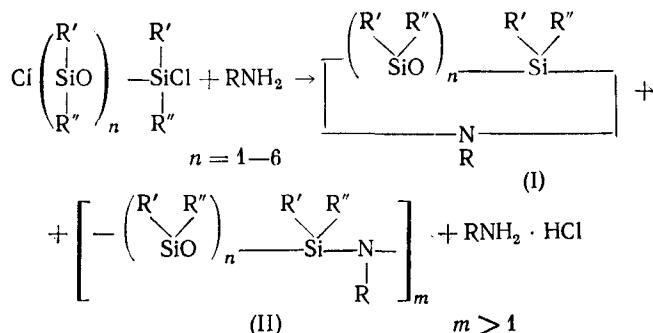
В настоящем обзоре рассмотрены данные по синтезу, химическим и физическим свойствам, а также возможности использования органосилоксазановых соединений в препаративной химии и в промышленности.

II. ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАЗАНЫ

Синтез первых индивидуальных органоцикlosилоксазанов, положивший начало развитию нового направления в химии элементоорганических олигомеров и полимеров, осуществлен в нашей стране. При исследовании реакции аминолиза α,ω -дихлорорганосилоксанов Соколов¹ впервые выделил и охарактеризовал 6- и 8-членные гетероциклы, содержащие в молекуле одновременно силазановые и силоксановые группировки.

В настоящее время описано свыше шестидесяти 6-, 8-, 10- и 12-членных гетероциклов, а также представители спирановых органоциклических силоксазанов. Наиболее полно в литературе представлен гомологический ряд диметилсилильных органоциклических силоксазанов, в котором описаны все возможные структурные изомеры с шестью и восемью атомами в цикле, содержащие одну, две или три группы $\begin{array}{c} > \text{Si} - \text{NH} - \\ | \quad | \\ < \text{Si} \end{array}$ и синтезированы представители ряда с большим размером циклического скелета (см. табл. 1—3).

Среди методов получения органоциклоксилоксазанов наиболее распространены аммонолиз¹⁻¹¹ и аминолиз^{2, 5, 12, 13, 15} индивидуальных α, ω -дихлороргансилоксанов или их смесей с органодихлорсиланами¹⁴⁻¹⁷:



Аммонолиз или аминолиз, осуществляемый пропусканием амина в раствор органодихлорсилоксана, проходит по внутримолекулярному механизму, приводя к гетероциклам (I), содержащим одну силазановую связь, либо по межмолекулярному, давая циклические соединения (II), состоящие из двух или более силоксазановых звеньев. Наряду с циклами в этих реакциях отмечено также образование олигомерных и полимерных продуктов^{7, 10, 11, 13}.

При соаммонолизе (соаминолизе) смесей полихлороргансилоксанов и диорганодихлорсиланов целевыми продуктами являются соединения, образующиеся по межмолекулярному механизму и содержащие более одной силазановой связи¹⁴⁻¹⁸:

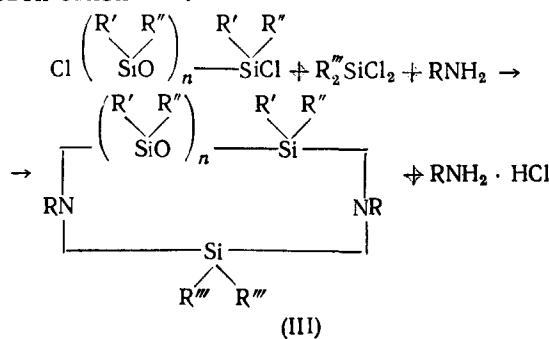


ТАБЛИЦА 1

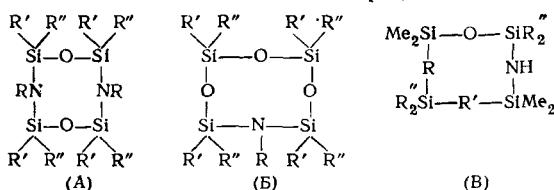
Свойства шестичленных органоциклоксазанов

			(А)				Ссылки	
R	R'	R''	Т. пл., °C	Т. кип., °C (р. дж рт. см.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки	
(Б)								
H	Me	Me	9,5—40	151 (760)	1,4088	0,9343	1,2,5—7,9,10	
Me	Me	Me	—	163 (760)	1,4100	0,9254	13,20	
Et	Me	Me	—	41 (1—2)	1,4153	0,9343	12	
<i>n</i> -Bu	Me	Me	—	31 (0,5—1)	1,4244	0,9235	2,5,22	
Ph	Me	Me	80	—	—	—	15	
C_6F_5	Me	Me	42	66 (0,2)	—	—	21,36	
SiMe ₃	Me	Me	—	135 (44)	1,4488	—	30,41	
H	Me	Ph	113—115	169—172 (0,25)	—	—	2,5,19	
Me	Me	Ph	111—112	184—189 (10,5)	—	—	13	
Et	Ph	Ph	170—171	—	—	1,195	38	
Me	Ph	NHMe	—20	196—198 (1)	1,557	1,153	25	
Et	Ph	NHET	—24	223 (1)	1,546	1,129	25	
Pr	Ph	NHPr	—45	250—255 (1)	1,534	1,082	25	
C_6H_{11}	Ph	NHC ₆ H ₁₁	15	345—347 (1)	1,545	—	25	
Ph	Ph	NHPh	84	352—354 (1)	—	—	25	
(Г)								
H	Me	Cl	63,5	172—174 (6)	—	—	26	
H	Cl	Cl	80—82	—	—	—	26	
(Д)								
SiMe ₃	Me	Me	—	81 (5)	1,4330	—	30,41	
Si(Me ₂)OSiMe ₃	Me	Me	—	81 (1)	—	—	41	

Помимо представленных на схеме соединений образуются также продукты раздельного аминирования: органоциклоксазаны типа (I) и органоцикlosилазаны. Так, согласно хроматографическим данным¹⁷, состав продуктов совместного аммонолиза диметилдихлорсилана и тетраметилдихлордисилоксана распределился следующим образом (узловые точки в циклах — группы SiMe₂):

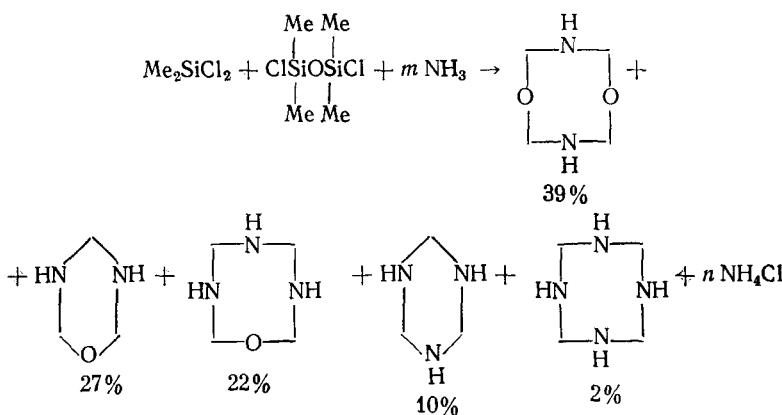
ТАБЛИЦА 2

Свойства 8-членных гетероциклов



R	R'	R''	T. пл., °C (<i>p</i> , <i>мм рт. ст.</i>)	T. кип., °C (<i>p</i> , <i>мм рт. ст.</i>)	<i>n</i> _D ²⁰	<i>d</i> ₄ ²⁰	Ссылки
(A)							
H	Me	Me	37—40	206—208 (760)	—	—	1,2,6—10, 17,32,33
Me	Me	Me	24,5—28	232—234 (760)	1,4321 (30°)	0,9463 (30°)	4,13,20,32, 33
Et	Me	Me	—	95—96 (1—2)	1,4410	0,9470	12
Bu	Me	Me	—	95—98 (0,25)	—	—	2
C ₆ F ₅	Me	Me	107—108	170—175	—	—	21,36
SiMe ₃	Me	Me	—	126 (5)	1,4571 (22°)	—	24,74
H	Me	Ph	134—136	200—206 (0,1)	—	1,215	2,39
Me	Me	Ph	1) 115—118* 2) 136—137*	228 (0,4)	—	—	13
Me	OMe	OMe	—	173—175 (0,05)	—	—	29
Me	Ph	NHMe	5	257—260 (1)	1,573	1,163	25
Et	Ph	NHET	10	275—278 (1,5)	1,559	1,151	25
Pr	Ph	NHPr	7	257—260 (1)	1,082	1,550	25
Me	Ph	OSiEt ₃	—	285 (1)	1,4998	—	90
(Б)							
H	Me	Me	20—20,5	190—191 (760)	1,4151	0,9921 (26°)	2,5—7,10
Me	Me	Me	—	84—85 (8)	1,4202	—	4
H	Ph	Me	—	192—202 (0,15)	—	—	2,5
Me ₃ Si	Me	Me	—	90 (4,5)	1,4316 (25°)	—	41
(Б)							
NH	O	Et	—	70 (0,5)	1,4308	—	1,8,9
NH	NH	Me	63	—	—	—	16—18
O	NH	Me	46	—	—	—	16

* Изомеры.



В ряде работ, посвященных синтезу органоциклюксилоксазанов, изучено влияние на выход продуктов температуры⁴, природы растворителя^{5, 15}.

ТАБЛИЦА 3

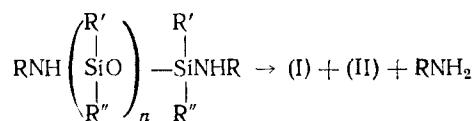
Свойства органоциклических силикоксазанов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C (p , мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
	—	415—419 (13)	1,4125	0,9683	2, 3, 5
	—	58—60 (1)	1,4422	0,9690	2, 3, 5
	—12	148—150 (2)	1,4269	0,9756	2, 5, 9
	—	94 (0,5)	—	—	41
	57—58	106 (0,5)	—	—	41
	117—118	—	—	—	21, 36
	134—136	212—230 (0,02)	—	—	26
	134—135	265—270 (0,02)	—	—	26
	170	299—301 (0,02)	—	—	26
	261	—	—	—	58
(XI)	230—231	—	—	—	58

соотношения и способа введения реагентов^{4, 12, 19, 20}, катализаторов^{5, 20} и др.¹³. Так, аминолиз анилином α , ω -дихлоргексаметилтрисилоксана¹⁵ в большинстве растворителей привел лишь к линейным диаминопроизводным. Не удалось получить циклические органосилоксазаны и при реакции α , ω -дихлордиметилсилоксанов с пентафторфениланилином²¹. И только использование диметилформамида позволяет направить реакцию в сторону образования N-фенилированных шестичленных циклов¹⁵.

В связи с получением линейных органосилоксанов с концевыми аминогруппами^{3, 12, 19, 22, 23} большее значение в синтезе циклических органо-

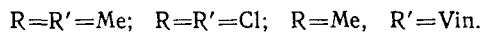
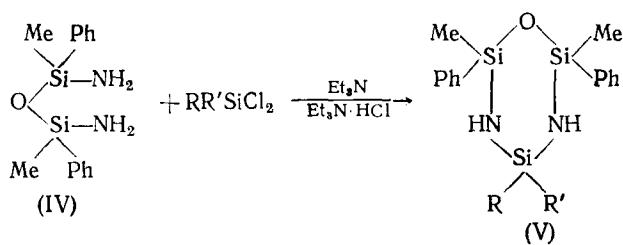
силоксазанов приобрела реакция гомоконденсации аминопроизводных:



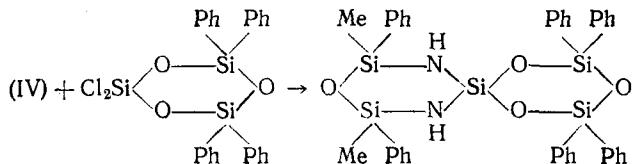
R—H или алкил.

Кроме гетероциклов типа (I) и (II) в результате гомоконденсации получены полимерные продукты^{19, 20}. Гомоконденсация α , ω -диаминопроизводных органосилоксанов легко проходит без катализатора только в случае первичных концевых аминогрупп²⁵. Когда концевые аминогруппы являются вторичными, то подобные реакции, как отмечалось рядом авторов^{4, 6, 7, 10, 13, 19, 22}, либо не идут, либо проходят с небольшой степенью конверсии. В качестве катализаторов в этих реакциях использовали хлористый аммоний, хлористую медь и некоторые другие^{2, 4, 13, 20, 22}.

Гетерофункциональная конденсация α , ω -диаминоорганосилоксанов с диорганодигалогенсиланами и тетрахлорсиланом приводит к образованию гетероциклов типа (III). Так, в результате реакций 1,3-диамино-тетраорганодисилоксанов с диметилдихлорсиланом, метилвинилдихлорсиланом, тетрахлорсиланом в присутствии триэтиламина получены соответствующие шестичленные органосилоксазаны^{26, 27}:

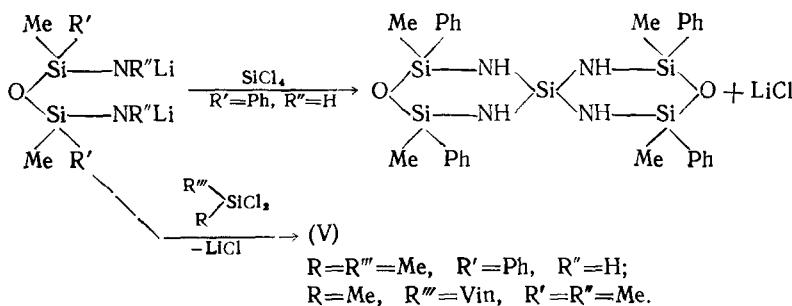


Использование в подобной реакции органоциклического соединения вместо R_2SiCl_2 позволило получить спироциклическое соединение²⁶:

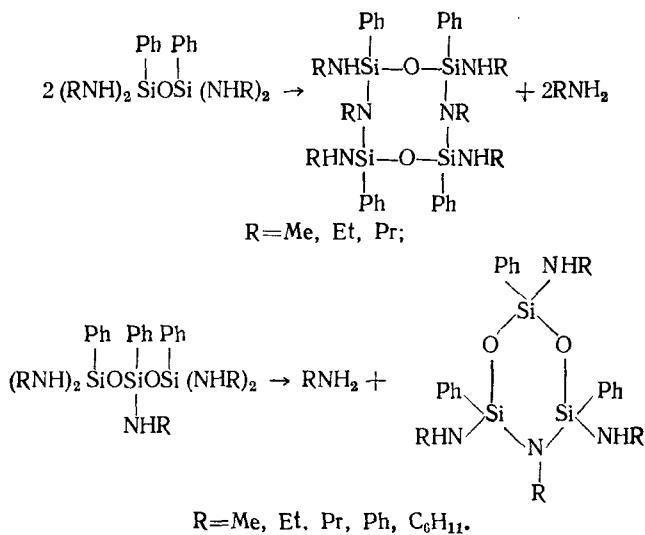


Замена (IV) на 1,3-диаминодиметилдифенилдисилазан привела к образованию спиросоединения, состоящего из силазанового и силоксанового циклов²⁶.

С помощью дилитиевых производных (IV) осуществлен синтез циклов типа (V) в реакции с диметил- или метилвинилдихлорсиланом без применения акцептора HCl — третичных аминов, а в конденсации с SiCl_4 получен симметричный бициклический метилфенильный спироциклический силоксазан²⁶:

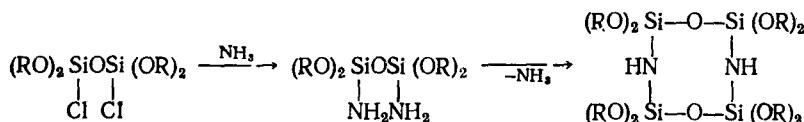


Шести- и восьмичленные органоциклюксазаны, содержащие у каждого атома кремния по одной аминогруппе²⁵, являются основными продуктами гомоконденсации тетра- и пента(амино)органосилоксанов^{19, 28}. Реакции проходят согласно уравнениям:

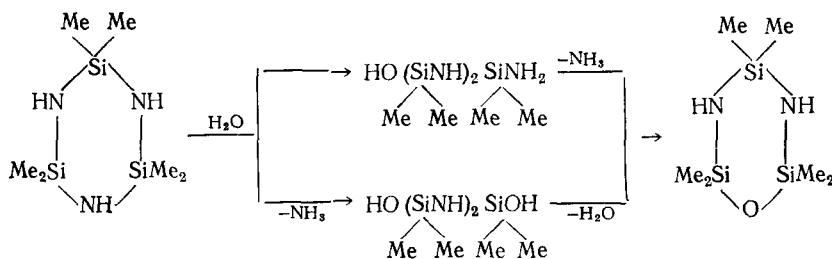


Процесс циклизации является доминирующим при конденсации подобных соединений; доказательством этому служат как высокие выходы индивидуальных циклических соединений, так и отсутствие нерастворимых полимеров с пространственной структурой макромолекул в реакционной смеси.

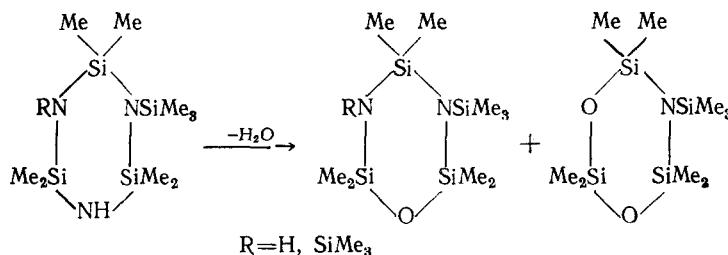
Восьмичленный органосилоксазан, содержащий по две алcoxигруппы у каждого атома кремния, впервые получен в 1963 г. из 1,3-дихлортетраалкоксидисилоксана²⁹:



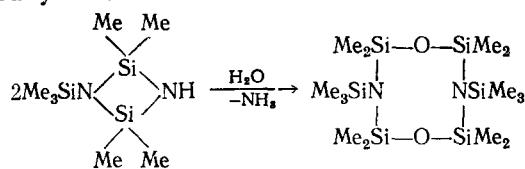
Синтез органоциклюксазанов осуществлен также при гидролизе гексаметилциклотрисилазана¹⁷ по схеме:



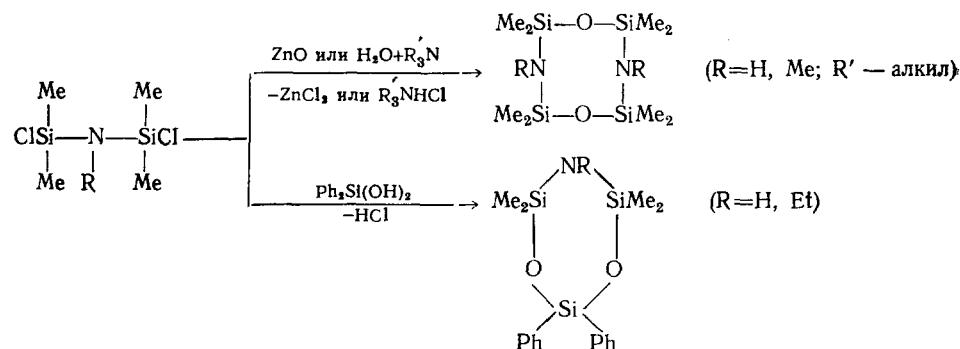
Частичной гидролитической конденсацией органических циклосилазанов в ди-глиме получены силицированные по азоту шестичленные органосилоксазаны³⁰. Этим методом удалось заменить на кислород две из трех силазановых групп в цикле:



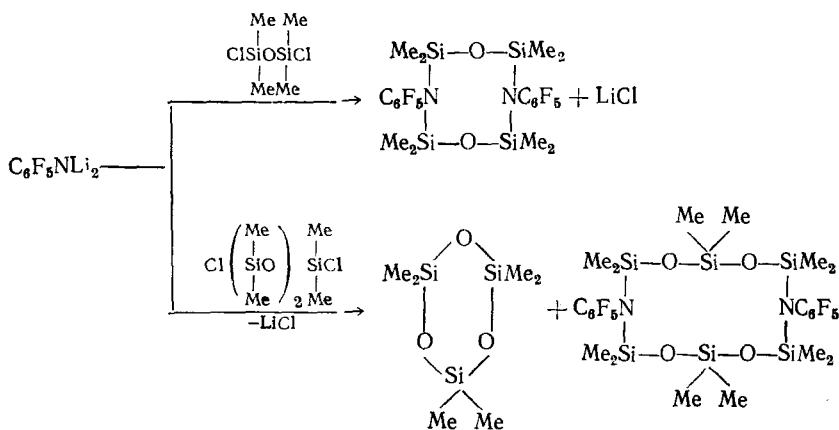
В отличие от приведенных реакций частичный гидролиз тетраметилдисилазанового цикла приводит не к образованию четырехчленного цикла со скелетом $\text{Si}(\text{N})\text{Si}$, а к симметричному восьмичленному 1,1,3,3,5,5,7,7,-октаметил-1,3,5,7-циклотетрасил-2,6-диокса - 4,8 - бис(три-метилсилил)дiazану^{24, 74}:



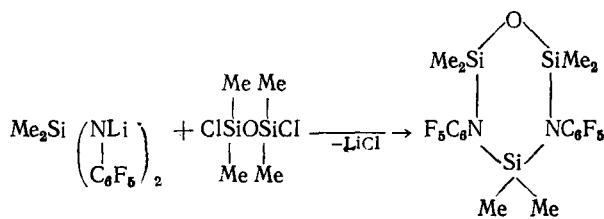
Для синтеза циклосилоксазанов были использованы линейные органосилазаны, содержащие галоген у атомов кремния. В этих случаях силазановые связи в реакциях не затрагивались, а образование силоксановых звеньев происходило за счет взаимодействия концевых атомов галогенов с водой³¹⁻³³, окисью цинка³⁴ или диорганодигидроксисиланом³⁵:



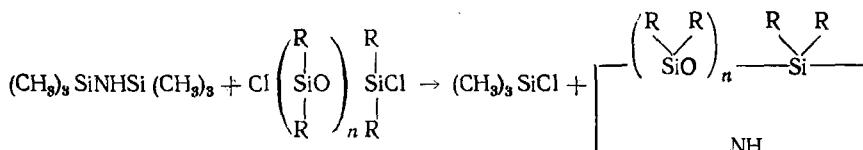
В работах^{24, 36} 6-, 8- и 12-членные органоцикlosилоксазаны получили путем циклизации α , ω -дигалогенорганосилоксанов при действии на них N-дилитийпроизводных аминов:



Шестичленный органоцикlosилоксазан с двумя перфторфенильными радикалами в силазановых группировках образуется при взаимодействии дилитиевого производного диметил-бис(пентафторфениламино)силина с тетраметилдихлордисилоксаном³⁶:



Перевод линейных α , ω -дигалогенорганосилоксанов в циклические силоксазаны предложено проводить также за счет обменной реакции между хлорсilyльной группой и гексаметилдисилазаном³⁷:

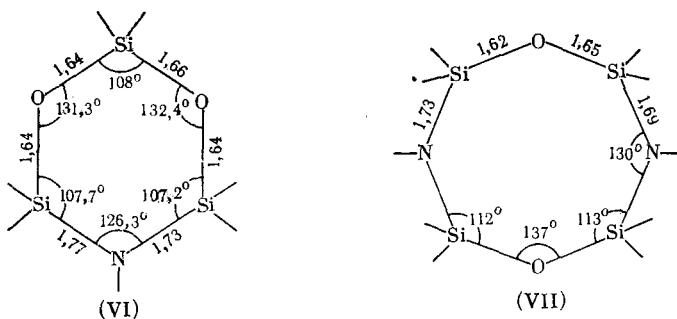


В табл. 1—3 приведены некоторые физические свойства моноциклических органосилоксазанов. У структурных аналогов они зависят от соотношения общего количества связей (Si—O—Si) и (Si—N—Si) в молекулах. Типичным в этом смысле является изменение температуры плавления в двух гомологических рядах шести- и восьмичленных диметилсilyльных циклических соединений (у азота везде H):

	-10		-4 ÷ -5		9,5-10,5		64
	97		63		46		39

В первом ряду гексаметилциклотрисилазан плавится при температуре на 74° ниже гексаметилциклотрисилоксана, а во втором — температура плавления восьмичленного диметилсилильного циклосилазана на 80° выше, чем соответствующего силоксана. Подавляющее большинство гетероциклов хорошо растворимо в ароматических растворителях и хуже — в алканах.

Из кристаллических органосилоксазанов структурному анализу были подвергнуты один шестичленный³⁸ и один восьмичленный циклы³⁹: N-этилгексафенилцикло-2,4,6-трисил-3,5-диокса-1-азан (VI) и 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилцикло-1,3,5,7-тетрасил-2,6-диокса-4,8-диазан (VII):



Моноклинные кристаллы, пр. гр.

$P2_1/a$; $a = 17,412$; $b = 16,287$;
 $c = 13,752\text{ \AA}$; $\beta = 116^\circ 34'$;

Ромбические кристаллы, пр. гр:

$Pbca$, $a = 11,652$; $b = 19,798$;
 $c = 12,833\text{ \AA}$; $V = 2960,5\text{ \AA}^3$

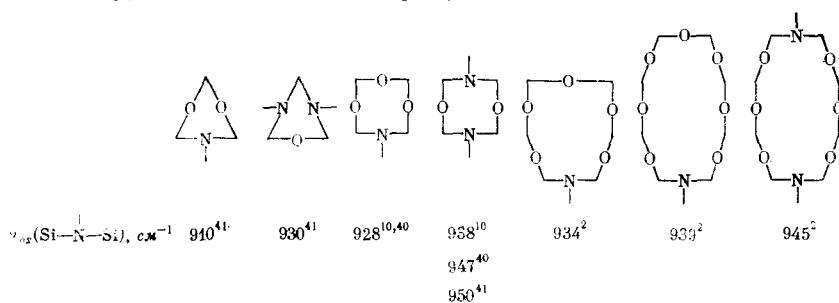
Циклический скелет соединения (VI) хотя и слабо, но отличается от плоского и по структуре тяготеет к форме «банны». Что касается соединения (VII), то оно имеет конформацию «кресла». Средняя длина связи Si—N в восьмичленном цикле (1,71 Å) несколько меньше, чем в шестичленном (1,747 Å). Не менее интересно различие в длинах связей Si—C, обусловленное, очевидно, p_π — d_π -взаимодействием электронов эндоциклических заместителей с вакантными d -орбиталами кремния и гиперконъюгацией в силоксазановом кольце:

Соединение	Длина связи Si—C, Å	
	Si—C (арил)	Si—C (алкил)
(VI)	1,875	1,91 (1)
(VII)	1,85 (2)	1,875
Арилсиланы	1,843	—
Алкилсиланы	—	1,875

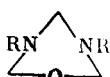
Согласно данным работы³⁹, положение фенильной группы в (VII) по отношению к силоксазановому кольцу (угол в 90°) является оптимальным с точки зрения максимального перекрывания π-электронных систем фенильных ядер с 3d_z-орбиталами кремния, благодаря чему остальные 3d-орбитали атома кремния могут принимать участие в делокализации электронного облака силоксазанового кольца.

В ИК-спектрах чувствительной к изменению размеров цикла оказалась полоса поглощения, соответствующая валентным асимметричным колебаниям силоксановой связи. На примере гомологического ряда диметилсилилцикlosилоксазанов, содержащих по одной силазановой $\begin{array}{c} \nearrow \\ \text{Si}-\text{NH}-\text{Si} \\ \searrow \end{array}$ и соответственно 2, 3, 4 или 5 силоксановых связей, отмечено смещение $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ от 983—1023 до 1067—1090 cm^{-1} при переходе от шестичленного к 8-, 10- и 12-членным гетероциклам^{2, 10, 40}. Аналогичные сдвиги полос $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ характерны и для других органозамещенных шести- и восьмичленных циклосилоксазанов^{25, 41}. Причем сдвиг этой полосы поглощения в сторону больших частот происходит при увеличении размера цикла не только за счет дополнительных силоксановых групп, но и при введении новой силазановой связи^{2, 10, 25, 40, 41}.

Если судить по ряду диметилсилилцикlosилоксазанов, то полоса поглощения $\nu_{as}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$ весьма чувствительна как к изменению размера цикла, так и к количеству силазановых связей в нем. Закономерное смещение этой полосы в сторону больших частот отмечается либо при увеличении количества силазановых связей за счет снижения числа силоксановых при постоянном размере цикла, либо при увеличении размера цикла при постоянном числе силазановых группировок. Это демонстрирует следующий гомологический ряд (в узлах — диметилсилильные группы, у азота — водород):



В отличие от заместителя у атома кремния, влияние которого на положение полосы поглощения, соответствующей колебаниям Si—O—Si-связи, для большинства изученных органсилосилоксазанов в ИК-спектрах мало заметно, радикалы у азота силазановой группировки вызывают характерные и значительные сдвиги полосы $\nu_{as}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$. В гомологическом ряду гексаметилцикло-1,3,5-трисилил-4-окса-2,5-диазанов структурной формулы



изменение индуктивного эффекта одного или двух заместителей (в последовательности R=H, SiMe₃, SiMe₂OSiMe₃) привело к смещению полосы поглощения $\nu_{as}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$ от 930 до 979 cm^{-1} ⁴¹. Такие же изменения отмечались ранее в спектрах четырехчленных органодисилазан-

вых соединений⁴², а также для других N-алкил(арил)замещенных органических силоксазанов²⁵. Радикалы у азота, характеризующиеся отрицательным индуктивным эффектом, такие как фенильная группа, вызывают смещение полосы поглощения ν_{as} (Si—Ni—Si) в сторону меньших частот до 907—910 cm^{-1} ^{15, 25}.

Структура спектров ПМР циклических органосилоксазанов по сравнению со спектрами циклосилоксанов и силазанов является более сложной. Однако с увеличением загруженности спектра появляются и большие информативные возможности, отражающие более тонкие особенности структуры. Так, в работе⁴¹ отмечено постепенное затухание влияния триметилсилильной группы на атомы водорода Me_2Si -группировок в зависимости от расстояния. Как следует из приводимых ниже данных, замена одного из атомов H в группе SiNHSi на триметилсилильную группу неодинаково сдвигает сигналы соседней и более удаленных диметилсилильных групп

{приведены значения τ ,

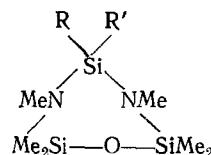
м. д.)

	Si^2	Si^2	Si^2
Me_2Si^1	9,92	9,92	9,82
Me_2Si^2	9,93	9,83	9,67
Me_2Si^3	9,92	9,83	9,87

Введение второй триметилсилильной группы оказывается сильнее всего на метильной группировке при Si^2 , лежащей между двумя введенными радикалами.

Замена атомов водорода обеих силазановых групп на фенильный радикал вызывало смещение сигнала только метильных групп, расположенных у Si^2 (до $\tau=9,82$), в то время как положение второго сигнала в спектре осталось без изменений ($\tau=9,94$)¹⁵. Аналогичный эффект наблюдался, кроме того, при замене силазанового водорода в шестичленных циклах на метильный или $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$ -заместители, а также в случае восьмичленных гомологов⁴¹.

В противоположность ИК-спектроскопии в ПМР-спектрах значительно заметнее проявляется влияние природы радикалов у атомов кремния. Так, при сопоставлении спектров ряда 2,6-бис-N-метилированных циклотрисилоксазанов общей формулы



отмечалась тенденция к смещению сигнала в слабое поле при уменьшении +I-эффекта заместителей R и R':

R, R'	Me, Me	Br, Br	Cl, Cl	Vin, Me
τ , м. д.	9,93	9,85	9,83	9,73

Сигнал метильных атомов водорода в метилфенилсилилпроизводныхмещен, как правило, в более слабое поле по сравнению с диметилси-

лильными аналогами. Это характерно и для циклических органосилоксазанов^{26, 41} (приведены значения τ , м. д.):

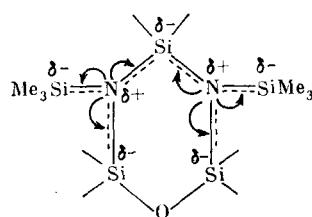
	$\begin{array}{l} \text{Me} \\ \\ \text{Si}^2 \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{Si}^1-\text{O}-\text{Si}^3 \\ \\ \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{Me} \\ \\ \text{Si}^2 \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{Si}^1-\text{O}-\text{Si}^3 \\ \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Me} \\ \\ \text{Si}^2 \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{Si}^1-\text{O}-\text{Si}^3 \\ \\ \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \end{array}$
Me(Si ¹)	9,92	9,66
Me(Si ²)	9,93	9,93
Me(Si ³)	9,92	9,66

Как следует из приведенных значений τ , при замене двух групп Me_2Si на MePhSi -радикалы положение сигнала, соответствующего атомам водорода диметилсилильной группы, не изменилось, в то время как сигнал метильных водородов в метилфенилсилильной группировке смешен более чем на 0,2 м. д. Данные по ПМР-спектроскопии для ряда других органоцикlosилоксазанов приведены также в работах^{4, 10, 12, 17, 31, 35}.

Среди других физических методов для анализа органоцикlosилоксазанов использована и масс-спектрометрия⁴³.

Интерпретация физико-химических особенностей и реакционной способности органоцикlosилоксазанов, например, способности к полимеризации под действием нуклеофилов, как правило, более осторожная, чем в случае циклических органосилоксанов и органосилазанов. Это объясняется, скорее всего, дополнительными эффектами, возникающими от сочетания силоксановой и силазановой группировок. Несмотря на сравнительно небольшой объем накопленных данных, из наиболее существенных факторов, определяющих такие свойства цикlosилоксазанов, как термическая и гидролитическая стойкость, способность к перегруппировкам или к полимеризации, можно выделить следующие.

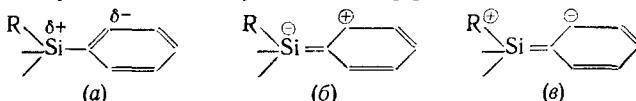
Во-первых, индуктивное и мезомерное влияние заместителей у силазанового азота. Для ряда заместителей: H, CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 индуктивный эффект меняет знак + на —, чему соответствует уменьшение плотности электронов на азоте и повышение стойкости связи $\text{Si}-\text{N}$ к гидролизу, который проходит обычно через протонирование азота⁴⁴. Учитывая, кроме того, отрицательный мезомерный эффект триметилсилильной группы ($p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие экзоциклических групп с N), понижающий плотность электронов на азоте и увеличивающий ее на атомах кремния, можно объяснить высокую гидролитическую и термическую стойкость триметилсилилзамещенных гетероциклов.



Как видно из приведенной схемы, электрофильтные свойства кремния в результате —M-эффекта $\text{Si}-\text{Me}_3$ -группы снижаются при одновремен-

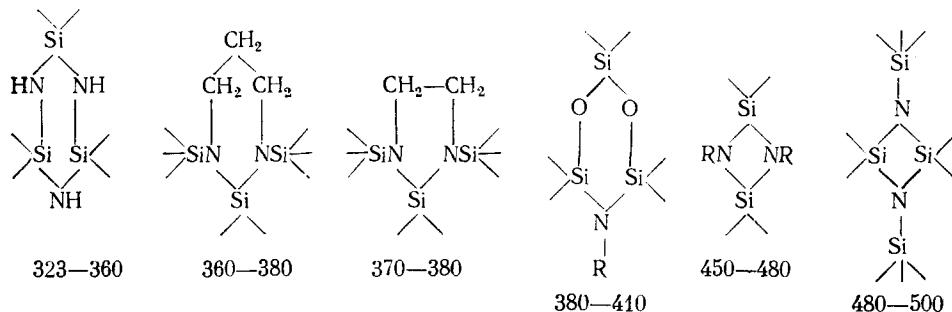
ном падении основности азота. Ранее у *тристриметилсилил*амина (Me_3Si)₃N отмечено полное отсутствие основных свойств⁴⁵.

Другой существенный фактор — влияние радикалов у атомов кремния — также может быть представлен с точки зрения мезомерного и индуктивного влияния. В случае фенильного заместителя у кремния, например, индуктивный эффект направляет электроны с орбиталей кремния в фенильное ядро (*a*), а мезомерный эффект в результате взаимодействия π -электронов фенильного ядра с вакантными *d*-орбиталями кремния имеет противоположное направление (*b*) либо передает электрический заряд в *o*- и *n*-положения путем гиперконъюгации (*c*) и, таким образом, усиливает индуктивный эффект⁴⁶:

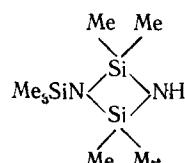


В зависимости от пространственного расположения фенильной группы, как отмечалось³⁹, p_{π} — d_{π} -сопряжение может усиливаться или ослабляться.

Не менее существенным фактором, определяющим реакционную способность и физические свойства органоциклоксазанов, является гиперконъюгация (псевдоароматизация) внутри силоксированного кольца, зависящая от размеров цикла, его конформации, регулярности чередования звеньев $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ и др. Недостаточная изученность этого вопроса пока не позволяет однозначно интерпретировать многие закономерные изменения в свойствах при переходе от циклических органосилоксанов к органоциклоксилазанам или органоциклическим силоксазанам. Однако, если судить по изменению длин связей и величин углов^{38, 39}, а также уменьшению основности силазанового азота²⁴ в связи с его участием в делокализации электронного облака внутри кольца, гиперконъюгационные взаимодействия в значительной степени влияют на стабильность и другие свойства соединений. Действительно, в ряду кремнийорганических гетероциклов⁴⁷ (ниже указаны температурные интервалы разложения, °C):



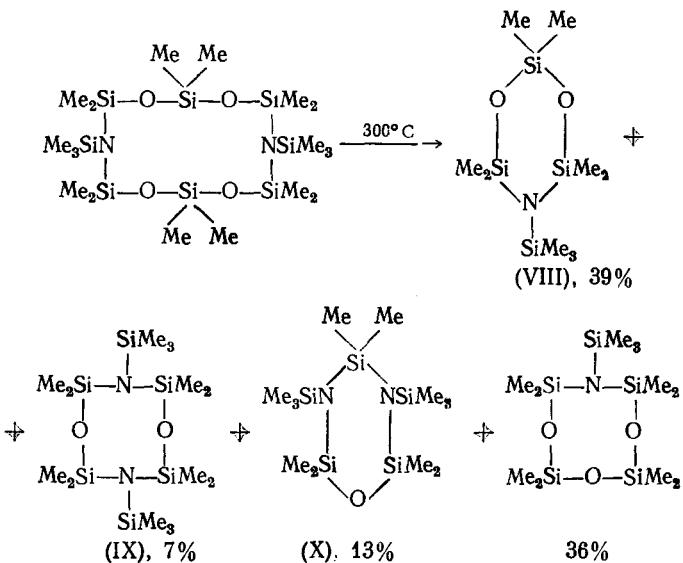
наиболее термически стойкими оказались четырехчленные циклодисилазаны, для которых характерна высокая степень гиперконъюгации в цикле. Так, в триметилсилилзамещенном 2,2,4,4-тетраметилциклодисилазане



отмечена повышенная кислотность протона у азота (соответственно низкая основность азота), указывающая на значительный вклад электронов азота, в том числе и связывающих водород с азотом, в сопряжение внутри кольца²⁴.

Изучение термической стабильности органических циклосилоксазанов как нового типа гетероциклов показало^{44, 48, 49} более высокую термостабильность органических циклосилоксазанов по сравнению с циклическими органосилазанами и органосилоксанами. Начало разложения перфторированных по фенилу производных шести- и восьмичленных гетероциклов зафиксировано²¹ в интервале температур 400—450° С. По данным работы⁵⁰, начало разложения гексафенильного циклосилоксазана также лежит в области температур выше 410° С.

При сравнении термической стабильности N-силилзамещенных 12-, 8- и 6-членных циклосилоксазанов с диметильным обрамлением у атомов Si установлена⁴¹ необычайно высокая стойкость шестичленного 1,1,3,3,5,5-гексаметил-6-триметилсилилциклогексил-2,4-диокса-6-азана (VIII) к изотермическому нагреванию при 300°. В то время как 12-членный гетероцикл с триметилсилильным обрамлением у азота уже после 13 часов нагревания при 300° в запаянной ампуле претерпел перегруппировку согласно уравнению:



соединение (VIII) осталось без изменения после 260 часов выдержки при той же температуре. Нагревание (IX) в том же режиме в течение 120 часов привело к образованию приблизительно равных количеств (VIII) и (X) (в сумме около 90%). После такого же испытания гетероцикл (X) оказался лишь с небольшими потерями.

Гидролитическая стойкость органических циклосилоксазанов, определяемая главным образом природой силазановой связи, зависит в значительной степени от заместителя у силазанового азота. Этот фактор отмечался уже в одной из первых работ², посвященной синтезу гетероциклов. В табл. 4 приведены относительные скорости гидролитического расщепления силазановой связи в циклических органосилазанах и силоксазанах, определенных по исчезновению полосы ν_{as} (Si—N—Si) в ИК-спектрах 0,25 M растворов гетероциклов в диметилформамиде, содержащем 5% воды.

ТАБЛИЦА 4

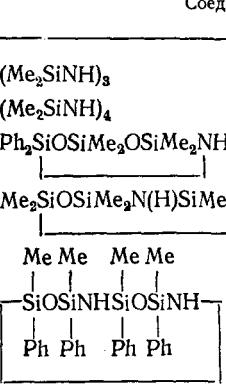
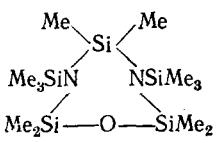
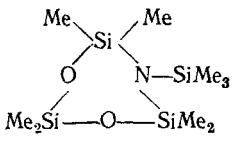
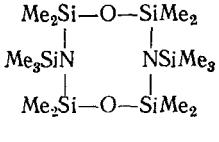
Соединение	$\nu_{as}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$, см^{-1}	Скорость исчезновения полосы при 25° С
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$	925	1 час
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$	941	1 час
$\text{Ph}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{NH}$	898	1 час
$\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{N(H)SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{NH}$	947	слабые изменения через 13 час
	941	нет изменений через 25 час, слабые — через 7 суток
$\text{Me}_2\text{SiOSiN(Bu)} \text{SiO} \text{Si}(\text{Me}) \text{NBu}_3$	904	без изменений через 7 суток
$(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3$	952	без изменений через 7 суток

ТАБЛИЦА 5

Соединение	Время гидролитического расщепления цикла, час		Константа скопости реакции, k , час $^{-1}$
	на 50%	на 95%	
	—	20	—
	132	400	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	66	200	$1,2 \cdot 10^{-2}$

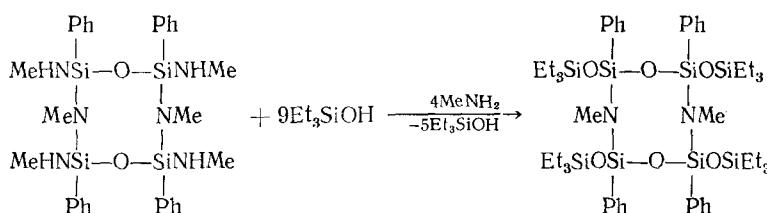
В работах более позднего времени указывалось на высокую устойчивость к гидролизу циклосилоксазанов, имеющих в качестве заместителя на азоте фенильную¹⁵ или перфторфенильную группы²¹. Как следует из приведенных выше данных, на скорость гидролиза значительное влияние может также оказывать природа и объем заместителя у атомов кремния.

К наиболее гидролитически стойким циклическим органосилоксазанам относятся N-триметилсилилированные соединения. Параллельные испытания гидролитической стабильности органосилазановых и органо-

силоксазановых гетероциклов, проведенные в гомогенных условиях в кипящем растворителе (диметоксиэтан), содержащем избыточное количество воды (по отношению к силазановым связям), продемонстрировали быстрое разрушение циклосилазанов, в то время как расщепление N-триметилсилизамещенных органосилоксазановых циклов происходит значительно медленнее⁴¹ (см. табл. 5).

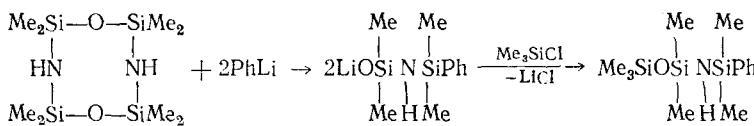
В нейтральной или щелочной средах стойкость органоцикlosилоксазанов к гидролитическому расщеплению, так же как циклических органосилазанов, выше, чем в кислой⁸; основными продуктами гидролитической конденсации являются олигомерные и циклические органосилоксаны¹⁰.

Взаимодействие органоцикlosилоксазанов, содержащих аминосильильные группы, с триэтилгидроксисиленом при температурах до 130°C проходит преимущественно по силиламинным группам⁵¹:



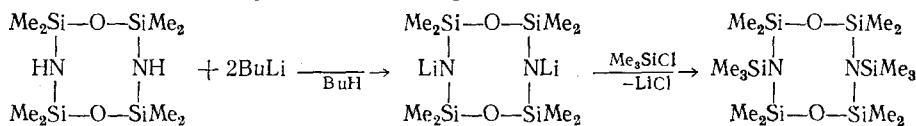
Раскрытие гетероциклов по силазановой связи при воздействии органических первичных аминов¹² можно рассматривать как смещение равновесия влево при образовании циклических органосилоксазанов из α , ω -диаминоорганосилоксанов.

Реакция металлизирования органоцикlosилоксазанов по силазановой NH-группе с помощью арил- или алкилметаллов была исследована в ряде работ^{10, 41, 52-54}. Обработка симметричного октаметилциклотетрасилоксациазана фениллитием в эфирном растворе при комнатной температуре привела к раскрытию силоксановой связи¹⁰, а последующая реакция литийсиленолята с триметилхлорсиланом — к образованию соответствующего триметилсилилпроизводного:



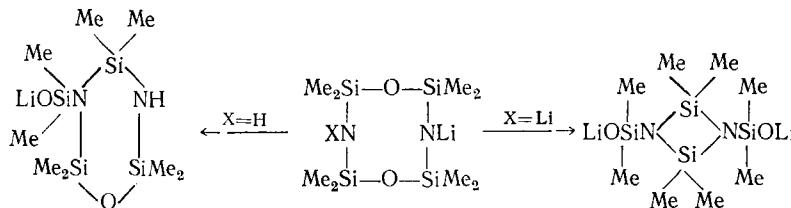
Аналогично протекает реакция циклосилоксазана с амидом натрия.

Более детально исследована реакция того же органоцикlosилоксазана с бутиллитием^{41, 53, 54}. Указывая на отсутствие расщепления бутиллитием силоксановых связей при низких температурах, авторы показали, что при температуре —60°C металлизирование проходит гладко, и после обработки N-литийзамещенных триметилхлорсиланом получаются моно- или ди-N-триметилсилилпроизводные:

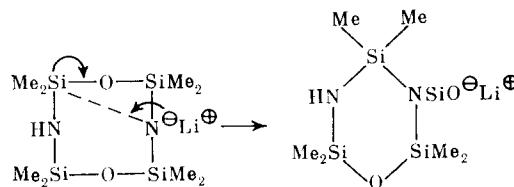


Однако, если полученное ди- или монолитиевое производное оставить на некоторое время при более высокой температуре ($-30 \div +20^\circ\text{C}$), оно претерпевает перегруппировку сужением цикла, причем дилитиевое производное переходит в циклодисилазан, а монолитиевое — в ше-

стичленный органоциклический силоксазан:



Механизм перегруппировки определяется, вероятнее всего, нуклеофильной атакой N^- на кремний, приводящей в результате к расщеплению силоксановой связи и образованию новой силазановой по схеме:

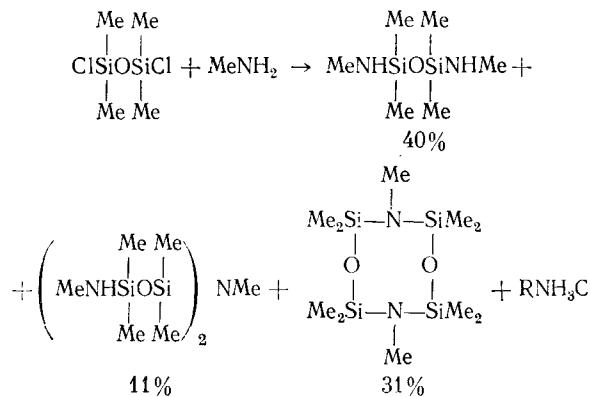


Перегруппировки этого типа относятся к трансаннулярным взаимодействиям и быстро проходят в 1,2-диметоксиметане и ТГФ; в серном эфире и гексане их скорость гораздо меньше⁵³.

Синтез и некоторые свойства циклических органосилоксазанов рассматривались также в⁵⁵⁻⁵⁷.

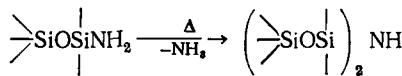
III. ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ ЛИНЕЙНОЙ, ЦИКЛОЛИНЕЙНОЙ И СПИРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Методы синтеза олигоорганосилоксазанов более разнообразны по сравнению с органоциклическими силоксазанами. Из общих с органоциклическими методов получения следует отметить аммонолиз и аминолиз органохлорсилоксанов, а также гомоконденсацию органосилоксанов, содержащих аминосилильные группы^{6, 7, 13, 58, 59}. Так, при введении метиламина в раствор 1,3-дихлортетраметилдисилоксана образуются следующие продукты¹³:



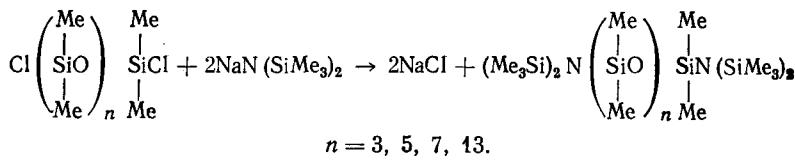
Направление подобных реакций в сторону образования гетероциклов или в сторону образования продуктов линейной структуры зависит от структуры исходных соединений и от условий эксперимента. Гомокон-

денсационные процессы для получения подобных олигоорганосилоксанов линейной структуры протекают по общей схеме^{6, 7, 59, 60}:

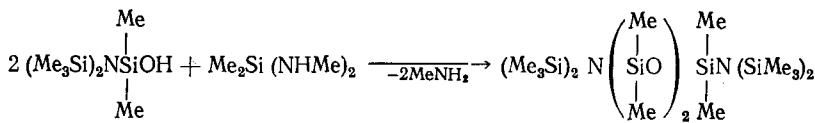


Некоторые свойства синтезированных олигомеров представлены в табл. 6.

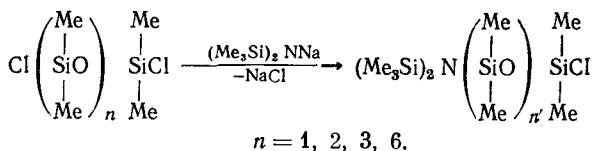
Синтез олигоорганосилоксазанов линейного строения с концевыми бис(trimетилсилил) аминогруппами осуществлен при взаимодействии α , ω -дихлорорганосилоксанов с бис(trimетилсилил) амидом натрия^{59, 61}:



При изучении этой реакции установлено, что замещение обоих атомов галогена на бис(trimетилсилил) аминную группу гладко происходит только у галогеносилоксанов, состоящих из четырех или более силоксаниевых звеньев⁵⁹. Олигомер этого гомологического ряда с тремя силоксаниевыми звеньями получен конденсацией бис(метиламино)диметилсилина с бис(trimетилсилил) аминодиметилгидроксисиланом⁶²:

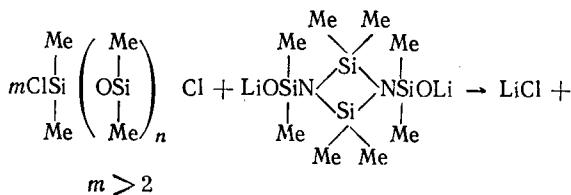


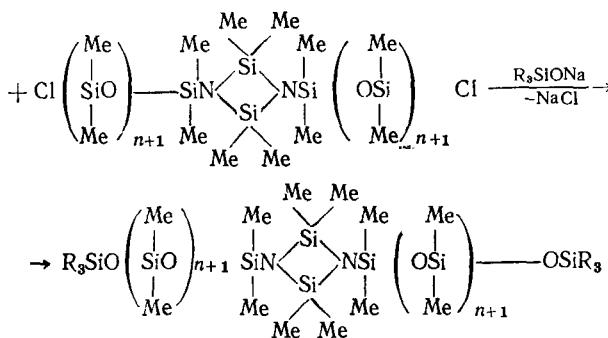
При снижении содержания бис(trimетилсилил) амида натрия до 1 моля на моль дихлорорганосилоксана с выходом до 70% образуются монозамещенные соединения^{6, 7, 59, 61} по уравнению:



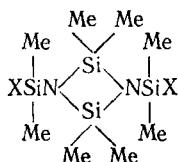
Из α -хлор- ω -бис(trimетилсилил) аминодиметилсилоксанов получены различные их производные: гидроксисильильные, аминосильильные и др.

Для получения ряда олигомеров, содержащих в цепях молекул органодисилазановые циклы, использовалась обменная реакция моно- или дилитиевых производных дигидроксицикодисилазанов с диметилдихлорсиланом или α , ω -дихлорорганосилоксантами⁶³⁻⁶⁵. Концевые галогеносильильные группы полученных олигомеров блокировались затем силикатами алкил(арил) силанов⁶³:



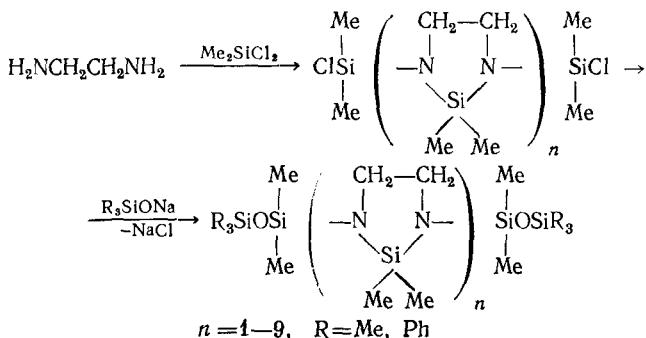


Из других методов гетерофункциональной конденсации для синтеза аналогичных продуктов применялись реакции органоциклических силазановых производных формулы



где $X=NR_2$ или Cl с алкил(арил)моногидроксисиланами или их силикатами^{66, 67}.

Те же способы, основанные на обменных реакциях, легли в основу методик получения «смешанных» олигомеров циклосилоксазанового типа. В качестве исходных продуктов в синтезах применяли диазасилаалкановые циклы и полициклические продукты, образующиеся при взаимодействии диметилдихлорсилана и 1,2-этилендиамина^{68, 69}. Обработка дихлорсилильных производных триметил- или трифенилгидроксисиланами привела соответственно к получению циклонейных карбосилоксазанов с концевыми триорганосилоксигруппами:



Из олигомеров, содержащих восьмичленные силазановые циклы с силоксановыми звеньями в эндоциклических группах, синтезирован тетрафункциональный 1,3,5,7-тетраамино-1,3,5,7-тетра(трибутоксисилокси)-цикло-1,3,5,7-тетрасилазан⁷⁰:

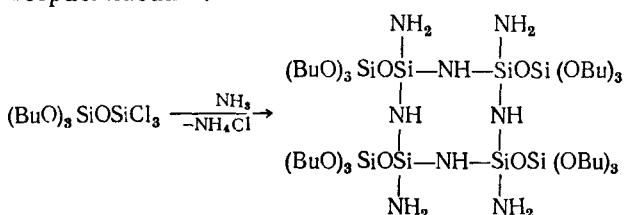


ТАБЛИЦА 6

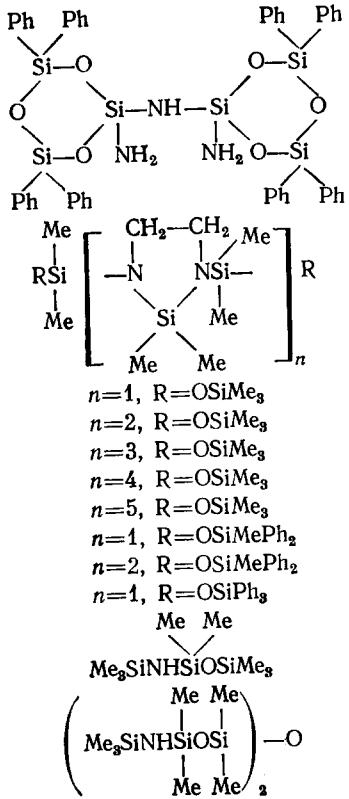
Свойства олигооргансилоксазанов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C (<i>p</i> , мм рт. ст.)	<i>n</i> _D ²⁰	<i>d</i> ₄ ²⁰	Ссылки
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{MeN}(\text{SiO})_2 \quad \text{SiNHMe}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ (\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiNHSi}(\text{OSiMe}_3)_2 \\ \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2\text{X} \end{array}$	—	90—94 (0,8)	1,4280 (24°)	—	13
<i>n</i> =1, X=Cl	—	109,5—110,5 (10)	1,4440	0,9446 (25°)	59
<i>n</i> =2, X=Cl	—	106—107 (2,5)	1,4365	—	59
<i>n</i> =3, X=Cl	—	123—124 (2)	1,4333	0,9493	6,7,59,61
<i>n</i> =6, X=Cl	—	208—210 (2)	1,4179	0,9684	61
<i>n</i> =1, X=NH ₂	—	75—76 (2)	1,4409	0,9122 (25°)	59
<i>n</i> =2, X=NH ₂	—	91—92 (1,5)	1,4346	0,9123 (27°)	59
<i>n</i> =3, X=NH ₂	—	98—99 (1)	1,4297	0,9237 (26°)	6,7,59
<i>n</i> =2, X=OH	—	102—104 (2)	1,4370	0,9346 (25°)	59
<i>n</i> =3, X=OH	—	103—104 (1,5)	1,4288	—	6,7,59
<i>n</i> =1, X=H	—	73 (3)	1,4340 (25°)	—	62
<i>n</i> =1, X=Me	—	71 (2)	—	—	62
<i>n</i> =1, X=C ₆ H ₁₃	—	118 (1,5)	—	—	62
<i>n</i> =2, X=N(SiMe ₃) ₂	—	138 (1)	—	—	62
<i>n</i> =3, X=N(SiMe ₃) ₂	—	159—161 (1)	1,4453	0,9362	59,61
<i>n</i> =13, X=N(SiMe ₃) ₂	—	290 (2,5)	—	—	61
<i>n</i> =5, X=N(SiMe ₃) ₂	—	213 (2)	1,4361	0,9415	61,59
<i>n</i> =7, X=N(SiMe ₃) ₂	—	218 (1,5)	1,4262	0,9449	6,7,59,61
$\left[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right) \text{Si} \right]_n \text{NH}_2$	—	—	—	—	—

$n=2$	—	196—198 (1,6)	1,4417	—	59
$n=3$	—	196—198 (1)	1,4437	—	6,7,59
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}\begin{pmatrix} \text{NH} & \\ & \backslash \\ & \text{NH} \end{pmatrix}\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_2$	103	180—183 (4)	—	—	60
$\text{RSi}\left(\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me}_2 & \text{Me} \\ & \diagdown & \\ \text{N} & \text{Si} & \text{NSi} \\ & \diagup & \\ \text{Me} & \text{Si} & \text{Me}_2 \\ & \diagdown & \\ n & \text{Me}_2 & \text{Me} \end{array}\right) \text{R}$					
$n=1, \text{R}=\text{OSiMe}_3$	—	105 (1)	1,4247	—	41,67
$n=1, \text{R}=\text{OSiMe}_3\text{Ph}$	—	178—180 (0,02)	1,4869	—	66
$n=1, \text{R}=\text{OSiMePh}_2$	—	225 (0,01)	1,5338	—	67
$n=1, \text{R}=\text{OSiPh}_3$	189—191	—	—	—	67
$n=2, \text{R}=\text{OSiMe}_3$	3	146 (0,05)	1,4425	—	67
$n=3, \text{R}=\text{OSiMe}_3$	18	205 (0,01)	1,4581	—	67
$n=2, \text{R}=\text{OSiMePh}_2$	39	274 (0,001)	1,5219	—	67
$n=2, \text{R}=\text{OSiPh}_3$	95	320—330 (0,002)	—	—	67
$n=3, \text{R}=\text{OSiPh}_3$	106	—	—	—	67
$\left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 & & \text{Me}_2 \\ \text{Me}_3\text{SiN} & \diagdown & \diagup \\ & \text{Si} & \text{NSiO} \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{Me}_2 & \end{array}\right)_n \text{X}$					
$n=1, \text{X}=\text{SiMe}_2\text{Cl}$	—	132 (14)	1,435	—	64
$n=2, \text{X}=\text{SiMe}_2$	—	125 (0,04)	1,4462	—	64
$\text{X}\left(\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me}_2 & \text{Me} & \text{Me} \\ & \diagdown & & \\ \text{SiO} & \text{SiN} & \text{NSi} & \text{OSi} \\ & \diagup & & \\ \text{Me} & \text{Me}_2 & \text{Me} & \text{Me} \\ & \diagdown & & \\ n & \text{Me} & \text{Me}_2 & \text{Me} \end{array}\right)_n \text{X}$					
$n=1, \text{X}=\text{Cl}$	—	82 (0,001)	1,4355	—	63
$n=2, \text{X}=\text{Cl}$	—	104 (0,005)	1,4281	—	63
$n=3, \text{X}=\text{Cl}$	—	146 (0,005)	1,4235	—	63
$n=2, \text{X}=\text{OH}$	—	—	—	—	63,75
$n=3, \text{X}=\text{OH}$	—	—	—	—	63,75

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

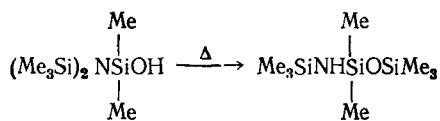
Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C (<i>p</i> , мм рт. ст.)	<i>n</i> _D ²⁰	<i>d</i> ₄ ²⁰	Ссылки
$n=1, X=NET_2$	—	133 (0,005)	1,4413	—	63
$n=2, X=NET_2$	—	162 (0,005)	1,4328	—	63
$n=1, X=OSiMePh_2$	26	230 (0,005)	1,5091	—	63
$n=2, X=OSiMePh_2$	1—3	246 (0,005)	1,4925	—	63
$n=3, X=OSiMePh_2$	—	257 (0,005)	1,4808	—	63
$\text{Cl} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_m \left[\begin{array}{c} \text{Me} & \text{Me}_2 \\ & \\ \text{SiN} & \text{Si} \\ & \\ \text{Me} & \text{Me}_2 \end{array} \right] N \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_{m+1} n \left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 & \text{Me} & \text{Me} \\ & & \\ \text{SiN} & \text{Si} & \text{NSi} \\ & & \\ \text{Me}_2 & \text{Me} & \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_m \text{Cl} \end{array} \right]$	—	—	—		
$m=0, n=2$	—	207 (0,005)	1,4538	—	63
$m=0, n=4$	—	280 (0,005)	1,4525	—	63
$m=1, n=2$	—	198—201 (0,001)	1,4415	—	63
$m=1, n=4$	—	291—305 (0,001)	1,4404	—	63
$\text{Me}_3\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 & \text{Me} & \text{Me} \\ & & \\ \text{Si} & \text{NSiOSi} & \text{NSiMe}_3 \\ & & \\ \text{Me}_2 & \text{Me} & \text{Me} \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array} \right) N \left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array} \right) NSiMe_3$	15—16	125 (0,04)	1,4462	—	63
$n=1$	25—27	193—195 (0,005)	1,4485	—	63, 65
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \\ & \\ (\text{BuO})_3\text{SiOSi} & —\text{NH}—\text{SiOSi}(\text{OBu})_3 \\ & \\ \text{NH} & \text{NH} \\ & \\ (\text{BuO})_3\text{SiOSi} & —\text{NH}—\text{SiOSi}(\text{OBu})_3 \\ & \\ \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \end{array}$	—	220—222 (0,5)	1,4250	—	70



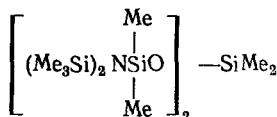
	128—130 (с разлож.)	1	—	—	—	58
	80 (0,03)	1,4295	—	—	—	69
	153 (0,02)	1,4505	—	—	—	68,69
	205—206 (0,02)	1,4622	—	—	—	68,69
	255 (0,01)	1,4697	—	—	—	68,69
	280—300 (0,02)	—	—	—	—	68,69
	226 (0,02)	1,5420	—	—	—	68,69
	275 (0,02)	1,5325	—	—	—	68,69
132—133	—	—	—	—	—	68
	56—57 (8)	1,4085	—	—	—	71
	126—127 (0,5)	—	—	—	—	73

Помимо рассмотренных методов конденсационного типа, приводящих к получению олигоорганосилоксазанов, описан способ, основанный на расщеплении силоксановых связей в органоциклических силоксазанах фениллитием или амидом натрия с последующей обработкой литий- или натрийсиланолятами алкилхлорсиланами¹⁰; уравнение реакции, соответствующее этому способу приведено на стр. 2082.

Интересный лабораторный синтез линейного органосилоксана, образующегося в результате перегруппировки, приведен в⁷¹. При нагревании до 200°С бис(триметилсилил)аминодиметилгидроксисилана вопреки ожиданиям не наблюдалось ни гетерофункциональной конденсации гидрокси- и аминосильильной группировок, ни гомоконденсации гидроксильных групп:

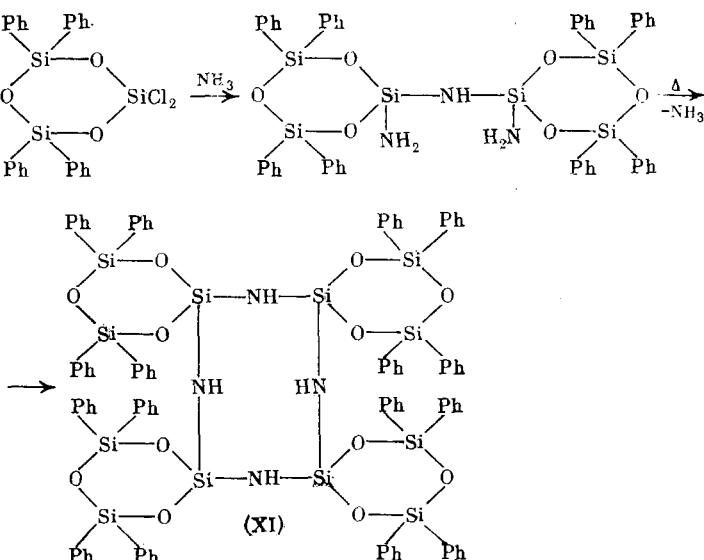


Вместе с тем взаимодействие того же бис(триметилсилил)аминодиметилгидроксисилана с бис(метиламино)диметилсиланом⁶² дало с выходом 57% ожидаемый линейный силоксазан:



Перегруппировка по приведенной выше схеме гладко проходит в присутствии основных катализаторов; каталитические добавки серной кислоты привели к образованию $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSi}(\text{Me}_2)\text{OSiMe}_3$.

В последнее время аммонолиз полихлорорганосилоксанов с последующей гомоконденсацией аминопроизводных был использован для синтеза полициклических систем, состоящих из конденсированных органосилоксановых и органосилазановых циклов^{58, 72}:



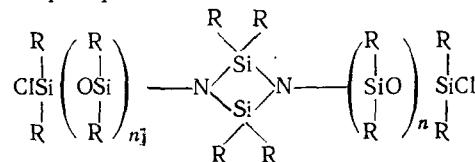
Как следует из данных табл. 6, большинство описанных олигоорганосилоксазанов представляют собой жидкости, перегоняющиеся в вакууме.

кууме. Их вязкость возрастает как с повышением молекулярного веса, так и с увеличением числа циклических фрагментов и фенильных групп в молекуле. Все известные олигомеры, содержащие трифенилсилильные радикалы — кристаллические соединения с температурой плавления в области 100—200° С. Растворимость олигоорганосилоксазанов в полярных и неполярных растворителях зависит от содержания в молекуле алифатических и ароматических радикалов, а также от структуры и состава циклических фрагментов.

Контролируемый гидролиз олигомеров общей формулы $(Me_3Si)_2 \cdot N(R_2SiO)_n Si(R_2)Cl$ в присутствии акцепторов хлористого водорода позволил выделить соответствующие гидроксипроизводные^{6, 7, 59}.

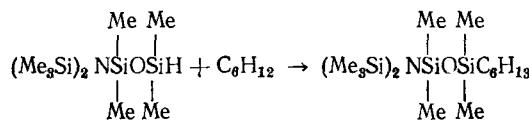
Аммонолиз α -хлор- ω -бис(триметилсилил)аминных олигомеров привел к образованию аминосилоксазановых производных формулы $(Me_3Si)_2 \cdot N(R_2SiO)_n Si(R_2)NH_2$. Для олигомеров этого ряда удается избирательно проводить гидролиз лишь по одной из связей $\nearrow Si-N\swarrow$ ⁷³.

Гидролиз олигомеров ряда



позволил получить соответствующие α , ω -дигидроксиорганосилоксазановые производные^{63, 65, 75}. Синтезированные соединения представляют собой маслоподобные жидкости.

Изученная реакция гидридного присоединения гексена-1 с гидридсилильным диметилсилоxаном гладко проходит в присутствии платинохлористоводородной кислоты, приводя к ожидаемому продукту — 1-гексил-3-бис(триметилсилил)аминотетраметилдисилоксану⁶²:



В ИК-спектрах олигоорганосилоксазанов наиболее специфической является полоса поглощения, соответствующая валентным асимметричным колебаниям силазановой связи. Ее положение в спектрах позволяет уверенно идентифицировать структуру силазановых фрагментов^{59, 66}. Так, для линейных олигомеров, содержащих силазановые связи в концевых бис(триметилсилил)аминных группах, характерен дублет в области 940—920 cm^{-1} ⁵⁹; в ИК-спектрах олигоорганосилоксазанов, в которых звенья $\nearrow Si-N-Si\swarrow$ образуют дисилазановый цикл, полоса $\nu_{as}(Si-N-Si)$ наблюдается в области 895—870 cm^{-1} .

В спектрах ПМР изученных циклолинейных органосилоксазанов (около 20 соединений) заметное влияние на положение сигналов протонов диметилсилильных групп, входящих в цикл, оказывает размер и состав циклического фрагмента. Так, сдвиг пика, соответствующего диметилсилильной группе, являющейся составным элементом дисилазанового кольца, характеризуется $\tau = 9,70—9,76 \text{ м. д.}$ ⁶³. Аналогичный сдвиг пика, соответствующего Me_2Si -группе в циклосиладиазапентановом фрагменте составлял $\tau = 9,86 \text{ м. д.}$ ⁶⁹. Ощутимого влияния экзоциклических силоксазановых или других группировок на положение этого сигнала не наблюдалось.

IV. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ

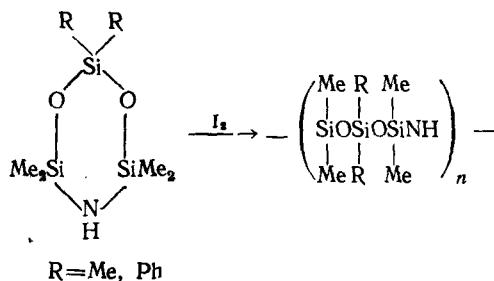
Синтезированы полиоргансилоксазаны с различной структурой молекул: 1) с линейными макроцепями, в которых распределение силоксановых и силазановых связей нерегулярно, а также моноцепные полимеры с циклическими фрагментами; 2) с разветвленной и пространственной структурой макромолекул; 3) с лестничной или частично лестничной структурой.

Полимеры, содержащие органосилоксазановые фрагменты в цепях макромолекул, получают следующими способами: катализической полимеризацией циклических соединений; конденсацией α , ω -диамино- или полиаминооргансилоксанов или циклооргансилоксазанов, содержащих функциональные группы у атомов кремния; реакцией гидридного перемещения.

Попытки применить известные полимеризационные методики с использованием гидроокиси калия в качестве катализатора к циклооргансилоксазанам не привели вопреки ожиданиям к получению высокомолекулярных полимеров⁷⁶. При взаимодействии KOH с 6-, 8- и 10-членными диметилсилильными циклосилоксазанами (5% щелочи от веса гетероцикла) при температурах выше 100°С наряду с возрастанием вязкости продуктов реакции отмечалось выделение амиака и метана⁷⁸. Образование этих газов указывало на одновременное протекание деструктив-

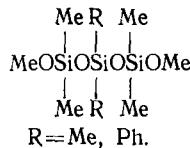
ных и поликонденсационных процессов по связям $\searrow S-N-Si\swarrow$ и $\searrow Si-C\swarrow$. Последующему нагреванию реакционной смеси соответствовало падение вязкости продуктов, что связано, очевидно, с процессами дробления олигомерных цепей. В отличие от описанных выше процессов использование едкого калия как катализатора в комплексе с сольватирующими добавками, такими как диметилсульфоксид, обусловило возможность осуществления синтеза полимеров с высокой молекулярной массой⁷⁸.

В числе других катализаторов для полимеризации органсилоксазанов оказались эффективными также гидроокись тетраметиламмония, иод^{76, 77, 79} и хлористый аммоний¹⁰. Изучение механизма полимеризации циклосилоксазанов в присутствии каталитических количеств иода показало, что процесс проходит с высокой степенью специфичности — через раскрытие только силазановых связей:



Полученные полимеры имели характеристическую вязкость $[\eta]=1,25^{76, 77}$. Доказательством такому развитию полимеризации явилось образова-

ние единственного продукта в результате полного метанолиза силазановых связей в синтезированном полимере — 1,5-диметоксигексаорганичесилоксана формулы:

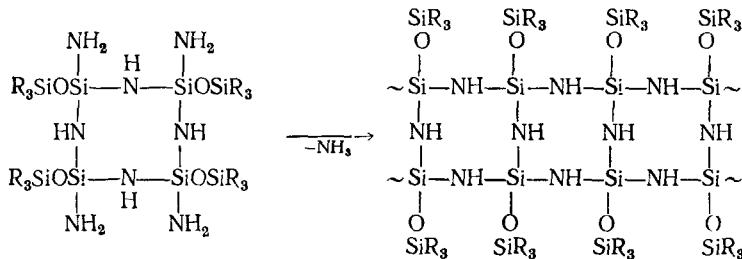


При хроматографическом анализе аналогичных продуктов полного метанолиза силазановых связей в полимере, полученном из гексаметилциклотрисилоксана в присутствии гидроокиси тетраметиламмония как катализатора, зафиксировано кроме того образование диметокси-диметилсилана, 1,3-диметокситетраметилдисилоксана и более высших гомологов ряда $\text{MeO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{Me}$ ($n=3-5$). Наличие этих продуктов, по мнению авторов⁷⁶, свидетельствовало о среднестатистическом развитии полимеризационного процесса с участием как силазановых, так и силоксановых связей.

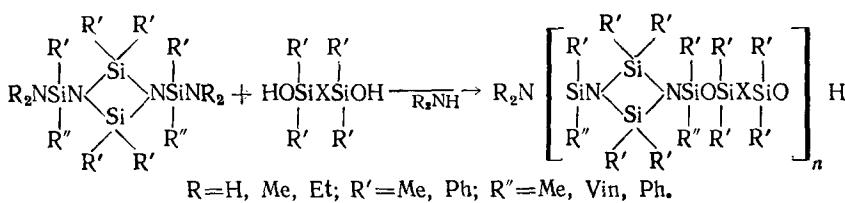
В отдельных работах отмечалось, что среди шестичленных циклоорганосилоксазанов циклы с метилфенильным обрамлением у атомов кремния характеризуются наименьшей активностью к полимеризации в присутствии иода как катализатора⁷⁷.

Высокомолекулярные эластомеры с различным содержанием силазановых групп получены также совместной полимеризацией двух восьмичленных циклов — октаметилциклотрасилоксана и октаметилциклотетрасилитриоксазана с катализатором гидроокисью тетраметиламмония⁸⁰.

Гомоконденсация α , ω -бис(амино)-, α , ω -бис(метиламино)-, α , ω -бис(этиламино)диорганосилоксанов^{3, 19, 23} и полиаминоорганосилоксанов⁸¹ приводит к образованию полимеров в отсутствие катализаторов. Однако данные о получении высокомолекулярных продуктов этим путем отсутствуют. Реакционная способность восьмичленных органосилазановых циклов, содержащих силоксановые звенья в эзоциклических группах и по первичной аминогруппе у каждого атома кремния в цикле, значительно выше. В ходе дистилляционной очистки они выделяют аммиак и образуют полимерный органосилоксазан, которому авторы приписывают лестничную структуру⁷⁰:

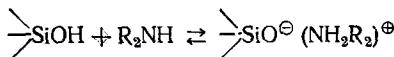


Несколько большее количество публикаций посвящено разработке синтеза циклонинейных органосилоксазанов методом гетерофункциональной конденсации. Чаще других использовали реакцию циклодисилазановых соединений, содержащих аминосилильные группы, с α , ω -дигидроксилильными производными:



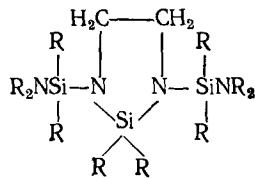
В качестве циклического компонента применялись соединения с диметильным^{47, 82-86} или дифенильным^{47, 84, 86, 87} обрамлением у атомов кремния, входящих в дисилазановое кольцо, и амино-, диметиламино- или диэтиламиносильными группировками. Использованные α , ω -дигидроксисилильные реагенты относились к ряду диметил- или дифенилсилоксановых олигомеров с различной длиной цепи^{82, 84, 85}, или к 1,4-бис(гидроксидиорганосиил)замещенным бензола^{47, 83, 86, 87}, либо к аналогичным производным дифенилового эфира⁸⁶. Как отмечалось в работе⁸², вязкость конечных полимеров, полученных по приведенной выше схеме реакции, зависела от условий реакции и природы реагентов. Однако продолжительный нагрев или повышение температуры реакционной смеси может приводить к гелеобразованию полимеров.

Вероятность образования полиоргансилоксазанов с пространственной структурой макромолекул, по мнению авторов работы⁸², прямо пропорциональна вероятности раскрытия дисилазанового цикла (а вместе с тем и появлению дополнительных функциональных групп) под воздействием нуклеофильных частиц, образующихся по схеме:



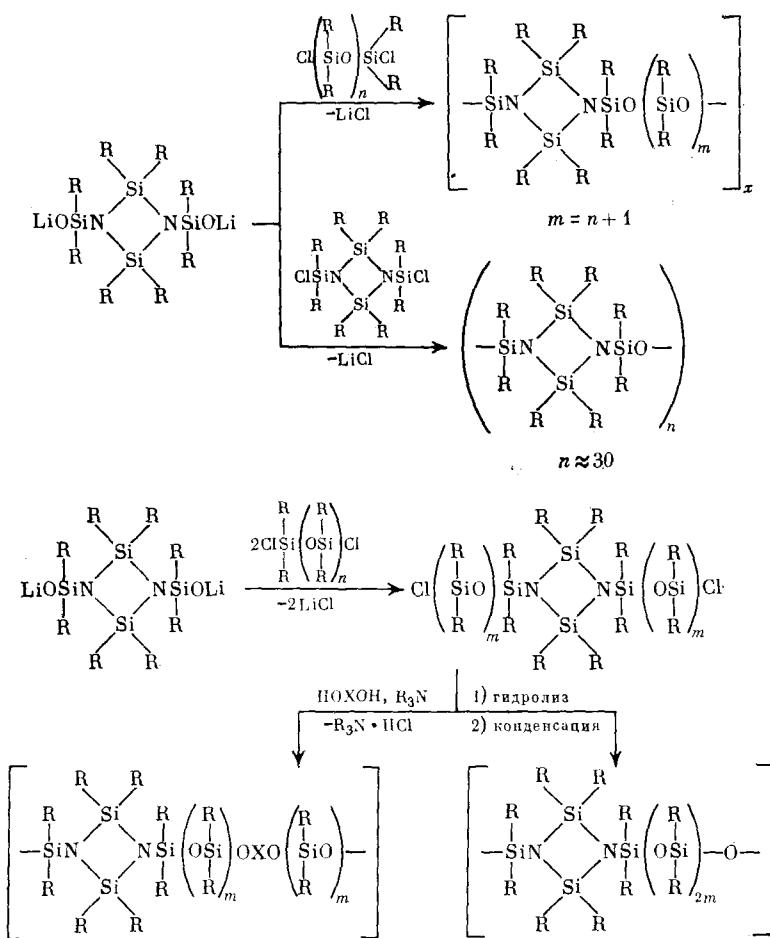
С увеличением основности амина вероятность возникновения нуклеофильных частиц должна возрастать, ускоряя процесс гелеобразования макромолекул. В изученных реакциях действительно отмечалось соответствующее увеличение скорости образования нерастворимых полимеров: $v_{R=H} < v_{R=Me} < v_{R=Et}$. По данным работы⁴⁷, взаимодействие аналогичных дисилазановых циклов с 1,4-бис(гидроксидифенилсилил)бензолом в диэтилглиме или ксиоле проходило практически на 100% и не сопровождалось расщеплением силазановых связей в кольце.

Таким же способом осуществлен синтез полимеров из карбосилазановых гетероциклов общей формулы



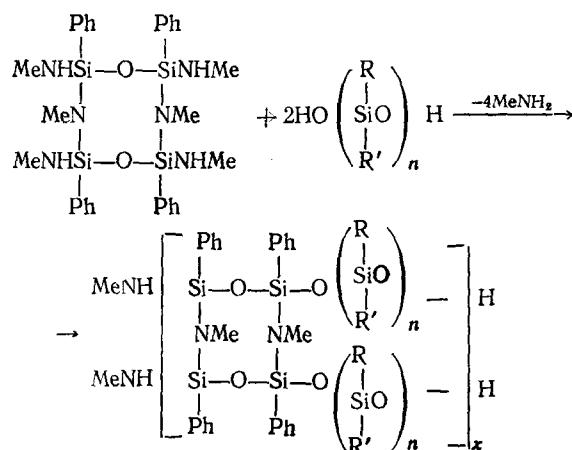
и диорганодигидроксисиланов⁸⁸, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана или 1,4-бис(дифенилгидроксисилил)бензола⁸⁹.

Помимо гетероконденсации аминосилильно-гидроксисилильного типа для синтеза полимеров циклонинейной структуры использовали обменные реакции циклических литийсиланолятов с дихлорсилилциклогексилдисилазанами или α , ω -дихлорорганосилоксанами^{47, 65}:



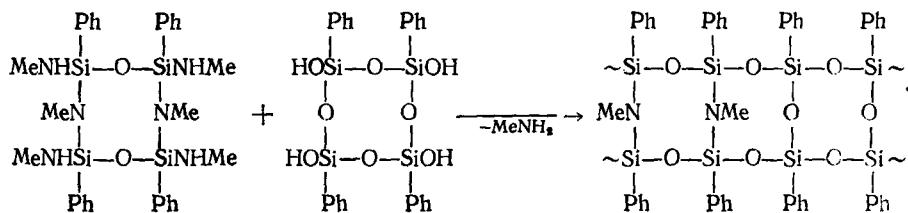
$m = n + 1$, X – ароматический радикал

Использование в качестве исходных соединений циклооргансилоксазанов с более высокой функциональностью ($f=4$) позволило осуществить синтез полимеров с разветвленной структурой макромолекул, а также полимеров, содержащих лестничные силоксазановые фрагменты⁵¹:



Гидроксилсодержащими мономерами и олигомерами в этих реакциях были: дифенилдигидроксисилан, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксан, 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксан, 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксан, 1,9-дигидроксидекаметилпентасилоксан и α , ω -дигидроксидиметил(метилфенил) силоксаны, в которых среднестатистическое число силоксановых звеньев в молекулах было около 100. Природа α , ω -дигидроксисилоксанового реагента, прежде всего длина и жесткость цепи, определяла как развитие поликонденсационного процесса, так и структуру макромолекул. Короткие и жесткие молекулы, какими являются молекулы дифенилдигидроксисилана, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана, обусловливали развитие поликонденсации без образования нерастворимых полимеров с пространственной структурой. Введение в конденсацию с циклическим 1,3,5,7-тетра(метиламино)-1,3,5,7-тетрафенилсилил-2,6-диокса-4,8-ди(метилазаном) дигидроксиорганосилоксанов с очень гибкой силоксановой цепью обусловило в связи с большей подвижностью разветвлений более легкое межмолекулярное взаимодействие дальнего порядка, приводящее к гелеобразованию. Молекулярные веса растворимых полимеров, полученных этим путем, лежали в пределах 25—30 тысяч.

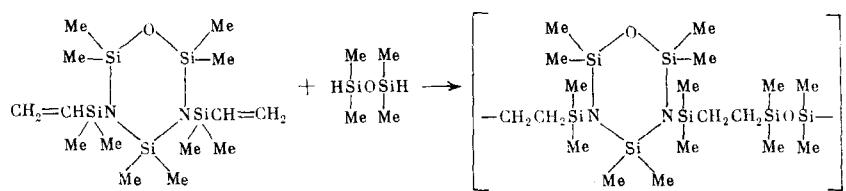
Полифенилсилоксазановый полимер с высоким содержанием лестничных фрагментов в макромолекулярных цепях образуется при поликонденсации двух тетрафункциональных циклических соединений⁵¹. Реакция идет согласно уравнению



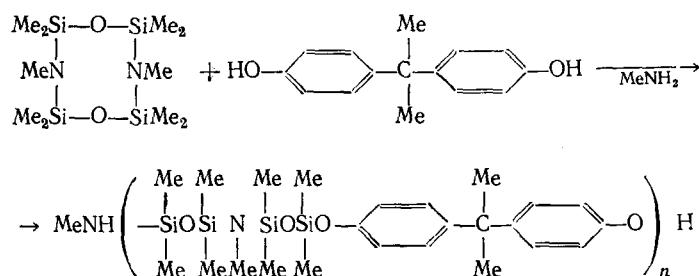
и достигает практически полной конверсии. Полученный полимер, несмотря на высокую функциональность исходных мономеров, представлял хорошо растворимый в ароматических растворителях порошок. Молекулярный вес полимера, по данным метода светорассеяния, составлял 100—200 тысяч.

Полифенилированные карбосилоксазановые полимеры предложено получать подобным методом при использовании различных органоциклических силоксазанов с функциональными аминогруппами и 4,4-дигидрокси-дифенилпропана⁵⁰.

В патентной литературе заявлены способы синтеза полимерных органосилоксазанов с помощью реакции гидридного присоединения. Для этого в одном случае осуществляли взаимодействие циклосилоксанов, содержащих винилсilyльные группировки, с гидросилилорганосилазанами линейного или циклического строения в присутствии платинохлористоводородной кислоты⁵¹; по другому способу линейные α , ω -дигидросилилорганосилоксаны подвергали нагреванию с циклосилоксазанами или циклоорганосилазанами, содержащими винилсilyльные группы с использованием того же катализатора⁵²:



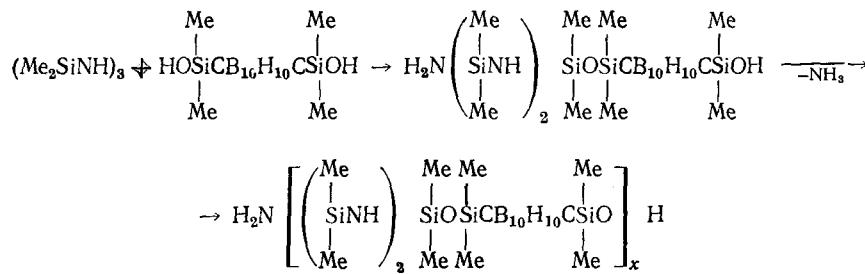
Синтез высокомолекулярных органосилоксазанов, основанный на расщеплении фенольным гидроксилом части силазановых связей в восьмичленном циклооргансилоксазане, описан в работе¹³:



Полученный эластомерный поликарбосилоксазан имел характеристическую вязкость 2,7.

Подобным образом осуществлен синтез полимерных карбоксилоксазанов, для которого в качестве гидроксилсодержащих соединений были взяты конденсированные ароматические диолы, производные дифенилдинитросульфона, 1,3,5,7-тетрагидрокситетрафенилтетрациклический силикозан, а наряду с циклооргансилоксазанами применялись полициклические силазаны⁹². Приведенная вязкость полимеров отмеченного ряда (0,5%-ные растворы в толуоле) лежала в интервале 0,1—0,95.

Такой же принцип частичного использования силазановых связей в гетероциклах для построения полимерных цепей лег в основу метода приготовления карбораноргансилоксазановых полимеров^{108, 109}. Были изучены реакции 1,7-бис(гидроксидиметилсилил)карборана с различными гетероцикликами: гексаметилциклотрисилазаном, октаметилциклотетрасилазаном, гексаметилциклотрисил-4-окса-2,6-диазаном, октаметилциклотетрасил-4,8-диокса-2,6-диазаном, октаметилциклотетрасил-4,6,8-триокса-2-азаном и додекаметилциклогексасил-4,6,10,12-тетраокса-2,8-диазаном. Реакция, проходящая с раскрытием цикла и последующей конденсацией линейного гидроксиаминосилоxазана, может быть представлена на примере взаимодействия с циклотрисилазаном:



На скорость раскрытия гетероциклов под воздействием гидроксиоргансилилкарборана существенное влияние оказывает напряженность цикла и содержание силазановых связей в нем; с увеличением размера циклооргансилоксазана и уменьшением числа силазановых связей на молекулу реакционная способность его понижалась. Удельная вязкость синтезированных полимеров (1%-ные растворы в бензole) составляла 0,2—0,3.

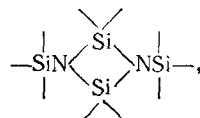
Сегментарная подвижность и эластичность линейных силоксазановых макромолекул, построенных из чередующихся двух силоксановых и одного силазанового звеньев, оказалась близка по своим величинам к аналогичным характеристикам полиоргансилоксанов. По данным ЯМР, начало сегментарной подвижности для полимера с элементарным звеном — $\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{NH}$ — отмечалось в интервале температур около -100°C , а для полидиметилсилоксана — в области около -130°C . Величины энергии вязкого течения для тех же полимеров равнялись соответственно 4,3 ккал и 3,4 ккал⁷⁹.

Для изучения молекулярной структуры полиоргансилоксазанов циклоразветвленного, лестничного и пространственного строения был использован рентгенографический метод, позволяющий по величине межплоскостного расстояния d_1 судить о степени жесткости полимерной цепи⁵¹. Наибольшая величина межплоскостного расстояния $d_1 = 12,0 \text{ \AA}$ характерна для молекулярной цепи, построенной только из циклических тетрасилоксазановых и силоксановых единиц (см. уравнение реакции и формулу полимера на стр. 2096). При замене силоксанового цикла в этой реакции на линейные α , ω -дигидроксиоргансилоксаны наблюдалось постепенное уменьшение величины d_1 по мере увеличения длины и гибкости цепи линейных органосилоксанов до значения $d_1 = 7,5 \text{ \AA}$.

При исследовании стабилизирующего влияния силазановых связей на процесс термоокислительной деструкции кремнийорганических полимеров⁹³ обнаружен существенный стабилизирующий эффект группировки $\begin{array}{c} >\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}< \end{array}$ по отношению к главным цепям силоксазановых молекул и значительно меньшее ее воздействие на скорость деструкции органических групп, обрамляющих главные цепи. Установлено, что звено $\begin{array}{c} >\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}< \end{array}$, с одной стороны, служит барьером при деполимеризации основной цепи, а с другой — в его присутствии наблюдалось довольно интенсивное окисление метильных радикалов, расположенных у атомов кремния, приводящее к разветвлению, пространственной сшивке полимера и, таким образом, к дополнительному термостабилизирующему эффекту.

Силазановое звено со вторичным азотом является, однако, по сравнению с группировками $\begin{array}{c} >\text{Si}-\text{NR}-\text{Si}< \end{array}$, где R — алкил или арил, или $\begin{array}{c} >\text{Si}-\text{N}(\text{SiR}_3)-\text{Si}< \end{array}$ где R — алкил, наименее стойким не только к гидролитическому расщеплению, но и в процессе термоокислительной деструкции полиоргансилоксазанов. Присутствие органосилазановых групп со вторичным азотом является, по-видимому, одной из причин относительно низкой термической стойкости на воздухе ряда поликарбосилоксазанов⁹².

Циклодисилазановые группировки типа



введенные в силоксановые цепи, не только препятствуют развитию деструкционных процессов, проходящих через ступенчатую циклизацию, но и являются «гасителями» гидроксильных групп, возникающих в ходе термоокислительных реакций. Причем при взаимодействии одной гидроксисилильной группы с циклодисилазановым фрагментом не происходит дробления основных молекулярных цепей. Для ряда полимеров, макромолекулы которых состояли из диметилсилоксановых цепей, разделенных тетраметилдисилазановыми циклами, начало процесса термоокислительной деструкции отмечалось в интервале температур 400—450° С.⁸²

Перфенилированные полимеры с минимальным содержанием линейных цепей остаются пока наиболее термостойкими полиорганосилоксазанами как к термическому, так и к термоокислительному воздействию. Примером последнего могут служить циклодисилазановые полимеры⁴⁷

общей формулы $\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ -\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ | \quad | \\ \text{Si} \quad \text{Si} \\ | \\ \text{NSiOSi}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}- \end{array} \right)_n$ и полимеры

с преимущественно лестничным строением макромолекул (см. стр. 2096)⁵¹. Начало термической деструкции для первого полимера (N_2 , $v=2,8$ град/мин) и термоокислительной деструкции для второго (воздух, $v=2,7$ град/мин) отмечено в районе 500° С.

V. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОСИЛОКСАЗАНОВ

Полиорганосилоксазаны были испытаны в виде защитных покрытий в электронной промышленности⁹⁴ и на солнечных энергетических установках⁹⁵. Стабильность оптических свойств органосилоксазановых лаков при длительном светопогодном старении в сочетании с хорошей адгезией, влагостойкостью и прочностью позволила рекомендовать эти покрытия для защиты рабочих поверхностей фотоэлементов и концентраторов в гелиотехнике⁹⁵. Согласно данным работы⁴⁷, полимеры, содержащие органоциклодисилазановые фрагменты,— один из самых термостойких видов связующих для лакокрасочной техники.

К числу перспективных защитных материалов относятся органосилоксазановые лаки и покрытия, которые помимо высокой термостойкости характеризуются способностью отверждаться в обычных условиях за счет взаимодействия с влагой воздуха^{95, 96}. Увеличивающаяся плотность пространственной сшивки макромолекул в ходе отверждения является препятствием для полного исчерпывания силазановых групп в полимерном связующем. Некоторые особенности формирования пленок, образующихся за счет замены части силазановых связей на силоксановые, исследованы в работе⁹⁷. Продолжительность высыхания на воздухе покрытий, использованных в гелиотехнике⁹⁵ и рекомендован-

ных для защиты материалов и приборов полупроводниковой техники⁹⁶, составляла от 0,5 до 5 час. Адгезия лаков к стальным и медным поверхностям достигала 47 кг/см² после выдержки покрытий при комнатной температуре в течение 5 суток. Адгезионные характеристики материалов можно несколько повысить путем термической обработки. В отечественных^{98–100} и зарубежных^{87, 89, 101–103} патентных источниках наряду с отдельными характеристиками покрытий указывались области их применения: электротехника, электроника, бумажное, текстильное и кожевенное производство, защита стеклянных и силикатных поверхностей и др.

Органосилоксазановые эластомеры представлены в литературе в меньшей степени. Сополимерные эластомеры, содержащие звенья $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{—NH—} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$, значительно превосходили по термической устойчивости силоксановые каучуки с аналогичными радикалами у атомов кремния, но уступали последним по стойкости к гидролитическому расщеплению⁸⁰. Замена вторично-азотных силазановых связей в эластомерах на третично-азотные или особенно на трисилиаминные должна значительно улучшить влаго- и водостойкость подобных материалов. По данным работы¹⁰⁴, органосилоксазановые наполненные эластомеры, в состав макромолекул которых входили также карборановые группировки и трифторметилсилильные группы, отличались высокой работоспособностью в интервале температур 300–350°С. Методы получения эластомерных силоксазановых материалов и способы их вулканизации приводятся в патентах^{5, 83, 86}.

Для повышения теплостойкости и улучшения физико-механических характеристик в органосилоксазановые связующие предложено вводить соединения бора, фосфора, титана, железа и некоторые другие^{105, 106}. С другой стороны, добавки метилфенилсилоксазановых полимеров к стабилизирующему смесям в производстве полиамидов способствовало увеличению термо- и светостойкости изделий¹⁰⁷.

В периодической печати и патентных источниках неоднократно отмечалась целесообразность использования органосилоксазановых соединений, в первую очередь органоцикlosилоксазанов, для получения полимерных органосилоксанов. В большинстве случаев синтез осуществляли за счет гетероконденсации силазановых группировок с двухатомными фенольными производными^{110–114}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Соколов, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Тр. II конф., ЦБТИ, Л., 1958, стр. 130.
2. I. Murray, R. Griffith, J. Org. Chem., 29, 1215 (1964).
3. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, В. Н. Таланов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2045.
4. L. Breed, M. Whitehead, R. Elliot, Inorg. Chem., 6, 1254 (1967).
5. I. Murray, Франц. пат. 1357957 (1964); С. А., 61, 12035 (1964).
6. C. Kruger, E. Rohow, Angew. Chem., 74, 491 (1962).
7. C. Kruger, E. Rohow, Angew. Chem., Intern. Ed., 1, 455 (1962).
8. Н. Н. Соколов, Ж. общей химии, 29, 258 (1959).
9. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, М., 1959.
10. C. Kruger, E. Rohow, Inorg. Chem., 2, 1295 (1963).
11. E. Rohow, Pure Appl. Chem., 13, 247 (1966).
12. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Ли И Мин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1847.

13. R. Elliot, L. Breed, Inorg. Chem., 4, 1455 (1965).
14. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Ж. общей химии, 33, 2790 (1963).
15. Z. Lasocki, M. Witekowa, Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem., 4, 231 (1974).
16. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1701.
17. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 51, 1159 (1968).
18. I. Haiduc, Intern. Symp. Organosilikon Chem., Sci. Communis, Prague, 1965, 302.
19. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. В. Власова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2743.
20. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. В. Минакова, Н. П. Гашникова, Там же, 1968, 661.
21. I. Haiduc, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 18, Р5 (1969).
22. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Ю. Гелен, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2546.
23. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Е. С. Соболев, Изв. АН СССР, неогр. мат., 1965, 1849.
24. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Chem. Communis, 24, 1269 (1967).
25. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Е. В. Рудман, ДАН СССР, 204, 855 (1972).
26. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Жданова, Там же, 214, 325 (1974).
27. U. Wannagat, F. Rabet, Inorg. Nucl. Chem. Leiters, 6, 155 (1970).
28. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, М. Якубкова, А. Ю. Рабкина, ДАН СССР, 200, 333 (1971).
29. O. Schitz-Du Mont, S. Merten, D. Eiching, Z. anorg. allgem. Chem., 319, 362 (1963).
30. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 52, 2261 (1969).
31. U. Wannagat, E. Bogusch, F. Hofler, J. Organomet. Chem., 7, 203 (1967).
32. U. Wannagat, Pure Appl. Chem., 13, 263 (1966).
33. U. Wannagat, P. Geymauer, E. Bogusch, Monatsh. Chem., 96, 585 (1965).
34. I. Silbiger, I. Fuchs, Inorg. Chem., 4, 1371 (1965).
35. U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer, F. Rabet, Monatsh. Chem., 102, 1844 (1971).
36. I. Haiduc, H. Gilman, Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem., 1, 69 (1971).
37. Е. П. Лебедев, Р. Г. Валимухаметова, Е. Н. Король, Авт. свид. СССР № 468934 (1975); Бюлл. изобр. 1975, № 16, 69.
38. W. Fink, P. Wheatley, J. Chem. Soc., 1967, A, 1517.
39. В. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Жданова, Ж. структ. химии, 15, 850 (1974).
40. I. Haiduc, H. Mansch, Spectrochim. Acta, 21, 981 (1965).
41. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, J. Chem. Soc., A, 1970, 1587.
42. G. Kannengiesser, F. Damm, A. Deluzarche, A. Maillard, Bull. soc. chim. France, 1969, 894.
43. В. Н. Бочарев, А. А. Бернадский, Ю. М. Варежкин, М. М. Моргунова, Д. Я. Жинкин, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 31.
44. W. Fink, Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 760 (1966).
45. E. Abel, D. Armitage, S. Tyfield, J. Chem. Soc., A, 1967, 554.
46. Y. Vignollet, J. Maire, Chem. Communis, 1968, 1187.
47. W. Fink, J. Paint Technol., 42, 220 (1970).
48. T. Ray, R. Burks, Annual Rep., Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 1961, p. 30.
49. T. Ray, R. Burks, Там же, 1962, p. 42.
50. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 52, 1841 (1969).
51. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Е. В. Рудман, ДАН СССР, 212, 872 (1973).
52. R. Bush, B. Thomas, Брит. пат. 1294682 (1972); С. А., 78, Р137011 (1973).
53. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Chem. Communis, 1968, 1191.
54. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Resumes Commun. XI Symp. Intern. Chimie Composés Organics du Si, Bordeaux, 1968, p. 30.
55. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Успехи химии, 32, 539 (1963).
56. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии. Кремний, «Наука», М., 1968, стр. 422.
57. I. Haiduc, Chemistry of Inorganic Ring System, London -- N. Y., 1970, p. 429.
58. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Высокомолек. соед., 16A, 1435 (1974).
59. C. Kruger, E. Rohow, Z. anorg. allgem. Chem., 338, 113 (1965).
60. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 2169.
61. Д. Я. Жинкин, Г. Н. Малькова, А. Н. Полонская, М. В. Соболевский, Пластич. массы, 1965, 17.
62. R. Bush, N. Lloid, J. Chem. Soc., A, 1969, 257.
63. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 52, 1833 (1969).
64. W. Fink, Пат. ФРГ 1813172 (1969); С. А., 71, Р124643 (1969).

65. W. Fink, Пат. ФРГ 1813171 (1969); С. А., 71, Р102005 (1969).
66. L. Breed, R. Elliot, J. Wiley, J. Organomet. Chem., 24, 315 (1970).
67. Франц. пат. 1546594 (1968); С. А., 71, 50203 (1969).
68. Франц. пат. 1490113 (1967); С. А., 68, 78415 (1968).
69. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 50, 1131 (1967).
70. Y. Abe, I. Kijima, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2570 (1969).
71. U. Wannagat, H. Niederprüm, Z. anorg. allgem. Chem., 308, 337 (1961).
72. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Химия гетероциклич. соед., 1972, 1183.
73. R. Bush, C. Pearce, Пат. США 3576022 (1971); С. А., 75, Р20587 (1971).
74. R. Bush, C. Pearce, J. Chem. Soc., A, 1969, 808.
75. W. Fink, Пат. ФРГ 1813553 (1969); С. А., 71, Р124642 (1969).
76. I. Murray, Polym. Preprints Amer. Chem. Soc., 6, 163 (1965).
77. I. Murray, Пат. США 3271361 (1966); С. А., 66, Р29377 (1967).
78. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. Г. Бородоченкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2004.
79. R. Vaney, G. Huberland, J. Organometal. Chem., 5, 320 (1966).
80. В. О. Рейсфельд, В. Н. Виноградов, Е. П. Лебедев, Н. А. Филиппов, Сб. трудов Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1973, вып. 3, стр. 21.
81. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Авт. свид. СССР № 308040 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 21, 84.
82. К. А. Андрианов, Н. А. Тебенева, И. М. Петрова, Г. В. Котрелев, ДАН СССР, 222, 1101 (1975).
83. L. Breed, J. Wiley, Пат. США 3803086 (1974); С. А., 81, Р79104 (1974).
84. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 51, 954 (1968).
85. W. Fink, Пат. ФРГ 1955906 (1971); С. А., 75, Р64633 (1971).
86. L. Breed, R. Elliot, H. Rosenberg, Пат. США 3702317 (1972); РЖХим., 1973, 17C368.
87. Франц. пат. 1501551 (1967); С. А., 69, Р97362 (1968).
88. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 50 (4), 1145 (1967).
89. W. Fink, Пат. США 3422060 (1969); С. А., 70, Р68927 (1969).
90. R. Bush, R. Thomas, Пат. США 3677977 (1972); С. А., 78, Р4762 (1973).
91. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, М. И. Школьников, Е. А. Королева, Авт. свид. СССР № 472952 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 21, 79.
92. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдали, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Н. Г. Лекишвили, Ю. И. Толчинский, Г. В. Котрелев, Сообщ. АН ГрузССР, 78, 97 (1975).
93. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, Н. В. Варламова, В. Н. Таланов, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 361.
94. Н. М. Батюкова, Е. Д. Пожидаев, Тр. Моск. ин-та электрон. машиностр., 1972, вып. 21, 139.
95. Т. Н. Торопцева, Н. Н. Байбакова, И. И. Грибелюк, И. Ф. Благовещенская, Гелиотехника, 1970, № 6, 38.
96. Д. Я. Жинкин, Е. А. Семенова, Т. Н. Маковская, Р. П. Антонов, Авт. свид. СССР № 208950 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 4, 96.
97. Д. Я. Жинкин, Г. Н. Мальнова, Г. К. Корнеева, Е. А. Семенов, Пластич. массы, 1970, № 6, 22.
98. В. И. Иванов, Д. Я. Жинкин, А. С. Шапатин, Л. Н. Жинкина, Авт. свид. СССР, № 451724 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 44, 57.
99. И. М. Красовская, И. А. Богуславский, С. К. Добичева, В. Н. Терентьев, Авт. свид. СССР № 391086 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 31, 64.
100. Д. Я. Жинкин, А. А. Чуйко, О. А. Макаров, Авт. свид. СССР № 436059 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 26, 68.
101. W. Patnode, Пат. США 2503919 (1950); С. А., 44, 5899 (1950).
102. R. Burks, R. Lace, C. Christy, Пат. США 3311571 (1967); С. А., 66, 105999 (1967).
103. I. Murray, Франц. пат. 1356767 (1964); С. А., 61, 4394 (1964).
104. M. Shaw, A. Blachere, A. Tobolsky, US Fed. Sci. Tech. Inform., AD 1968, AD-682205; С. А., 71, 22743 (1969).
105. Д. Я. Жинкин, И. А. Зубков, Л. Н. Жинкина, В. И. Земская, Авт. свид. СССР № 241011 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 5, 187.
106. Пат. ФРГ 1205698 (1965); Бюлл. акт. заявок ФРГ, 1965, № 47 (25.11).
107. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, А. Н. Башконяк, В. К. Муравьев, Д. Я. Жинкин, Авт. свид. СССР № 235906 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 6, 61.
108. К. А. Андрианов, Б. А. Астапов, ДАН СССР, 227, 1357 (1976).
109. К. А. Андрианов, Б. А. Астапов, Н. М. Орлова, Авт. свид. СССР № 401693 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 41, 96.
110. L. Breed, R. Elliot, M. Whitehead, J. Polym. Sci., A5(11), 2745 (1967).
111. L. Breed, R. Elliot, Пат. США 3444127 (1969).

-
112. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, А. Л. Клебанский, Н. Н. Степанова, Авт. свид. СССР № 283578 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 31, 110.
 113. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, А. Л. Клебанский, Авт. свид. СССР № 223338 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 24, 72.
 114. C. Pearce, N. Lloid, Пат. США 3518290 (1970); C. A., 73, P67339 (1970).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
