

УДК 547.1'128

ОРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ — НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов

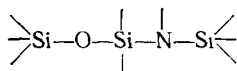
Впервые систематизированы (в зависимости от их структуры и молекулярного веса) синтезированные к началу 1977 г. органосилоксановые соединения. Для каждой из трех основных групп соединений — 1) циклической структуры, 2) линейной и циклолинейной структуры и 3) полимеров — рассмотрены основные методы получения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

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2066
II. Органоциклосилоксаны	2067
III. Олигоорганосилоксаны линейной, циклолинейной и спироциклической структуры	2083
IV. Полиорганосилоксаны	2092
V. Перспективы практического использования органосилоксанов	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 обуславливалась желанием совместить воедино характеристические особенности, присущие органосилоксанам и органосилазанам.

В сопоставлении с органосилоксанами 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 органосилоксановые соединения, исходя из их структуры и молекулярного веса, можно разбить на три основные группы:

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

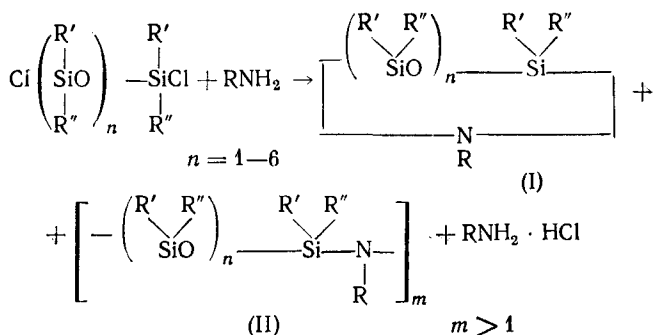
В настоящем обзоре рассмотрены данные по синтезу, химическим и физическим свойствам, а также возможности использования органосилоксановых соединений в препаративной химии и в промышленности.

II. ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАЗАНЫ

Синтез первых индивидуальных орстаноциклосилоксазанов, положивший начало развитию нового направления в химии элементоорганических олигомеров и полимеров, осуществлен в нашей стране. При исследовании реакции аминолнза α,ω -днхлорорганосилоксанов Соколов ¹ 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 гетероциклоов, а также представители спирановых орстаноциклосилоксазанов. Наиболее полно в литературе представлен гомологический ряд диметилснлильных орстаноциклосилоксазанов, в котором описаны все возможные структурные изомеры с шестью и восемью атомами в цикле, содержащие одну, две или три группы >Si-NH-Si< и синтезированы представители ряда с бoльшим размером циклического скелета (см. табл. 1—3).

Среди методов получения орстаноциклосилоксазанов наиболее распространенными являются аммонолиз ¹⁻¹¹ и аминолнз ^{2, 5, 12, 13, 15} индивидуальных α,ω -днхлорорганосилоксанов или их смесей с органодинхлорсиланами ¹⁴⁻¹⁷:



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

При соаммонолизе (соаминолнзе) смесей полихлорорганосилоксанов и диорганоднхлорсиланов целевыми продуктами являются соединения, образующиеся по междмолекулярному механизму и содержащие более одной силазановой связи ¹⁴⁻¹⁸:

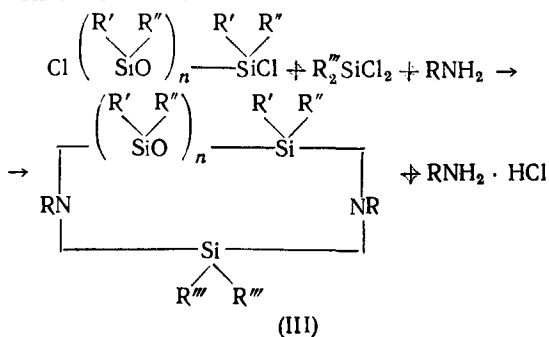
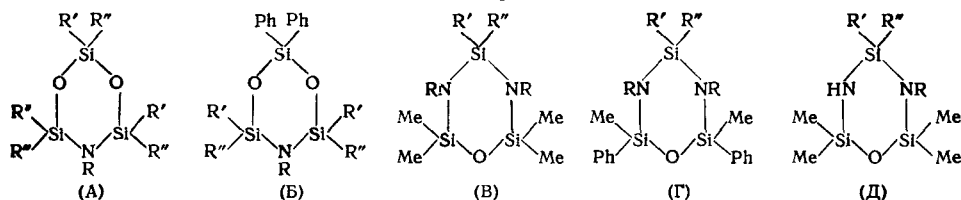


ТАБЛИЦА I

Свойства шестичленных органоциклоксиланов

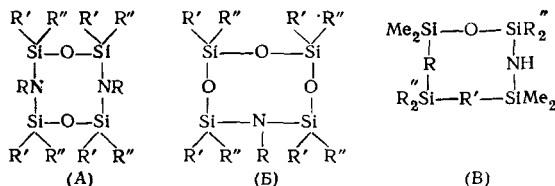


R	R'	R''	Т. пл., °C	Т. кип., °C (р мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
(A)							
H	Me	Me	9,5—10	151 (760)	1,4088	0,9313	1,2,5—7,9,10
Me	Me	Me	—	163 (760)	1,4100	0,9254	13,20
Et	Me	Me	—	41 (1—2)	1,4153	0,9343	12
n-Bu	Me	Me	—	31 (0,5—1)	1,4244	0,9235	2,5,22
Ph	Me	Me	80	—	—	—	15
C ₆ F ₅	Me	Me	42	66 (0,2)	—	—	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 ₆ H ₁₁	Ph	NHC ₆ H ₁₁	15	345—347 (1)	1,545	—	25
Ph	Ph	NHPh	84	352—354 (1)	—	—	25
(Б)							
H	Me	Me	99—100	119—135 (0,05)	—	—	2,32,35
Et	Me	Me	—	117—119 (0,07)	—	—	15,32
(B)							
H	Me	Me	—4+—5	100 (75)	1,4292	—	17,41
Me	Me	Me	—14	75 (11)	1,4326	0,9244	31,32
Me	Me	Vin	—21	80—81 (0,5)	1,4380	0,9184	27
Me	Cl	Cl	38	89 (10)	—	—	27
Me	Br	Br	45—46	63 (0,2)	—	—	27
Ph	Me	Me	109—110	—	—	—	15
C ₆ F ₅	Me	Me	168—170	—	—	—	36
SiMe ₃	Me	Me	—	111 (5)	1,4589	—	30,41
Si(Me ₂)OSiMe ₃	Me	Me	—	88 (0,25)	—	—	41
(Г)							
H	Me	Me	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: органоциклоксиланов типа (I) и органоциклоксиланов. Так, согласно хроматографическим данным¹⁷, состав продуктов совместного аммонолиза диметилдихлорсилана и тетраметилдихлордисилоксана распределился следующим образом (узловые точки в циклах — группы SiMe₂):

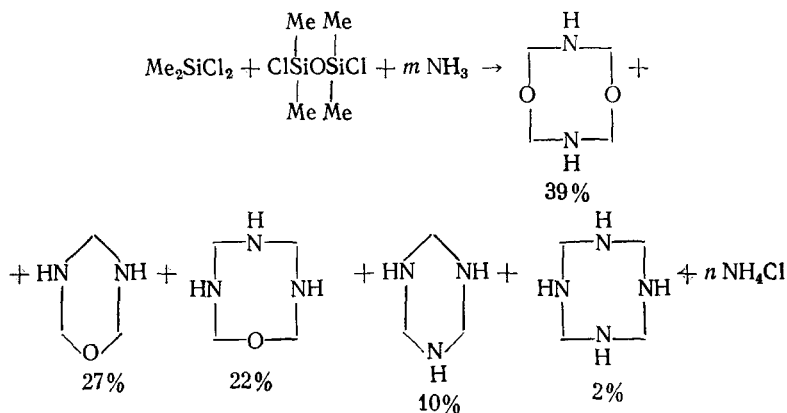
ТАБЛИЦА 2

Свойства 8-членных гетероциклов



R	R'	R''	Т. пл., °C	Т. кип., °C (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_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
(B)							
NH	O	Et	—	70 (0,5)	1,4308	—	1,8,9
NH	NH	Me	63	—	—	—	16—18
O	NH	Me	46	—	—	—	16

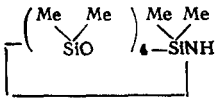
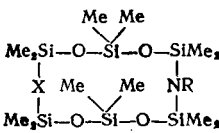
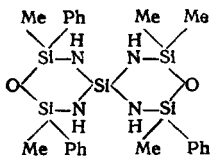
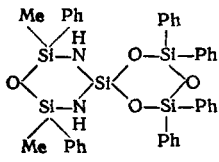
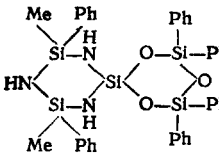
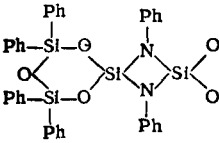
* Изомеры.



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

ТАБЛИЦА 3

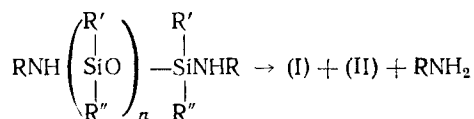
Свойства органоциклоксилосазанов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
	—	115—119 (13)	1,4125	0,9683	2, 3, 5
	—	58—60 (1)	1,4122	0,9690	2, 3, 5
X=O, R=H	—	148—150 (2)	1,4269	0,9756	2, 5, 9
X=NH, R=H	—12	94 (0,5)	—	—	41
X=NH, R=SiMe3	—	106 (0,5)	—	—	41
X=NSiMe3, R=SiMe3	57—58	—	—	—	—
X=NC6F5, R=C6F5	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 -дихлоргексаметилтрисилоксана ¹⁵ в большинстве растворителей привел лишь к линейным диаминопроизводным. Не удалось получить циклические органоциклоксилосазаны и при реакции α, ω -дихлордиметилсилоксанов с пентафторфениланилином ²¹. И только использование диметилформамида позволяет направить реакцию в сторону образования N-фенилированных шестичленных циклов ¹⁵.

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

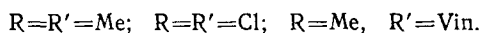
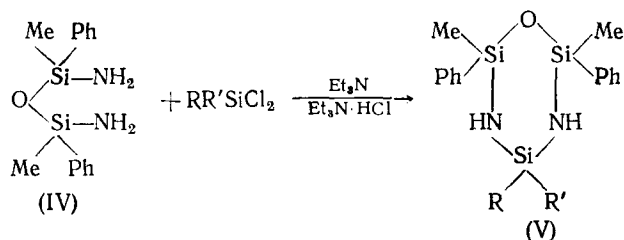
силоксанов приобрела реакция гомоконденсации аминопроизводных:



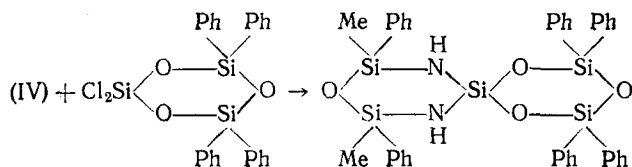
R—H или алкил.

Кроме гетероциклов типа (I) и (II) в результате гомоконденсации получены полимерные продукты^{19, 10}. 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-диаминотетраорганодисилоксанов с диметилдихлорсиланом, метилвинилдихлорсиланом, тетрахлорсиланом в присутствии триэтиламина получены соответствующие шестичленные органосилоксаны^{26, 27}:

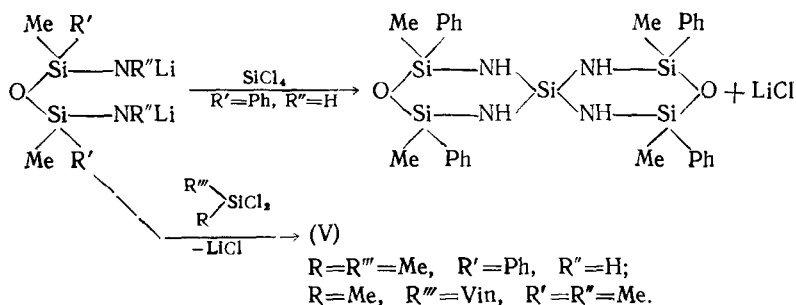


Использование в подобной реакции органоциклодихлорсилоксана вместо R_2SiCl_2 позволило получить спиросилоксановое соединение²⁶:

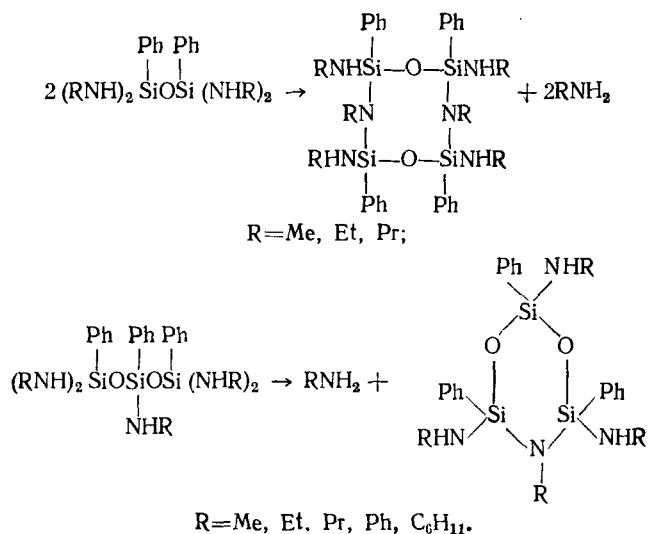


Замена (IV) на 1,3-диаминодиметилдифенилдисилазан привела к образованию спиросоединения, состоящего из силизанового и силоксанового циклов²⁶.

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 спиросилоксан²⁶:

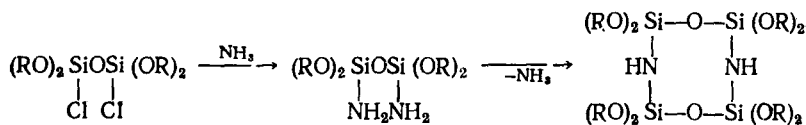


Шести- и восьмичленные органоциклоксилосазаны, содержащие у каждого атома кремния по одной аминогруппе²⁵, являются основными продуктами гомоконденсации тетра- и пента(амино)органосилоксанов^{19, 28}. Реакции проходят согласно уравнениям:

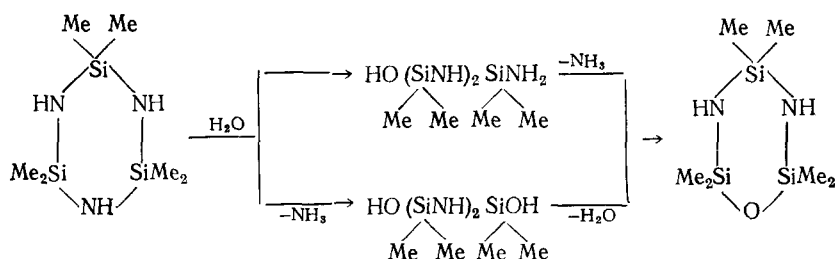


Процесс циклизации является доминирующим при конденсации подобных соединений; доказательством этому служат как высокие выходы индивидуальных циклических соединений, так и отсутствие нерастворимых полимеров с пространственной структурой макромолекул в реакционной смеси.

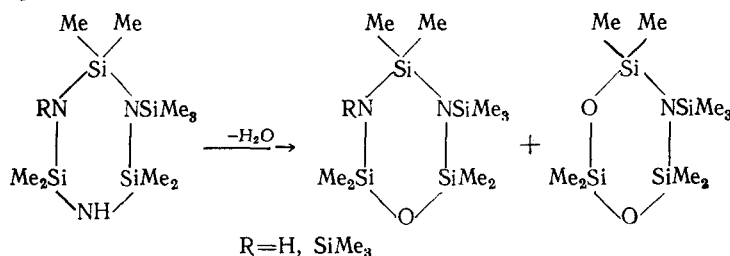
Восьмичленный органосилоксан, содержащий по две алкоксигруппы у каждого атома кремния, впервые получен в 1963 г. из 1,3-дихлортетраалкоксидисилоксана²⁹:



Синтез органоциклоксилосазанов осуществлен также при гидролизе гексаметилциклотрисилазана¹⁷ по схеме:



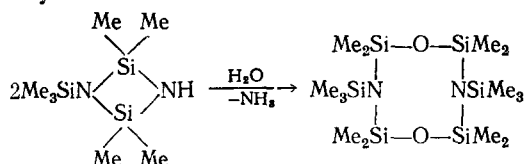
Частичной гидролитической конденсацией органоциклосилазанов в диглиме получены силилированные по азоту шестичленные органосилоксаны³⁰. Этим методом удалось заместить на кислород две из трех силазановых групп в цикле:



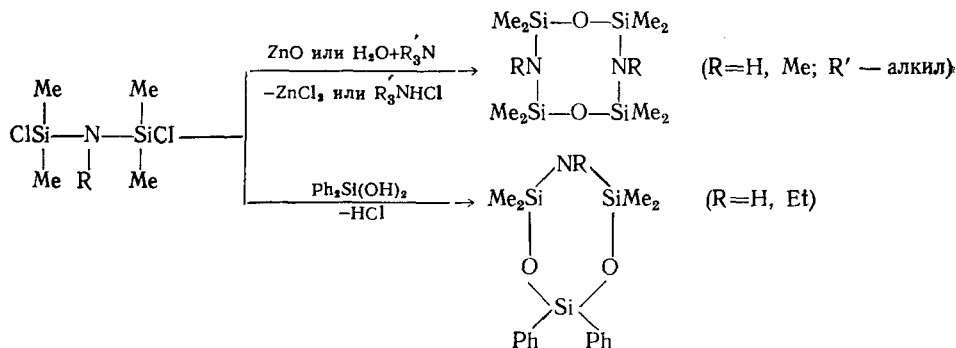
В отличие от приведенных реакций частичный гидролиз тетраметилдизилазанового цикла приводит не к образованию четырехчленного

цикла со скелетом >Si<O>Si< , а к симметричному восьмичленному

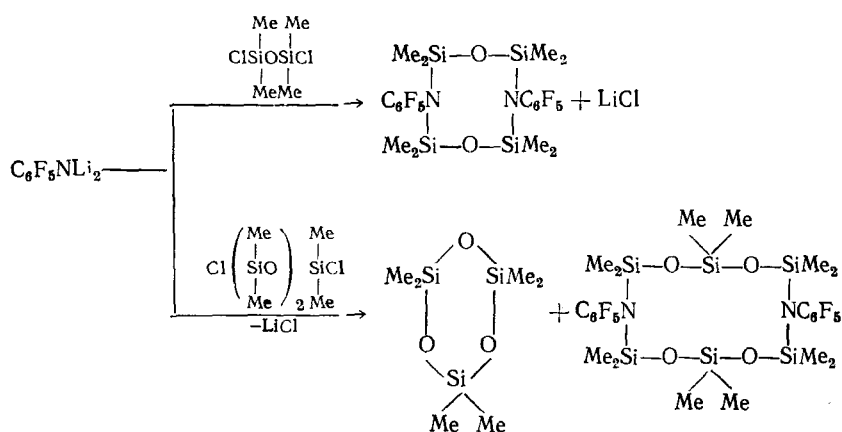
1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-1,3,5,7-циклотетрасил-2,6-диокса - 4,8 - бис(три-метилсиллил)диазану^{24, 74}:



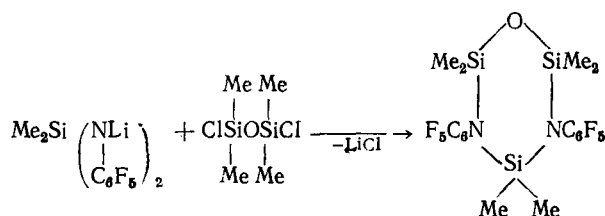
Для синтеза циклосилоксанов были использованы линейные органосилазаны, содержащие галоген у атомов кремния. В этих случаях силазановые связи в реакциях не затрагивались, а образование силоксановых звеньев происходило за счет взаимодействия концевых атомов галогенов с водой³¹⁻³³, окисью цинка³⁴ или диорганодигидроксисиланом³⁵:



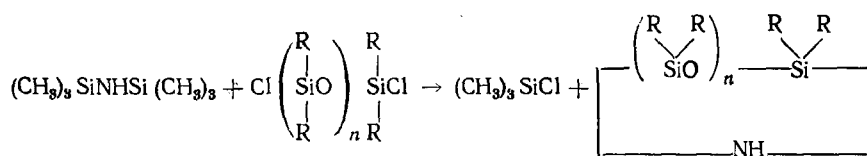
В работах^{24, 36} 6-, 8- и 12-членные органоциклоксилосазаны получили путем циклизации α , ω -дигалогенорганосилоксанов при действии на них N-дилитийпроизводных аминов:



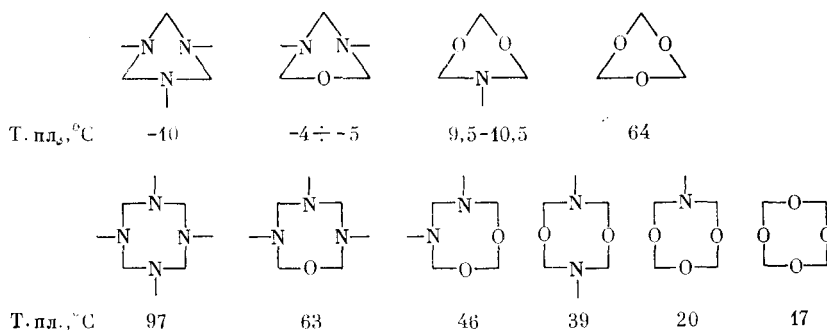
Шестичленный органоциклоксилосазан с двумя перфторфенильными радикалами в силизановых группировках образуется при взаимодействии дилитиевого производного диметил-бис(пентафторфениламино)силана с тетраметилдихлордисилоксаном³⁶:



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

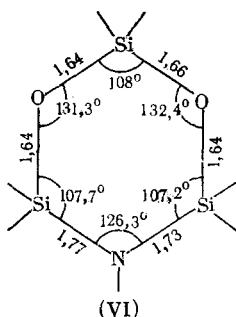


В табл. 1—3 приведены некоторые физические свойства моноциклических органосилоксанов. У структурных аналогов они зависят от соотношения общего количества связей (Si—O—Si) и (Si—N—Si) в молекулах. Типичным в этом смысле является изменение температуры плавления в двух гомологических рядах шести- и восьмичленных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



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.

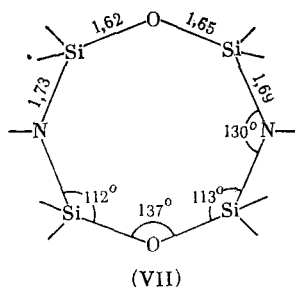
Из кристаллических органоциклосилоксанов структурному анализу были подвергнуты один шестичленный³⁸ и один восьмичленный циклы³⁹: N-этилгексафенилцикло-2,4,6-трисил-3,5-диокса-1-азан (VI) и 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилцикло-1,3,5,7-тетрасил-2,6-диокса-4,8-дизазан (VII):



Моноклинные кристаллы, пр. гр.

$P2_1/a$; $a = 17,412$; $b = 16,287$;

$c = 13,752 \text{ \AA}$; $\beta = 116^\circ 31'$;



Ромбические кристаллы, пр. гр.

$Pbca$, $a = 11,652$; $b = 19,798$;

$c = 12,833 \text{ \AA}$; $V = 2960,5 \text{ \AA}^3$

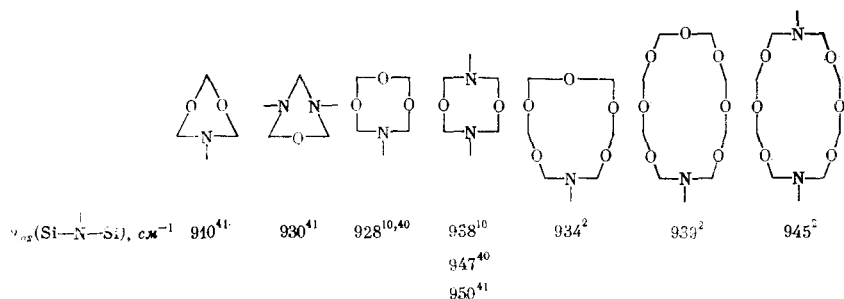
Циклический скелет соединения (VI) хотя и слабо, но отличается от плоского и по структуре тяготеет к форме «ванны». Что касается соединения (VII), то оно имеет конформацию «кресла». Средняя длина связи Si—N в восьмичленном цикле (1,71 Å) несколько меньше, чем в шестичленном (1,747 Å). Не менее интересно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

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

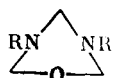
Согласно данным работы³⁹, положение фенильной группы в (VII) по отношению к силоксановому кольцу (угол в 90°) является оптимальным с точки зрения максимального перекрытия π -электронных систем фенильных ядер с $3d_{z^2}$ -орбиталями кремния, благодаря чему остальные $3d$ -орбитали атома кремния могут принимать участие в делокализации электронного облака силоксанового кольца.

В ИК-спектрах чувствительной к изменению размеров цикла оказалась полоса поглощения, соответствующая валентным асимметричным колебаниям силоксановой связи. На примере гомологического ряда диметилсилилциклосилоксанов, содержащих по одной силанзано-вой >Si-NH-Si< и соответственно 2, 3, 4 или 5 силоксановых связей, отмечено смещение $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ от $983\text{--}1023$ до $1067\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ при переходе от шестичленного к 8-, 10- и 12-членным гетероциклам^{2, 10, 40}. Аналогичные сдвиги полос $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ характерны и для других органозамещенных шести- и восьмичленных циклосилоксанов^{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 силанзановой связи^{2, 10, 25, 40, 41}.

Если судить по ряду диметилсилилциклосилоксанов, то полоса поглощения $\nu_{as}(\text{Si-N-Si})$ весьма чувствительна как к изменению размера цикла, так и к количеству силанзановых связей в нем. Закономерное смещение этой полосы в сторону больших частот отмечается либо при увеличении количества силанзановых связей за счет снижения числа силоксановых при постоянном размере цикла, либо при увеличении размера цикла при постоянном числе силанзановых 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 органоциклосилоксанов в ИК-спектрах мало заметно, радикалы у азота силанзановой группировки вызывают характерные и значительные сдвиги полосы $\nu_{as}(\text{Si-N-Si})$. В гомологическом ряду гексаметилцикло-1,3,5-трисилил-4-окса-2,5-дiazанов структурной формулы



изменение индуктивного эффекта одного или двух заместителей (в последовательности $\text{R}=\text{H}$, SiMe_3 , $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$) привело к смещению полосы поглощения $\nu_{as}(\text{Si-N-Si})$ от 930 до 979 см^{-1} ⁴¹. Такие же изменения отмечались ранее в спектрах четырехчленных органодисиланзано-

вых соединений⁴², а также для других N-алкил(арил)замещенных органициклоксилосиланов²⁵. Радикалы у азота, характеризующиеся отрицательным индуктивным эффектом, такие как фенильная группа, вызывают смещение полосы поглощения $\nu_{as}(\text{Si—N—Si})$ в сторону меньших частот до 907—910 см^{-1} ^{15, 25}.

Структура спектров ПМР циклических органосилоксанов по сравнению со спектрами циклосилоксанов и силанов является более сложной. Однако с увеличением загруженности спектра появились 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 Н в группе SiNHSi на триметилсилильную группу неодинаково сдвигает сигналы соседней и более удаленных диметилсилильных групп

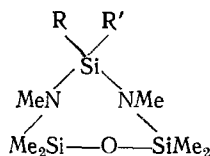
(приведены значения τ ,
м. д.)

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 сказывается сильнее всего на метильной группировке при Si^2 , лежащей между двумя введенными радикалами.

Замена атомов водорода обеих силановых групп на фенильный радикал вызвало 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 силанового 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 циклотрисилоксанов общей формулы

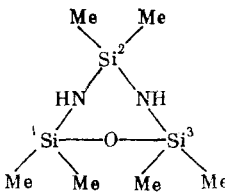
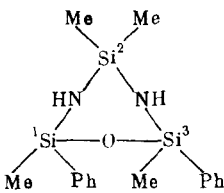


отмечалась тенденция к смещению сигнала в слабое поле при уменьшении +I-эффекта заместителей R и R':

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

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

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

		
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 Me₂Si на MePhSi-радикалы положение сигнала, соответствующего атомам водорода диметилсилильной группы, не изменилось, в то время как сигнал метильных водородов в метилфенилсилильной группировке смещен более чем на 0,2 м. д. Данные по ПМР-спектроскопии для ряда других органоциклоксиланов приведены также в работах^{4, 10, 12, 17, 31, 35}.

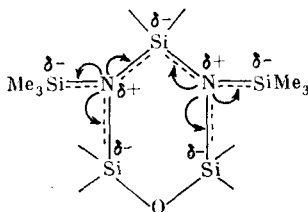
Среди других физических методов для анализа органоциклоксиланов использована и масс-спектрометрия⁴³.

Интерпретация физико-химических особенностей и реакционной способности органоциклоксиланов, 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 силановой группировок. Несмотря на сравнительно небольшой объем накопленных данных, из наиболее существенных факторов, определяющих такие свойства циклоксиланов, как термическая и гидролитическая стойкость, способность к перегруппировкам или к полимеризации, можно выделить следующие.

Во-первых, индуктивное и мезомерное влияние заместителей у силанового азота. Для ряда заместителей: H, CH₃, Si(CH₃)₃, C₆H₅ индуктивный эффект меняет знак + на —, чему соответствует уменьшение

плотности электронов на азоте и повышение стойкости связи >Si-N<

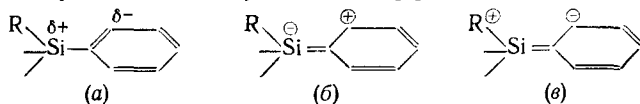
к гидролизу, который проходит обычно через протонирование азота⁴⁴. Учитывая, кроме того, отрицательный мезомерный эффект триметилсилильной группы ($p_\pi - d_\pi$ -взаимодействие экзоциклических групп с N), понижающий плотность электронов на азоте и увеличивающий ее на атомах кремния, можно объяснить высокую гидролитическую и термическую стойкость триметилсиллилзамещенных гетероциклов.



Как видно из приведенной схемы, электрофильные свойства кремния в результате — M-эффекта Si—Me₃-группы снижаются при одновремен-

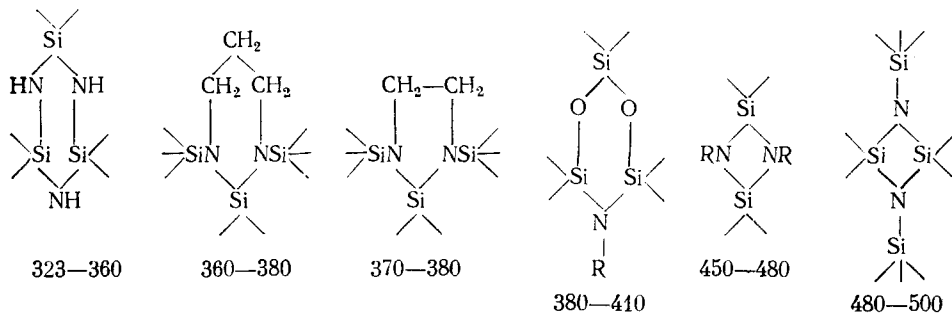
ном падении основности азота. Ранее у *трис*(триметилсилил)амин ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$) отмечено полное отсутствие основных свойств⁴⁵.

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 (а), а мезомерный эффект в результате взаимодействия π -электронов фенильного ядра с вакантными d -орбиталями кремния имеет противоположное направление (б) либо передает электрический заряд в o - и p -положения путем гиперконъюгации (в) и, таким образом, усиливает индуктивный эффект⁴⁶:

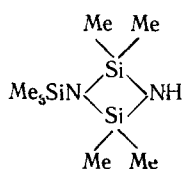


В зависимости от пространственного расположения фенильной группы, как отмечалось³⁹, $p_\pi - d_\pi$ -сопряжение может усиливаться или ослабляться.

Не менее существенным фактором, определяющим реакционную способность и физические свойства органоциклоксиланов, является гиперконъюгация (псевдоароматизация) внутри силоксанового кольца, зависящая от размеров цикла, его конформации, регулярности чередования звеньев —Si—O—Si— и —Si—N—Si— и др. Недостаточная изученность этого вопроса пока не позволяет однозначно интерпретировать многие закономерные изменения в свойствах при переходе от циклических органоциклоксиланов к органоциклосиланам или органоциклоксиланам. Однако, если судить по изменению длин связей и величин углов^{38, 39}, а также уменьшению основности силанового 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):



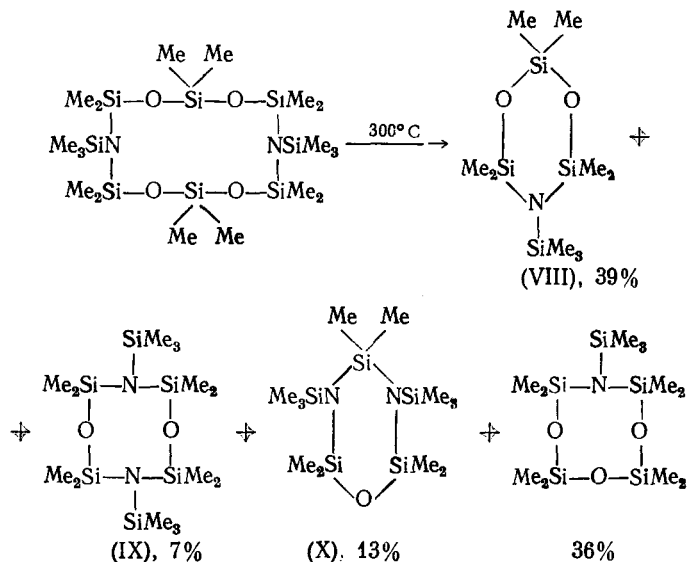
наиболее термически стойкими оказались четырехчленные циклодисиланы, для которых характерна высокая степень гиперконъюгации в цикле. Так, в триметилсилилзамещенном 2,2,4,4-тетраметилциклодисилане



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 органоциклоксилосазанов как нового типа гетероциклов показало^{44, 48, 49} более высокую термостабильность органоциклотетрасилдиоксидианов 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 циклотрисилоксазана также лежит в области температур выше 410° С.

При сравнении термической стабильности N-силлазамещенных 12-, 8- и 6-членных циклоксилосазанов с диметильным обрамлением у атомов Si установлена⁴¹ необычайно высокая стойкость шестичленного 1,1,3,3,5,5-гексаметил-6-триметилсилилциклотрисил-2,4-диокса - 6 - азана (VIII) к изотермическому нагреву 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 органоциклоксилосазанов, 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 циклоксилосазанах, определенных по исчезновению полосы $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$ в ИК-спектрах 0,25 М растворов гетероциклов в диметилформамиде, содержащем 5% воды.

ТАБЛИЦА 4

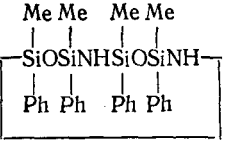
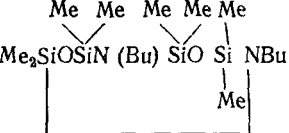
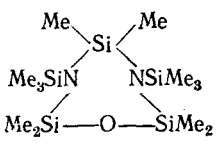
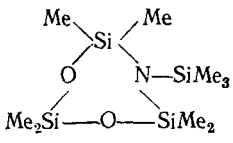
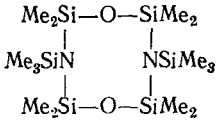
Соединение	$\nu_{as}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si}),$ см^{-1}	Скорость исчезновения полосы при 25° С
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$	925	1 час
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$	941	1 час
$\text{Ph}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{NH}$	898	1 час
$\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{N(H)SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{NH}$	947	слабые изменения через 13 час
	941	нет изменений через 25 час, слабые — через 7 суток
	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 скорости реакции, $k, \text{час}^{-1}$
	на 50%	на 95%	
	—	20	—
	132	400	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	66	200	$1,2 \cdot 10^{-2}$

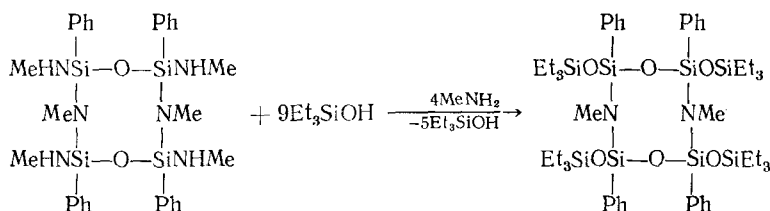
В работах более позднего времени указывалось на высокую устойчивость к гидролизу циклосилоксанов, имеющих в качестве заместителя на азоте фенильную¹⁵ или перфторфенильную группы²¹. Как следует из приведенных выше данных, на скорость гидролиза значительное влияние может также оказывать природа и объем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

К наиболее гидролитически стойким циклическим органосилоксанам относятся N-триметилсилилированные соединения. Параллельные испытания гидролитической стабильности органосилоксановых и орго-

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

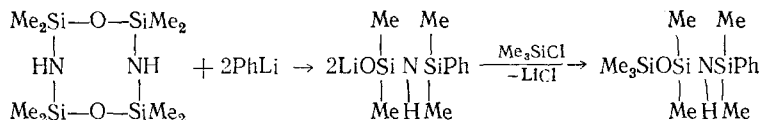
В нейтральной или щелочной средах стойкость органоциклосилоксанов к гидролитическому расщеплению, так же как циклических органосилазанов, выше, чем в кислой⁸; основными продуктами гидролитической конденсации являются олигомерные и циклические органосилоксаны¹⁰.

Взаимодействие органоциклосилоксанов, содержащих аминосилильные группы, с триэтилгидроксисиланом при температурах до 130°С проходит преимущественно по силиламинным группам⁵¹:



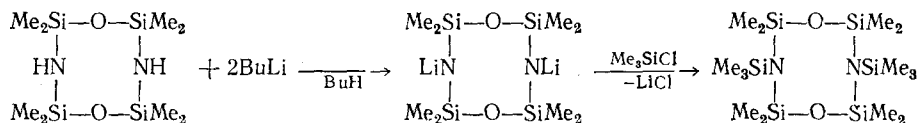
Раскрытие гетероциклов по силановой связи при воздействии органических первичных аминов¹² можно рассматривать как смещение равновесия влево при образовании циклических органосилоксанов из α , ω -диаминоорганосилоксанов.

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



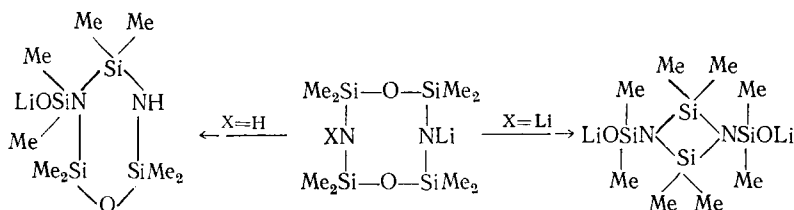
Аналогично протекает реакция циклосилоксазана с амидом натрия.

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

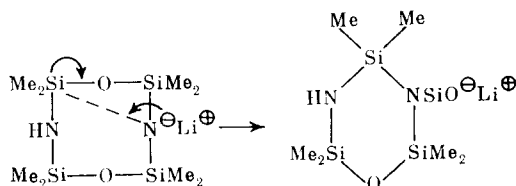


Однако, если полученное ди- или монолитиевое производное оставить на некоторое время при более высокой температуре (—30 ÷ +20°С), оно претерпевает перегруппировку с сужением цикла, причем дилитиевое производное переходит в циклодисилазан, а монолитиевое — в ше-

стичленный органоциклоксилосоксан:



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

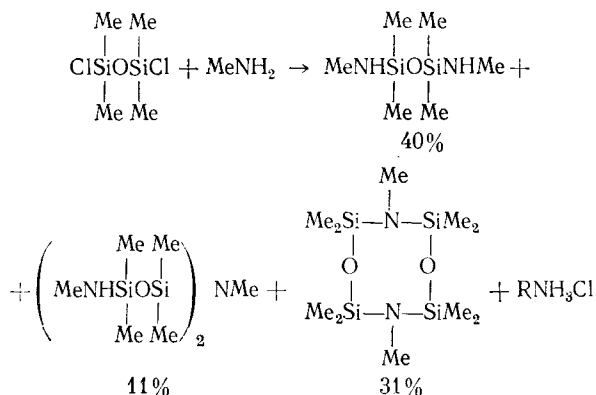


Перегруппировки этого типа относятся к трансаннулярным взаимодействиям и быстро проходят в 1,2-диметоксиметане и ТГФ; в серном эфире и гексане их скорость гораздо меньше⁵³.

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

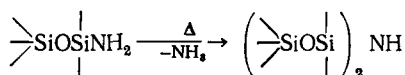
III. ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ ЛИНЕЙНОЙ, ЦИКЛОЛИНЕЙНОЙ И СПИРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

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



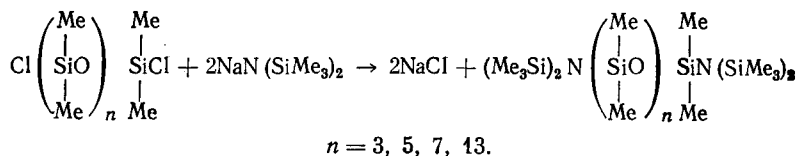
Направление подобных реакций в сторону образования гетероциклов или в сторону образования продуктов линейной структуры зависит от структуры исходных соединений и от условий эксперимента. Гомокон-

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

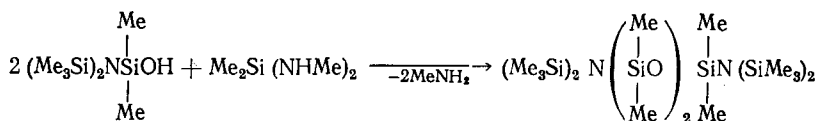


Некоторые свойства синтезированных олигомеров представлены в табл. 6.

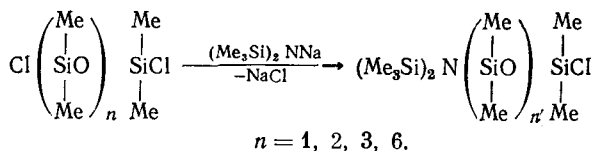
Синтез олигоорганосилоксанов линейного строения с концевыми бис(триметилсилил)аминогруппами осуществлен при взаимодействии α , ω -дихлорорганосилоксанов с бис(триметилсилил)амидом натрия ^{59, 61}:



При изучении этой реакции установлено, что замещение обоих атомов галогена на бис(триметилсилил)аминную группу гладко происходит только у галогеносилоксанов, состоящих из четырех или более силоксановых звеньев ⁵⁹. Олигомер этого гомологического ряда с тремя силоксановыми звеньями получен конденсацией бис(метиламино)диметилсилана с бис(триметилсилил)аминодиметилгидроксисиланом ⁶²:

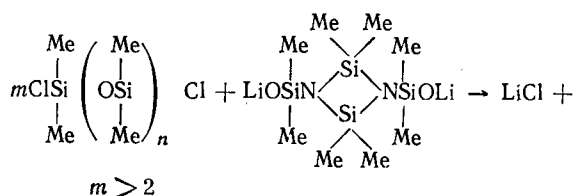


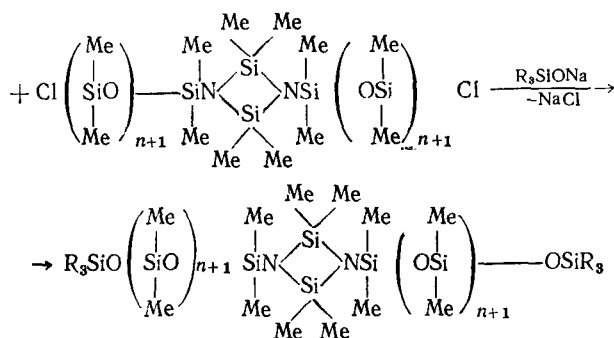
При снижении содержания бис(триметилсилил)амида натрия до 1 моля на моль дихлорорганосилоксана с выходом до 70% образуются монозамещенные соединения ^{6, 7, 59, 61} по уравнению:



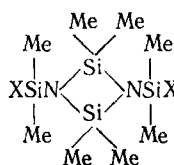
Из α -хлор- ω -бис(триметилсилил)аминодиметилсилоксанов получены различные их производные: гидроксисилильные, аминосилильные и др.

Для получения ряда олигомеров, содержащих в цепях молекул органо-дисилазановые циклы, использовалась обменная реакция моно- или дилитиевых производных дигидроксициклодисилазанов с диметилдихлорсиланом или α , ω -дихлорорганосилоксанами ⁶³⁻⁶⁵. Концевые галоген-силильные группы полученных олигомеров блокировались затем силанолями алкил(арил)силанов ⁶³:



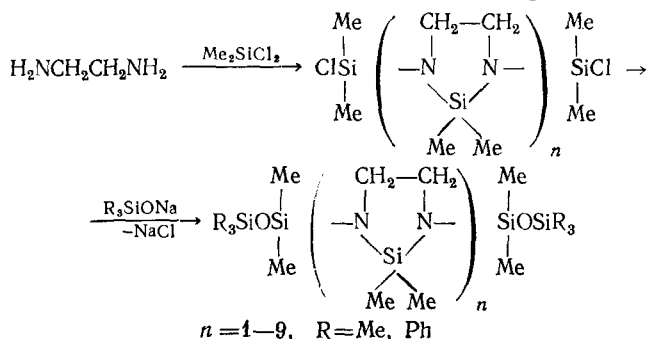


Из других методов гетерофункциональной конденсации для синтеза аналогичных продуктов применялись реакции органоциклодисилазано-вых производных формулы



где $\text{X}=\text{NR}_2$ или Cl с алкил(арил)моногидроксисиланами или их силанолятами^{66, 67}.

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



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

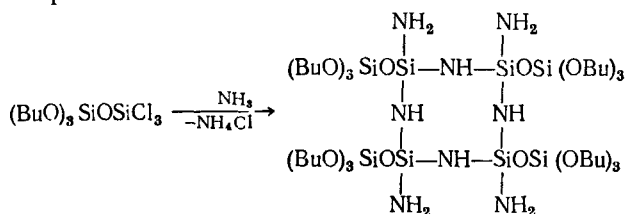


ТАБЛИЦА 6

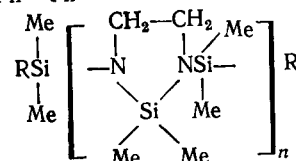
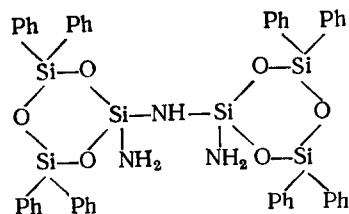
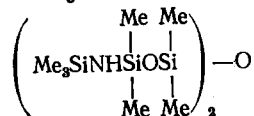
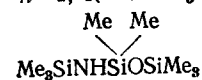
Свойства олигоорганосилоксанов

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С (<i>p</i> , мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
$\begin{array}{c} \text{Me Me Me Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{MeN (SiO)} \quad \text{SiNHMe}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	—	90—94 (0,8)	1,4280 (24°)	—	13
$\begin{array}{c} (\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si NHSi (OSiMe}_3)_2 \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N (SiMe}_2\text{O)}_n\text{SiMe}_2\text{X} \end{array}$	—	117—119 (3)	1,4119	0,9338	60
$n=1, \text{X}=\text{Cl}$	—	109,5—110,5 (10)	1,4440	0,9446 (25°)	59
$n=2, \text{X}=\text{Cl}$	—	106—107 (2,5)	1,4365	—	59
$n=3, \text{X}=\text{Cl}$	—	123—124 (2)	1,4333	0,9493	6,7,59,61
$n=6, \text{X}=\text{Cl}$	—	208—210 (2)	1,4179	0,9684	61
$n=1, \text{X}=\text{NH}_2$	—	75—76 (2)	1,4409	0,9122 (25°)	59
$n=2, \text{X}=\text{NH}_2$	—	91—92 (1,5)	1,4346	0,9123 (27°)	59
$n=3, \text{X}=\text{NH}_2$	—	98—99 (1)	1,4297	0,9237 (26°)	6,7,59
$n=2, \text{X}=\text{OH}$	—	102—104 (2)	1,4370	0,9346 (25°)	59
$n=3, \text{X}=\text{OH}$	—	103—104 (1,5)	1,4288	—	6,7,59
$n=1, \text{X}=\text{H}$	—	73 (3)	1,4340 (25°)	—	62
$n=1, \text{X}=\text{Me}$	—	71 (2)	—	—	62
$n=1, \text{X}=\text{C}_6\text{H}_{13}$	—	118 (1,5)	—	—	62
$n=2, \text{X}=\text{N (SiMe}_3)_2$	—	138 (1)	—	—	62
$n=3, \text{X}=\text{N (SiMe}_3)_2$	—	159—161 (1)	1,4453	0,9362	59,61
$n=13, \text{X}=\text{N (SiMe}_3)_2$	—	290 (2,5)	—	—	61
$n=5, \text{X}=\text{N (SiMe}_3)_2$	—	213 (2)	1,4361	0,9415	61,59
$n=7, \text{X}=\text{N (SiMe}_3)_2$	—	218 (1,5)	1,4262	0,9449	6,7,59,61
$\left[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} \begin{pmatrix} \text{Me} & \text{Me} \\ & \\ \text{SiO} & \text{Si} \\ & \\ \text{Me} & \text{Me} \end{pmatrix} \right]_n \text{NH}$					

$\begin{array}{c} n=2 \\ n=3 \\ \text{(Me}_3\text{SiO)}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{Si (OSiMe}_3\text{)}_2 \end{array}$	—	196—198 (1, 6)	1,4417	—	59
	—	196—198 (1)	1,4437	—	6,7,59
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{RSi} \left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{NSi} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Me}_2 \quad \text{Me} \end{array} \right)_n \text{R} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	103	180—183 (4)	—	—	60
$n=1, \text{R}=\text{OSiMe}_3$	—	105 (1)	1,4247	—	41,67
$n=1, \text{R}=\text{OSiMe}_2\text{Ph}$	—	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
$\left(\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \text{Me}_3\text{SiN} \begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{NSiO} \\ \quad \\ \text{Me}_2 \end{array} \end{array} \right)_n \text{X}$	—	132 (14)	1,435	—	64
$n=1, \text{X}=\text{SiMe}_2\text{Cl}$	—	125 (0,04)	1,4462	—	64
$n=2, \text{X}=\text{SiMe}_2$					
$\text{X} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_n \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{SiN} \begin{array}{c} \text{Me}_2 \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{NSi} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Me}_2 \quad \text{Me} \end{array} \end{array} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_n \text{X}$	—	82 (0,001)	1,4355	—	63
$n=1, \text{X}=\text{Cl}$	—	104 (0,005)	1,4281	—	63
$n=2, \text{X}=\text{Cl}$	—	146 (0,005)	1,4235	—	63
$n=3, \text{X}=\text{Cl}$	—	—	—	—	63,75
$n=2, \text{X}=\text{OH}$	—	—	—	—	63,75
$n=3, \text{X}=\text{OH}$	—	—	—	—	63,75

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_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
$Cl \begin{pmatrix} Me \\ \\ SiO \\ \\ Me \end{pmatrix}_m \left[\begin{array}{c} Me \\ \\ SiN \begin{array}{c} Me_2 \\ \\ Si \\ \\ Me_2 \end{array} N \begin{pmatrix} Me \\ \\ SiO \\ \\ Me \end{pmatrix}_{m+1} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} Me_2 \\ \\ SiN \begin{array}{c} Me_2 \\ \\ Si \\ \\ Me_2 \end{array} NSi \begin{pmatrix} Me \\ \\ OSi \\ \\ Me \end{pmatrix}_m \end{array} Cl$					
$m=0, n=2$	—	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
$Me_3Si \begin{pmatrix} Me_2 & Me & Me \\ & & \\ N & Si & NSiOSi \\ & & \\ Me_2 & Me & Me \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} Me_2 \\ \\ Si \\ \\ Me_2 \end{pmatrix} NSiMe_3$					
$n=1$	15—16	125 (0,04)	1,4462	—	63
$n=2$	25—27	193—195 (0,005)	1,4485	—	63,65
$\begin{array}{c} NH_2 \quad NH_2 \\ \quad \\ (BuO)_3SiOSi-NH-SiOSi(OBu)_3 \\ \quad \\ NH \quad NH \\ \quad \\ (BuO)_3SiOSi-NH-SiOSi(OBu)_3 \\ \quad \\ NH_2 \quad NH_2 \end{array}$	—	220—222 (0,5)	1,4250	—	70


 $n=1, R=\text{OSiMe}_3$
 $n=2, R=\text{OSiMe}_3$
 $n=3, R=\text{OSiMe}_3$
 $n=4, R=\text{OSiMe}_3$
 $n=5, R=\text{OSiMe}_3$
 $n=1, R=\text{OSiMePh}_2$
 $n=2, R=\text{OSiMePh}_2$
 $n=1, R=\text{OSiPh}_3$
128—130
(с разлож.)

132—133

—

—

80 (0,03)
153 (0,02)
205—206 (0,02)
255 (0,01)
280—300 (0,02)
226 (0,02)
275 (0,02)

56—57 (8)

126—127 (0,5)

1,4295
1,4505
1,4622
1,4697
—
1,5420
1,5325

1,4085

58

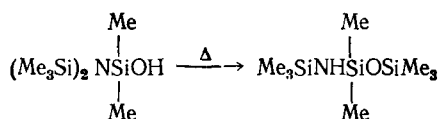
69
68,69
68,69
68,69
68,69
68,69
68,69

71

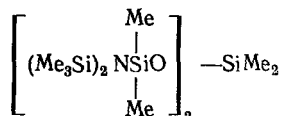
73

Помимо рассмотренных методов конденсационного типа, приводящих к получению олигоорганосилоксанов, описан способ, основанный на расщеплении силоксановых связей в органоциклоксилансах фениллитием или амидом натрия с последующей обработкой литий- или натрийсианолятов 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 аминосилильной группировок, ни гомоконденсации гидроксильных групп:

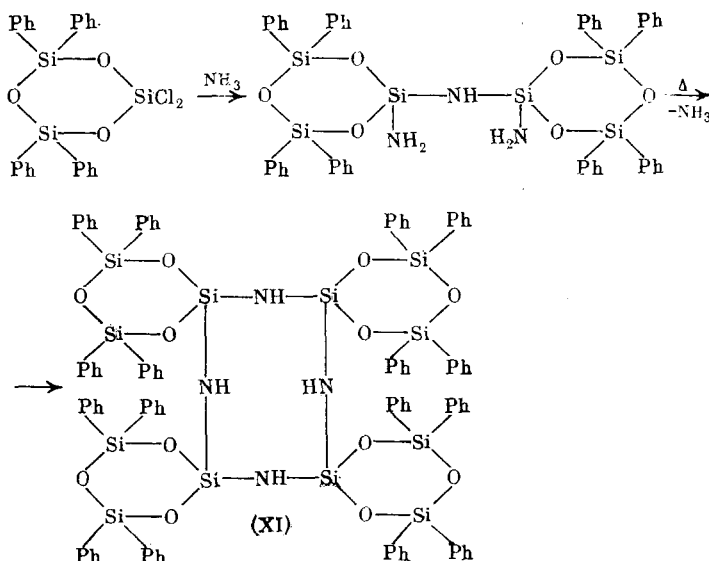


Вместе с тем взаимодействие того же *бис*(триметилсилил)аминодиметилгидроксисилана с *бис*(метиламино)диметилсианом⁶² дало с выходом 57% ожидаемый линейный силоксан:



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}:



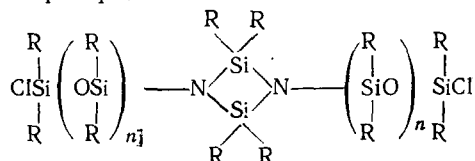
Как следует из данных табл. 6, большинство описанных олигоорганосилоксанов представляют собой жидкости, перегоняющиеся в ва-

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 олигоорганосилоксанов 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 $(\text{Me}_3\text{Si})_2 \cdot \text{N}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R}_2)\text{Cl}$ в присутствии акцепторов хлористого водорода позволил выделить соответствующие гидроксипроизводные^{6, 7, 59}.

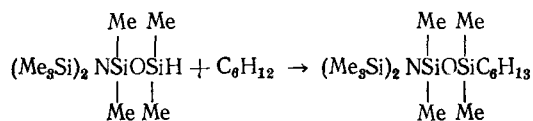
Аммонолиз α -хлор- ω -бис(триметилсилил)аминных олигомеров привел к образованию аминосилилпроизводных формулы $(\text{Me}_3\text{Si})_2 \cdot \text{N}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R}_2)\text{NH}_2$. Для олигомеров этого ряда удается избирательно проводить гидролиз лишь по одной из связей $\text{Si}-\text{N}$ ⁷³.

Гидролиз олигомеров ряда



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

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



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

В спектрах ПМР изученных циклолинейных органосилоксанов (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 дисиланового кольца, характеризуется $\tau=9,70-9,76$ м. д.⁶³. Аналогичный сдвиг пика, соответствующего Me_2Si -группе в циклосиладиазептановом фрагменте составлял $\tau=9,86$ м. д.⁶⁹. Ощутимого влияния экзоциклических силоксановых или других группировок на положение этого сигнала не наблюдалось.

IV. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАЗАНЫ

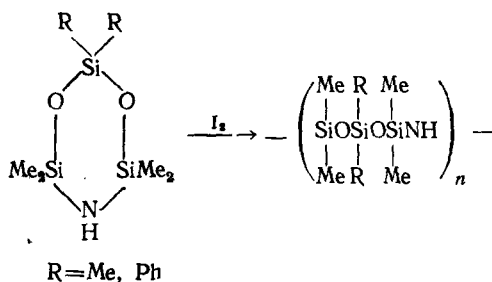
Синтезированы полиорганосилоксазаны с различной структурой молекул: 1) с линейными макроцепями, в которых распределение силоксановых и силазановых связей нерегулярно, а также моноцепные полимеры с циклическими фрагментами; 2) с разветвленной и пространственной структурой макромолекул; 3) с лестничной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

Полимеры, содержащие органосилоксановые фрагменты в цепях макромолекул, получают следующими способами: каталитической полимеризацией циклических соединений; конденсацией α , ω -диамино- или полиаминоорганосилоксанов или циклоорганосилоксанов, содержащих функциональные группы у атомов кремния; реакцией гидридного перемещения.

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

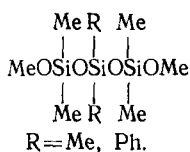
ных и поликонденсационных процессов по связям >S-N-Si< и >Si-C< . Последующему нагреванию реакционной смеси соответствовало падение вязкости продуктов, что связано, очевидно, с процессами дробления олигомерных цепей. В отличие от описанных выше процессов использование едкого калия как катализатора в комплексе с сольватирующими добавками, такими как диметилсульфоксид, обусловило возможность осуществления синтеза полимеров с высокой молекулярной массой⁷⁶.

В числе других катализаторов для полимеризации органоциклосилоксанов оказались эффективными также гидроокись тетраметиламмония, иод^{76, 77, 79} и хлористый аммоний¹⁰. Изучение механизма полимеризации циклосилоксанов 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-диметоксигексаоргано-трисилоксана формулы:

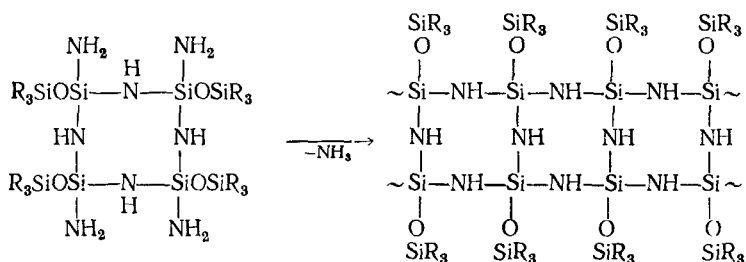


При хроматографическом анализе аналогичных продуктов полного метанолиза силазановых связей в полимере, полученном из гексаметилциклотрисилдиоксана в присутствии гидроокиси тетраметиламмония как катализатора, зафиксировано кроме того образование диметоксидиметилсилана, 1,3-диметокситетраметилдисилоксана 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.

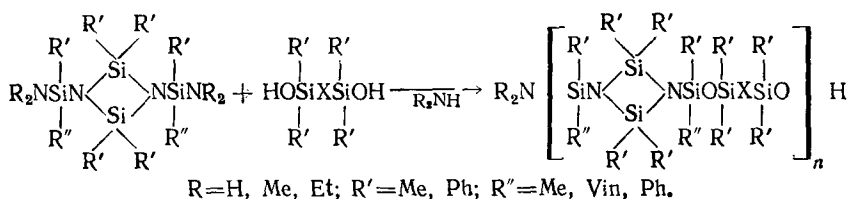
В отдельных работах отмечалось, что среди шестичленных цикло-органосилоксанов циклы с метилфенильным обрамлением у атомов кремния характеризуются наименьшей активностью к полимеризации в присутствии иода как катализатора⁷⁷.

Высокомолекулярные эластомеры с различным содержанием силазановых групп получены также совместной полимеризацией двух восьмичленных циклов — октаметилциклотетрасилоксана и октаметилциклотетрасилтриоксана 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 экзоциклических группах и по первичной аминогруппе у каждого атома кремния в цикле, значительно выше. В ходе дистилляционной очистки они выделяют аммиак и образуют полимерный органосилоксан, которому авторы приписывают лестничную структуру⁷⁰:

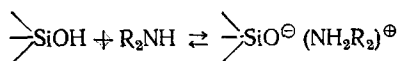


Несколько большее количество публикаций посвящено разработке синтеза циклолинейных органосилоксанов методом гетерофункциональной конденсации. Чаще других использовали реакцию циклодिसилазановых соединений, содержащих аminosилильные группы, с α , ω -дигидроксисилильными производными:



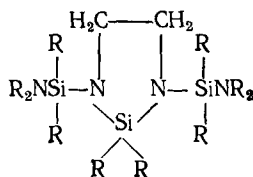
В качестве циклического компонента применялись соединения с диметильным^{47, 82-86} или дифенильным^{47, 84, 86, 87} обрамлением у атомов кремния, входящих в дисилазановое кольцо, и amino-, диметиламино- или диэтиламиносилильными группировками. Использованные α , ω -дигидроксисилильные реагенты относились к ряду диметил- или дифенилсилоксановых олигомеров с различной длиной цепи^{82, 84, 85}, или к 1,4-бис(гидроксидиорганосилил)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 полиорганосилоксанов 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:



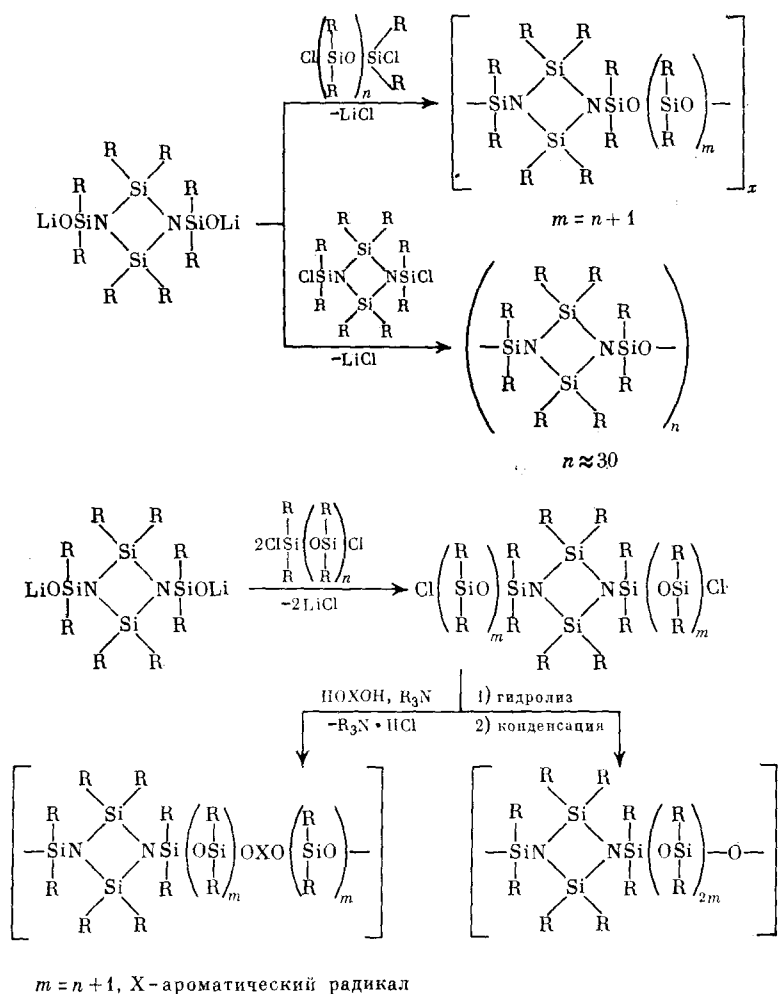
С увеличением основности амина вероятность возникновения нуклеофильных частиц должна возрасти, ускоряя процесс гелеобразования макромолекул. В изученных реакциях действительно отмечалось соответствующее увеличение скорости образования нерастворимых полимеров: $v_{\text{R=H}} < v_{\text{R=Me}} < v_{\text{R=Et}}$.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

Таким же способом осуществлен синтез полимеров из карбосилазановых гетероциклов общей формулы

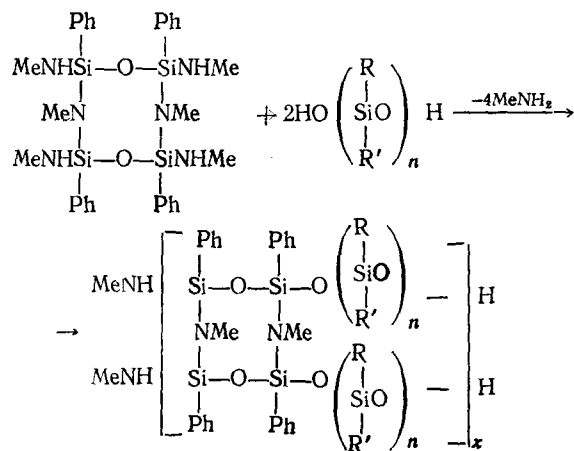


и диорганодигидроксисиланов⁸⁸, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана или 1,4-бис(дифенилгидроксисил)бензола⁸⁹.

Помимо гетероконденсации амосилильно-гидроксисилильного типа для синтеза полимеров циклолинейной структуры использовали обменные реакции циклических литийсиланолатов с дихлорсилциклодисилазанами или α , ω -дихлорорганосилоксанами^{47, 85}:

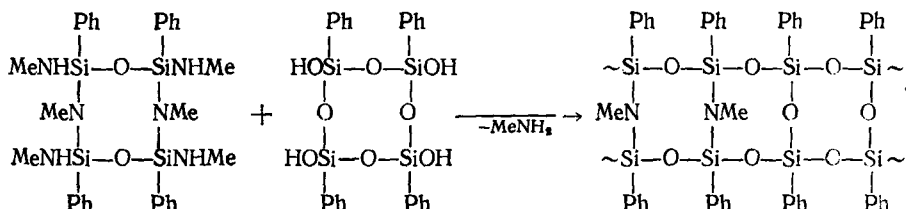


Использование в качестве исходных соединений циклоорганосилоксанов с более высокой функциональностью ($f=4$) позволило осуществить синтез полимеров с разветвленной структурой макромолекул, а также полимеров, содержащих лестничные силоксановые фрагменты⁵¹:



Гидроксилсодержащими мономерами и олигомерами в этих реакциях были: дифенилдигидроксисилан, 1,3-дигидрокситетрафенилди-силоксан, 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилди-силоксан, 1,3-дигидрокситетраметилди-силоксан, 1,9-дигидроксидекаметилпентасилоксан и α , ω -дигидрокси-диметил(метилфенил)силоксаны, в которых среднестатистическое число силоксановых звеньев в молекулах было около 100. Природа α , ω -дигидрокси-силоксанового 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-дигидрокситетрафенилди-силоксана, обуславливали развитие поликонденсации без образования нерастворимых полимеров с пространственной структурой. Введение в конденсацию с циклическим 1,3,5,7-тетра(метиламино)-1,3,5,7-тетрафенилсил-2,6-диокса-4,8-ди(метилазаном) дигидроксирганосилоксанов 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.

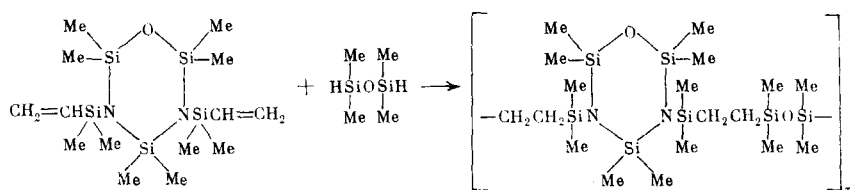
Полифенилсилоксанозавый полимер с высоким содержанием лестничных фрагментов в макромолекулярных цепях образуется при поликонденсации двух тетрафункциональных циклических соединений⁵¹. Реакция идет согласно уравнению



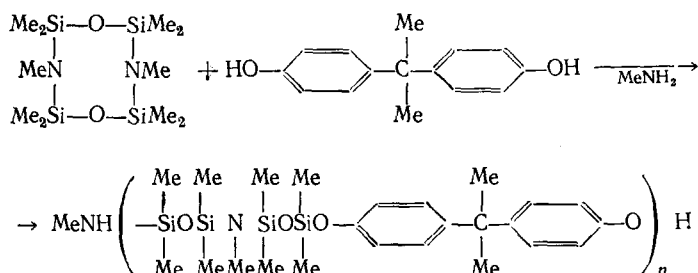
и достигает практически полной конверсии. Полученный полимер, несмотря на высокую функциональность исходных мономеров, представлял хорошо растворимый в ароматических растворителях порошок. Молекулярный вес полимера, по данным метода светорассеяния, составлял 100—200 тысяч.

Полифенилированные карбосилоксанозавые полимеры предложено получать подобным методом при использовании различных органоцикло-силоксанов с функциональными аминогруппами и 4,4-дигидрокси-дифенилпропана⁵⁰.

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



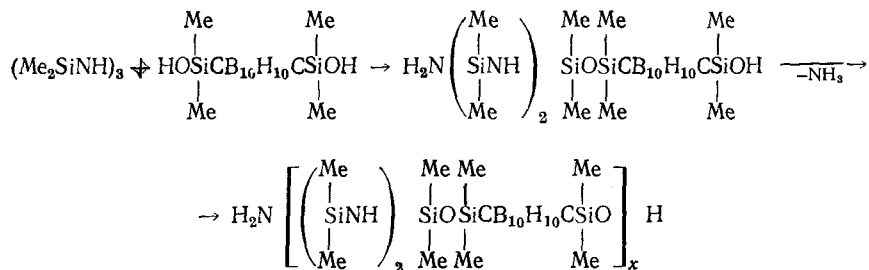
Синтез высокомолекулярных органосилоксанов, основанный на расщеплении фенольным гидроксидом части силановых связей в восьмичленном циклоорганосилоксане, описан в работе ¹³:



Полученный эластомерный поликарбосилоксан имел характеристическую вязкость 2,7.

Подобным образом осуществлен синтез полимерных карбосилоксанов, для которого в качестве гидроксилсодержащих соединений были взяты конденсированные ароматические диолы, производные дифенилдинитросульфона, 1,3,5,7-тетрагидрокситетрафенилтетрациклоксан, а наряду с циклоорганосилоксанами применялись полициклические силаны ⁹². Приведенная вязкость полимеров отмеченного ряда (0,5%-ные растворы в толуоле) лежала в интервале 0,1—0,95.

Такой же принцип частичного использования силановых связей в гетероциклах для построения полимерных цепей лег в основу метода приготовления карборанорганосилоксановых полимеров ^{108, 109}. Были изучены реакции 1,7-бис(гидроксидиметилсилил)карборана с различными гетероциклами: 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 гидроксидиметилсилилкарборана, может быть представлена на примере взаимодействия с циклотрисилазаном:



На скорость раскрытия гетероциклов под воздействием гидроксиргано-силлилкарборана существенное влияние оказывает напряженность цикла и содержание силазановых связей в нем; с увеличением размера цикло-органосилоксана и уменьшением числа силазановых связей на молекулу реакционная способность его понижалась. Удельная вязкость синтезированных полимеров (1%-ные растворы в бензоле) 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 полиорганосилоксанов. 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 полиорганосилоксанов циклоразветвленного, лестничного и пространственного строения был использован рентгенографический метод, позволяющий по величине межплоскостного расстояния d_1 судить о степени жесткости полимерной цепи⁸¹. Наибольшая величина межплоскостного расстояния $d_1 = 12,0 \text{ \AA}$ характерна для молекулярной цепи, построенной только из циклических тетрасилоксановых и силоксановых единиц (см. уравнение реакции и формулу полимера на стр. 2096). При замене силоксанового цикла в этой реакции на линейные α , ω -дигидроксиргано-силоксаны 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 группиров-

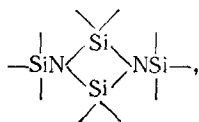
ки >Si-NH-Si< по отношению к главным цепям силоксазановых молекул и значительно меньшее ее воздействие на скорость деструкции органических групп, обрамляющих главные цепи. Установлено, что зве-

но >Si-NH-Si< , 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 >Si-NR-Si< , где R — алкил или арил, или

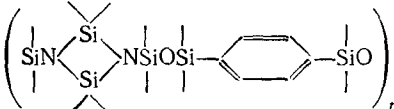
$\text{>Si-N}(\text{SiR}_3)\text{-Si<}$ где R — алкил, наименее стойким не только к гидролитическому расщеплению, но и в процессе термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов. Присутствие органосилазановых групп со вторичным азотом является, по-видимому, одной из причин относительно низкой термической стойкости на воздухе ряда поликарбосилоксанов⁹².

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°С⁸².

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

общей формулы  и полимеры

с преимущественно лестничным строением макромолекул (см. стр. 2096)⁸¹. Начало термической деструкции для первого полимера (N₂, $v=2,8$ град/мин) и термоокислительной деструкции для второго (воздух, $v=2,7$ град/мин) отмечено в районе 500°С.

V. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОСИЛОКСАЗАНОВ

Полиорганосилоксаны были испытаны в виде защитных покрытий в электронной промышленности⁸⁴ и на солнечных энергетических установках⁹⁵. Стабильность оптических свойств органосилоксановых 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 органосилоксановые 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 силановых групп в полимерном связующем. Некоторые особенности формирования пленок, образующихся за счет замены части силановых 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 отечественных⁹⁸⁻¹⁰⁰ и зарубежных^{87, 89, 101-103} патентных источниках наряду с отдельными характеристиками покрытий указывались области их применения: электротехника, электроника, бумажное, текстильное и кожевенное производства, защита стеклянных и силикатных поверхностей и др.

Органосилоксановые эластомеры представлены в литературе в меньшей степени. Сополимерные эластомеры, содержащие звенья >Si-NH-Si< , 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 трисилиламинные должна значительно улучшить влаго- и водостойкость подобных материалов. По данным работы¹⁰⁴, органосилоксановые наполненные эластомеры, в состав макромолекул которых входили также карборановые группировки и трифторпропилсилильные группы, отличались высокой работоспособностью в интервале температур 300—350°С. Методы получения эластомерных силоксановых материалов и способы их вулканизации приводятся в патентах^{5, 83, 86}.

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

В периодической печати и патентных источниках неоднократно отмечалась целесообразность использования органосилоксановых соединений, в первую очередь органоциклосилоксанов, для получения полимерных органосилоксанов. В большинстве случаев синтез осуществляли за счет гетероконденсации силазановых группировок с двухатомными фенольными производными¹¹⁰⁻¹¹⁴.

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. Талинов, 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. Communs, 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. Гашикова, Там же, 1968, 661.
21. I. Haiduc, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 18, P5 (1969).
22. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Ю. Гелеи, Н. П. Гашикова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2546.
23. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Е. С. Соболев, Изв. АН СССР, неорг. мат., 1965, 1849.
24. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Chem. Communs, 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. Letters, 6, 155 (1970).
28. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, М. Якубова, А. Ю. Рабкина, ДАН СССР, 200, 333 (1971).
29. O. Schütz-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. Geymauer, 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. Бокый, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Жданова, Ж. структ. химии, 15, 850 (1974).
40. I. Haiduc, H. Mantsch, 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. Бочкарев, А. А. Бернадский, Ю. М. Варезкин, 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. Communs, 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, P137011 (1973).
53. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Chem. Communs, 1968, 1191.
54. R. Bush, N. Lloid, C. Pearce, Resumes Commun. XI Symp. Intern. Chimie Composés Organique 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, P124643 (1969).

65. W. Fink, Пат. ФРГ 1813171 (1969); С. А., 71, P102005 (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. Kijama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2570 (1969).
71. U. Wannagat, H. Niederprum, 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, P20587 (1971).
74. R. Bush, C. Pearce, J. Chem. Soc., A, 1969, 808.
75. W. Fink, Пат. ФРГ 1813553 (1969); С. А., 71, P124642 (1969).
76. I. Murray, Polymer Preprints Amer. Chem. Soc., 6, 163 (1965).
77. I. Murray, Пат. США 3271361 (1966); С. А., 66, P29377 (1967).
78. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. Г. Бородоченкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2004.
79. R. Baney, 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, P79104 (1974).
84. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 51, 954 (1968).
85. W. Fink, Пат. ФРГ 1955906 (1971); С. А., 75, P64633 (1971).
86. L. Breed, R. Elliot, H. Rosenberg, Пат. США 3702317 (1972); РЖХим., 1973, 17С368.
87. Франц. пат. 1501551 (1967); С. А., 69, P97362 (1968).
88. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 50 (4), 1145 (1967).
89. W. Fink, Пат. США 3422060 (1969); С. А., 70, P68927 (1969).
90. R. Bush, R. Thomas, Пат. США 3677977 (1972); С. А., 78, P4762 (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. Ногайдели, 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. Количина, 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. Благоевская, 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. Шапатын, 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. Lacey, 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. акц. заявок ФРГ, 1965, № 47 (25.11).
107. Л. Н. Смирнов, В. М. Харитонов, А. Н. Башкомяк, 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. С. Pearce, N. Lloid, Пат. США 3518290 (1970); С. А., 73, P67339 (1970).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
