

УДК 547.245

ГИДРИДНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОРГАНОГИДРОСИЛОКСАНОВ К СОЕДИНЕНИЯМ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ УГЛЕРОД — УГЛЕРОД

К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили

Рассмотрены реакции, ведущие к образованию Si—C-связи,— гидросилилирование непредельных органических соединений органогидросилоксанами и гидридное присоединение органогидросилоксанов к кремнийорганическим соединениям, содержащим кратные углерод-углеродные связи. Обсуждены факторы, влияющие на протекания реакции и на свойства продуктов присоединения.

Библиография — 153 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1233
II. Гидридное присоединение органогидросилоксанов к соединениям с кратной связью углерод — углерод	1233
III. Гидридное полиприсоединение дигидроорганосилоксанов к ди- и полифункциональным непредельным соединениям	1241
IV. Основные факторы, влияющие на протекание реакции гидридного присоединения	1245

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции гидридного присоединения широко распространены в органической и элементоорганической химии. С применением этих реакций синтезировано большое количество различных кремнийорганических соединений. Присоединение водородсодержащих кремнийорганических соединений к соединениям с кратной связью углерод — углерод, так называемая реакция гидридного присоединения или гидросилилирования, является одним из методов образования Si—C-связи¹⁻³.

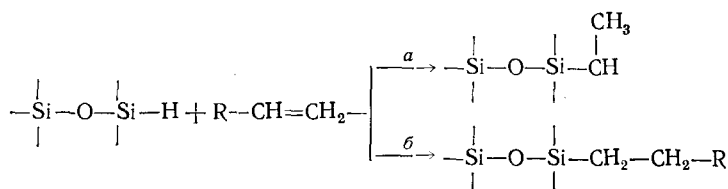
В последнее время реакция гидридного присоединения используется не только для синтеза кремнийорганических мономеров и олигомеров, но и для превращения линейных и разветвленных элементоорганических полимеров в полимеры сетчатого строения. Большое значение приобрела реакция гидридного присоединения и для синтеза поликарбортаносилоксанов.

Поскольку в монографии² рассмотрены работы по гидридному присоединению органогидросилоксанов к различным органическим и кремнийорганическим непредельным соединениям, опубликованные до 1964 г., в данном обзоре обсуждены работы, появившиеся в печати с 1964 по 1976 гг.

II. ГИДРИДНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОРГАНОГИДРОСИЛОКСАНОВ К СОЕДИНЕНИЯМ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ УГЛЕРОД — УГЛЕРОД

Присоединение органогидросилоксанов, так же как и других водородсодержащих кремнийорганических соединений, к непредельным соединениям может проходить с образованием продуктов α - и β -присоединения.

Следовательно, эта реакция может протекать как по правилу Марковникова (путь *a*), так и вопреки этому правилу, т. е. по правилу Фармера (путь *б*):



В работе⁴ исследовано гидросилилирование 1-, 2- и 3-гексенов 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном. В результате этой реакции 1-гексен дает исключительно 1-гексил-аддукт, а 2- и 3-гексены приводят к смеси изомеров. Одновременно наблюдается изомеризация гексенов. Реакцию гидросилилирования проводили при 100° в течение нескольких дней; получающиеся продукты присоединения превращали в $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_{13}$. Распределение изомеров в конечных продуктах иллюстрирует таблица.

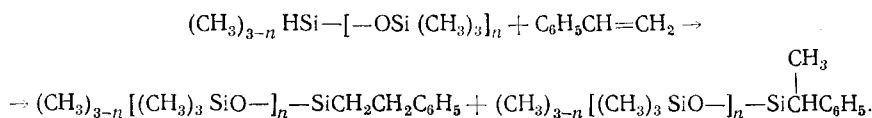
Содержание изомеров $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_{13}$ в зависимости от структуры исходного олефина

Исходный олефин	Содержание изомеров $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_{13}$, %		
	1-гексил	2-гексил	3-гексил
Гексен-3	76	10	14
Гексен-2	88	7	5
Гексен-1	99	следы	0

Реакция гидридного присоединения пентаметилдисилоксана к 1-гексену в присутствии различных катализаторов (переходных металлов

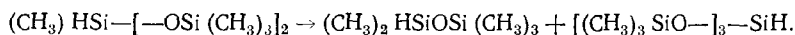
VIII группы) изучена в работе⁵. Показано, что эта реакция эффективно ускоряется комплексными соединениями родия и платины; комплексные соединения палладия и никеля данную реакцию не катализируют.

При гидросилилировании стирола метилгидросилоксанами общей формулы $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HSi—[—OSi(CH}_3)_3]_n$, где $n=0-3$, в присутствии платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) образуются продукты как α -, так и β -присоединения⁶:



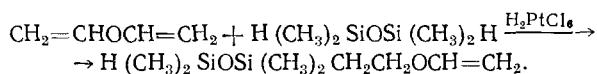
При этом доля продуктов β -присоединения меняется от 80 до 100% в зависимости от строения метилгидросилоксанов. Склонность метилгидросилоксанов к образованию β -аддукта в зависимости от количества триметилсилокси групп (n) убывает в ряду: $0 > 3 > 2 > 1$.

Найдено⁷, что в присутствии катализатора Спайера наряду с основной реакцией гидросилилирования гексена-2-бис-(триметилсилокси)метилсиланом имеет место диспропорционирование силана, т. е. обмен метильных и триметилсилокси-групп по схеме:



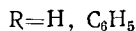
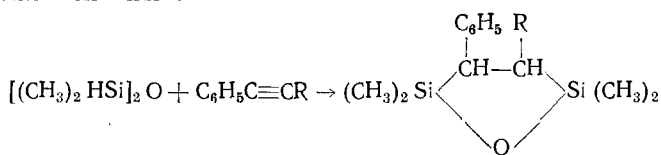
В результате проведения указанной выше реакции гидросилилирования при 138° в течение 10 часов с последующей ректификацией продуктов реакции получена смесь продуктов, состоящая из 56,6% $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\cdot\text{Si(CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ —56,6%, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiH}$ —14,5% и из $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\cdot\text{Si(CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ —12,5%. Кроме того, было выделено также 6,4% $\{[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiCH}_3\}_2\text{O}$ (продукт окисления исходного силана).

Гидросилилирование 3-оксапентадиена 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном приводит к 1,1,3,3-тетраметил-1-(3-винилоксиэтил) — дисилоксану с выходом до 15%⁸:



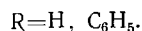
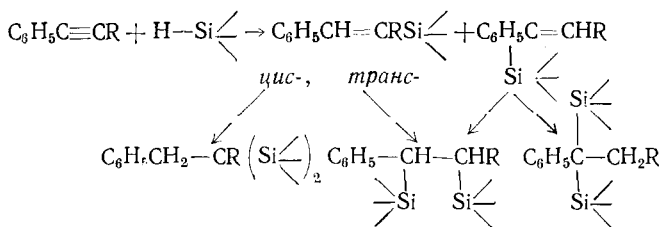
Низкий выход аддукта и большое количество неперегоняющегося кубового остатка, по мнению авторов⁸, делает 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан малоперспективным для использования его в качестве гидросилилирующего агента.

Гидросилилированием фенилацетилена и *n*-диэтилнлбензола 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии платинохлористоводородной кислоты получены фенилзамещенные 2,2,5,5-тетраметилцикло-1-окса-2,5-дисилапентаны⁹:



Аналогично протекает гидросилилирование фенилзамещенных ацетилена 1,3-диметил-1,3-диэтилдисилоксаном.

Найдено¹⁰, что некоторые органосилоксициклоалканы способны самопроизвольно полимеризоваться. В последнее время появились сообщения^{11, 12} о реакции полиприсоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана к фенилацетилену и к *n*-диэтилнлбензолу в присутствии H_2PtCl_6 в ТГФ. Показано, что этот процесс состоит из последовательно-параллельных реакций и сопровождается появлением центров ветвления:



Найдено¹¹, что скорость этой реакции определяется уравнением $v = K [\text{Si}-\text{H}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CR}] \cdot [\text{Кат.}]^{0.5}$, а кажущаяся энергия активации составляет 11—18 ккал/моль. Добавка пиридина в количествах, соизмеренных с количеством катализатора, вызывает ингибирование этой реакции, что по мнению авторов¹¹ обусловлено образованием неактивных платино-пиридиновых комплексов.

Изучены¹³ реакции гидросилилирования стирола, α -метилстирола, метилметакрилата и цианистого аллила диметил(метилгидро)цикло-1-оксанами в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Как следует из данных ПМР, продукт присоединения тетраметилциклотетра-1-оксана к α -метилстиролу имеет строение $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2)\text{SiO}]_4$.



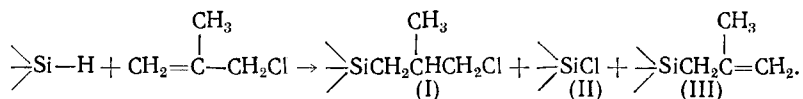
т. е. реакция протекает по правилу Фармера.

Осуществлено ¹⁴ гидросилилирование нонена-1, α -метилстирола, метилметакрилата и аллиламина гептаметилциклотетрасилоксаном, а также метилметакрилата тетраметилциклотетрасилоксаном (катализатор — платинохлористоводородная кислота). На основе анализа продуктов реакции с помощью ИК- и ПМР-спектров установлено, что независимо от природы непредельного соединения присоединение идет по правилу Фармера без размыкания исходного циклотетрасилоксанового фрагмента.

В работе ¹⁵ приведены данные по гидросилилированию цианистого аллила, стирола, α -метилстирола и метилового эфира акриловой кислоты тетраметил- и тетраэтилциклотетрасилоксанами в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Продукты присоединения изучены с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии; в отличие от данных ^{13, 14}, обнаружено, что во всех случаях продукты присоединения представляют собой смесь близколежащих α - и β -аддуктов.

В работе ¹⁶ рассмотрено гидросилилирование пентаметилдисилоксаном и *бис*-(триметилсилокси)метилсиланом в присутствии H_2PtCl_6 различных непредельных соединений: гептена-1, циклогексена, стирола, индена, бромистого аллила, акрилонитрила, дицианэтилена, 2-винилпиридина, гептина-1, изопропилацетилен, 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, изопрена, 1,4-дихлорбутина-2, циклопентадиена и метилвинилдихлорсилана. Отмечено, что присоединение указанных метилгидросилоксанов к акрилонитрилу и дицианэтилену не протекает. В качестве катализаторов присоединения, помимо H_2PtCl_6 , были опробованы также амины и их производные или Pd/C. Присоединение не идет и в этих случаях, что объясняется стерическими затруднениями. При присоединении метилгидросилоксанов к циклопентадиену наблюдалась димеризация последнего. Бромистый аллил не присоединяется к пентаметилдисилоксану, а в результате взаимодействия этих соединений образуется пентаметилбромдисилоксан.

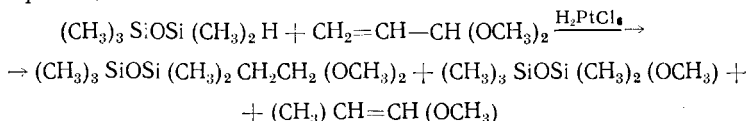
Протекание побочных реакций наблюдалось ¹⁷ при присоединении метилгидросилоксанов общей формулы $(CH_3)_{3-n}HSi[OSi(CH_3)_3]_n$ к хлористому β -метилаллилу в присутствии платинохлористоводородной кислоты:



В зависимости от структуры исходного метилгидросилоксана образуется различное количество продуктов реакции. Так, пентаметилдисилоксан образует лишь продукт присоединения (I) с выходом 97%. *бис*-(Триметилсилокси)метилсилан образует продукты: (I) — 34%, (II) — 18% и (III) — 9%. *трис*-(Триметилсилокси)силан образует продукты: (I) — 14%, (II) — 42% и (III) — 23%. В соответствии с представлениями ¹⁸ о механизме реакции гидросилилирования в присутствии H_2PtCl_6 с увеличением количества электроотрицательных триметилсилокси-групп в молекуле метилгидросилоксана должна увеличиваться стабильность промежуточного комплексного соединения с катализатором; это должно приводить к росту реакционной способности метилгидросилоксанов. Однако роль стерических факторов для данной реакции также важна, так что реакционная способность метилгидросилоксанов определяется обоими факторами. Авторы предполагают, что метилхлорсиланы типа (II) образуются в результате дестабилизирующего действия метилгидросилоксанов на π -аллильный комплекс. Силилметилаллильные производ-

водные (III) образуются вероятно из промежуточного комплексного соединения олефина, метилгидросилоксана и платины.

Установлено¹⁹, что при взаимодействии метилгидросилоксанов с непредельными соединениями наряду с гидросилилированием протекают побочные реакции:



Аналогично протекает реакция присоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. В обоих случаях образуются β -аддукты.

Исследовано присоединение линейных органогидросилоксанов к аллиламину²⁰. В присутствии H_2PtCl_6 или комплекса платины с винилпиридиновым лигандом $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}=\text{CH}_2)\text{Cl}]_2\text{Pt}$ аллиламин с пентаметилдисилоксаном и 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксаном дает при 150° продукты присоединения, содержащие аминогруппу в γ -положении органического радикала по отношению к атому кремния.

Гидросилилирование аллиламина α,ω -бис-(гидрометилсилокси)метилфенилсилоксаном приводит к α,ω -бис-(γ -аминопропилдиметилсилокси)метилфенилсилоксанам²¹. Последние при поликонденсации с дикарбоновыми кислотами диметилсилоксанового ряда дают эластичные, растворимые в органических растворителях кремнийорганические полиамиды.

Реакцией алкилдиаллиламинов $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном получены продукты моноприсоединения²². Кинетическими исследованиями²² показано, что в реакции гидросилилирования этилдиаллиламина 1,1,3,3-тетраметилдисилазан менее реакционноспособен, чем 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

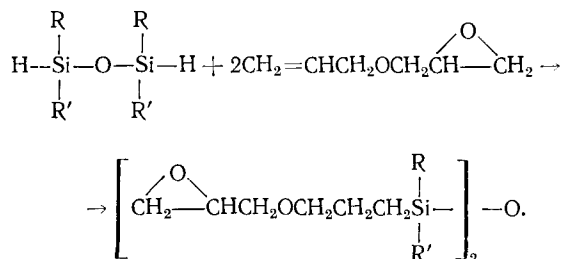
Следует отметить, что пентаметилдисилоксан и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан образуют с 2-винилпиридином только продукты α -присоединения, в то время как гептаметил-, гексаметил-, пентаметил- и тетраметилциклотетрасилоксаны дают при этом смесь продуктов α - и β -присоединения²³.

Удобным методом синтеза нитроарил(алкил)силоксанов является гидросилилирование *m*-нитростирола органогидросилоксанами²⁴. Реакцией 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и гептаметилциклотетрасилоксана с *o*-, *m*- и *p*-аминостиролами в присутствии катализатора Спайера получены соответствующие аминокрил(алкил)силоксаны²⁵. На основе ПМР-спектров и ГЖХ-анализа установлено, что водород у атома кремния в метилгидросилоксанах присоединяется как к α -, так и к β -углеродному атому $\text{C}=\text{C}$ -связи аминокрилолов. Осуществлена реакция присоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана к тиенилметилфенилвинилсилану в присутствии катализатора Спайера²⁶. В результате образуются продукты моно- и диприсоединения, которые являются β -аддуктами.

Соответствующие кремнийорганические производные получены присоединением бис-(триметилсилокси)метилсилана к *N*-пропаргилпиперидину, пергидроазепину и морфолину в присутствии H_2PtCl_6 ²⁷. Гидросилилированием винилацетата и хлористого аллила 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксаном в присутствии H_2PtCl_6 синтезированы моно- и дизамещенные ацетил- и γ -хлорпропилпроизводные дисилоксана соответственно²⁸.

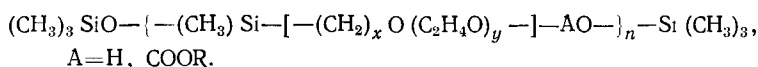
Реакцией дигидрометилсилоксанариленов с эпоксидными соединениями, содержащими непредельную связь, получены кремнийорганические

эпоксипроизводные с выходами до 80%. Реакцию осуществляли при 60—70° в присутствии платинохлористоводородной кислоты²⁹. Кремний-органические эпоксидные соединения с различными заместителями у атома кремния получены также присоединением 1,1,3,3-тетраорганодисилоксанов в присутствии катализатора Pt/C к непредельным эпоксидам³⁰:



Полученные продукты диприсоединения рекомендуется³⁰ применять в качестве модифицирующей добавки к эпоксидным смолам, а также к фенольным, алкидным и полиэфирным смолам для увеличения термостойкости. При добавлении к кремнийорганическим смолам продукты диприсоединения улучшают адгезию смол и их механические свойства³⁰.

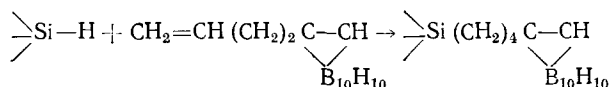
Присоединением метилгидросилоканов к полиэфирам, содержащим непредельную группу, в присутствии H_2PtCl_6 получены соединения типа



Продукты рекомендуются в качестве добавок к пенополиуретанам³¹. Аналогичные по строению продукты, рекомендуемые в качестве стабилизаторов пены при производстве гибких полиэфирполиуретанов, описаны также в патентах^{32, 33}.

Гидросилилированием акриловой^{34, 35} и метакриловой³⁶ кислот α, ω -дигидрометил (метилфенил) силоксанами в присутствии катализатора Спайера получены соответствующие α, ω -дикарбоновые кислоты органо-силоксанов. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в результате этих реакций образуются продукты β -присоединения.

Присоединением 1,3-дихлортриметилдисилоксана и гептаметилциклотетрасилоксана к ненасыщенным карборановым соединениям получены карборановые производные кремния³⁷:



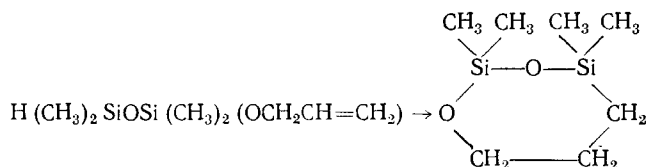
Изопропенилкарборан присоединяется также к линейным полиалкилгидросилоксанам с образованием поликарборансилоксанов линейного строения³⁸.

Полиорганосилоксаны, содержащие группы >Si-H , реагируют с различными органическими соединениями по типу гидросилилирования³⁹. На примере винильных соединений стирола и дивинилбензола показано, что присоединение полиорганогидросилоксов идет по правилу Фармера.

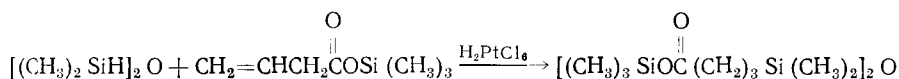
Гидридным присоединением полиорганогидросилоксанов к аллилацетату в присутствии платиновых катализаторов получены жидкости, при-

годные для использования их в гидравлических тормозных системах автомобилей⁴⁰. Имеются сообщения² о реакциях гидридного присоединения органогидросилоксанов к различным кремнийорганическим соединениям, содержащим непредельные органические радикалы, а также о присоединении водородсодержащих кремнийорганических соединений к органосилоксанам с непредельными органическими радикалами. Описано присоединение метилгидро- и этилгидрохлорсиланов к метилвинилциклосилоксанам^{41, 42}. В результате осуществления этих реакций в присутствии катализатора Спайера получены соединения, способные к дальнейшим превращениям путем их гидролитической конденсации. Реакции присоединения протекают с образованием продуктов β -присоединения. Реакция гидридного присоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и тетраметилциклотетрасилоксана к метилвинилхлор- и метоксисиланам в присутствии H_2PtCl_6 была использована для синтеза исходных соединений с целью получения оксацикласилопентанов⁴³.

Показано⁴⁴, что при нагревании гидрометилаллилосилоксанов в присутствии катализатора Спайера имеет место внутримолекулярная циклизация, приводящая к образованию метилциклосилоакснлканов, например:

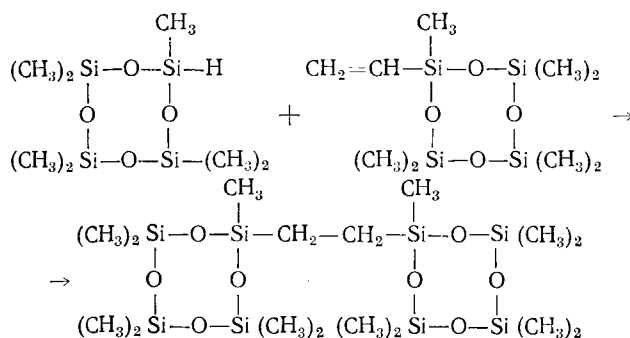


Осуществлено также присоединение 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана к триметилсилильному эфиру винилуксусной кислоты⁴⁵:



Гидролизом полученного продукта синтезированы 2-силалактоны.

Реакцией винилгептаметилциклотетрасилоксана и гептаметилциклотетрасилоксана в присутствии платинохлористоводородной кислоты получен бициклический органосилоксан⁴⁶:



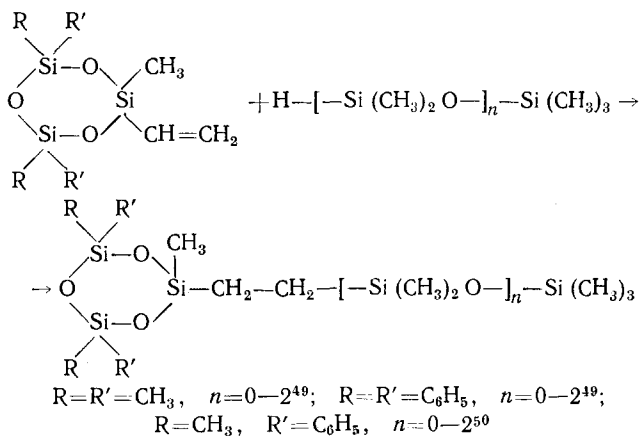
Аналогично получен бициклический продукт присоединения фенилгексаметилциклотетрасилоксана к винилгептаметилциклотетрасилоксану⁴⁶.

В работах^{5, 47} подробно исследована реакция присоединения пентаметилдисилоксана к винилгептаметилциклотетрасилоксану в присутствии различных комплексных катализаторов на основе переходных металлов VIII группы. Продукты присоединения выделены с помощью пре-

паративной ГЖХ; анализ ИК- и ПМР-спектров показывает, что эта реакция в присутствии соединений платины и родия протекает в основном с образованием β -аддуктов.

Присоединением пентаметилдисилоксана и 1-гидрогептаметилтрисилоксана к *бис*-(метилфенил)-*бис*-(метилвинил)циклотетрасилоксану получены соответствующие органоциклотетрасилоксаны, содержащие в качестве обрамляющих групп у атома кремния диметилсилоксановые цепочки с концевыми триметилсилоксигруппами⁴⁸. На основе данных ИК- и ПМР-спектроскопии авторы сделали вывод, что продукты присоединения являются β -аддуктами. Полученные продукты не полимеризуются под действием анионных катализаторов (KOH при 140°, (CH₃)₄NOH при 80°). Добавление серной кислоты (1%) вызывает структурирование этих аддуктов при 50° в течение трех часов с образованием сшитых полимеров.

Изучены также реакции присоединения винилорганосилоксанов к соединениям общей формулы $\text{H}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^{49, 50}, в результате которых образуются органоциклотрисилоксаны с метилсилоксанэтиленовыми группами у атома кремния:



Диметилциклотрисилоксаны с метилсилоксанэтиленовыми ответвлениями в присутствии полидиметилсилоксанолята тетраметиламмония при температурах от 20 до 75° дают сшитые полимеры. Это связывают⁵⁰ с передачей цепи на силоксанэтиленовые группы в условиях блочной полимеризации. Дифенилциклотрисилоксаны с метилсилоксанэтиленовыми ответвлениями в этих условиях образуют полимеры с молекулярной массой 187 000, причем размер силоксанэтиленовой группы в исходных соединениях мало влияет на скорость образования полимеров.

Органосилоксаны циклолинейной структуры получены реакцией присоединения пентаметилдисилоксана к дивинилгексаметилциклотетрасилоксану в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида⁵¹. С помощью ИК и ПМР-спектров установлено, что они представляют собой продукты β -присоединения с примесью (до 10%) продуктов α -присоединения. Методом ГЖХ обнаружено, что как продукты моноприсоединения, так и продукты диприсоединения представляют собой смесь стереоизомеров. Циклолинейные органосилоксаны получены также реакцией присоединения α, ω -дигидродиметилсилоксанов общей формулы $\text{HSi} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($n=0-3$) к винилгептаметилциклотетрасилоксану в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида⁵². Анализом продуктов присоединения с помощью ИК- и ПМР-

спектров установлено, что реакция протекает преимущественно по правилу Фармера.

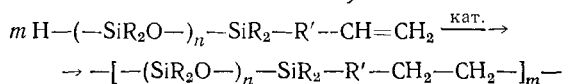
Описаны реакции присоединения пентаметилдисилоксана к метилвинилсилоксанам общей формулы $(\text{CH}_3)_{3-n}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}-[\text{—OSi}(\text{CH}_3)_3]_n$, где $n=0-3$ ⁵³, а также реакции присоединения винилгептаметилдисилоксана к метилгидросилоксанам общей формулы $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HSi}-[\text{—OSi}(\text{CH}_3)_3]_n$, где $n=0-3$ ⁵⁴. Показано, что эти реакции в присутствии соединений Pt и Rh протекают с преимущественным образованием β -аддуктов.

Реакцией кремнийорганических ферроценовых производных, содержащих связь >Si—H , с аллилорганосилоксанами получены органосилоксаны с ферроценовыми группировками⁵⁵.

III. ГИДРИДНОЕ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ ОРГАНОДИГИДРОСИЛОКСАНОВ К ДИ- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

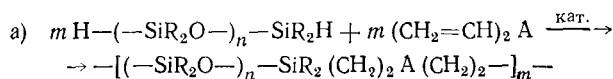
В данном разделе рассматриваются методы получения поликарбаорганосилоксанов с использованием реакции гидридного полиприсоединения органогидросилоксанов к органоалкенилсилоксанам и к органоалкенилгидросилоксанам. Реакцией гидридного полиприсоединения осуществлен синтез различных кремнийорганических олигомеров и полимеров^{2, 3, 38}. Для получения подобных олигомеров и полимеров существуют два основных метода.

1. Полиприсоединение кремнийорганических соединений, содержащих в молекуле одновременно связь >Si—H и непредельную группу:

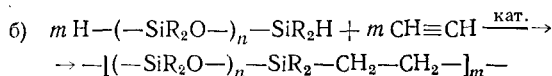


где R — различные органические радикалы, R' — органическая группировка, $n \geq 0$.

2. Полиприсоединение кремнийорганических соединений, содержащих две или более связи >Si—H , к дифункциональным или к полифункциональным непредельным соединениям (а) или к ацетилену и его производным (б):



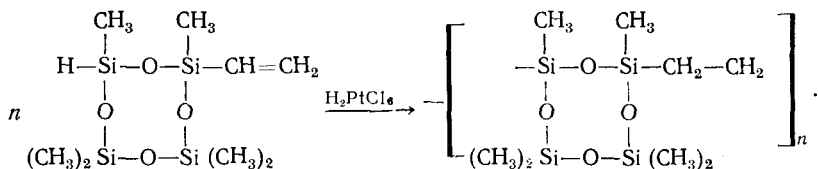
где R — различные органические радикалы, A — органическая или элементоорганическая группировка, $n \geq 0$;



где R — различные органические радикалы, $n \geq 0$.

В работе⁵⁶ показана возможность синтеза линейных полимерных продуктов реакцией полиприсоединения n -винилфенилметилгидросилоксанов общей формулы: $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{—OSi}(\text{CH}_3)_2-]_n-\text{H}$, где $(n=1-4)$. Полиприсоединением органогидроциклотетрасилоксанов, содержащих винильные и аллильные группы, в присутствии H_2PtCl_6 получены поликарбаорганосилоксаны^{57, 58}.

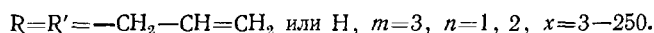
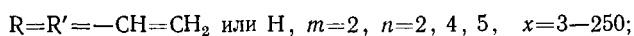
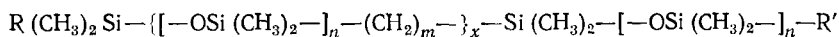
Более подробно изучена реакция полиприсоединения винилгексаметициклотетрасилана, полимерные продукты которой содержат в основной цепи метилциклотетрасилоксановые звенья, соединенные этиленовыми мостиками⁵⁹:



Реакцию проводили в растворе четыреххлористого углерода при 75° в присутствии H_2PtCl_6 . Полученные продукты представляли собой вязкие жидкости с молекулярной массой 2200, которые растворялись в бензоле и в других органических растворителях. ИК- и ПМР-спектры продуктов присоединения не обнаруживают присутствия группировки $\text{>CH}-\text{CH}_3$,

на основании чего авторы⁵⁹ делают заключение, что реакция полиприсоединения протекает с образованием β -аддуктов. Кинетические измерения при 50—80° и концентрации катализатора $1,4-4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/моль показали, что данная реакция хорошо описывается уравнением второго порядка по мономеру и управлением первого порядка по катализатору. Показано, что реакция проходит через стадию образования промежуточного соединения мономера с катализатором.

Разработаны методы получения поликарбаорганосилоксанов реакцией полиприсоединения дигидроорганосилоксанов к диалкенилорганосилоксанам. Начало таким разработкам было положено исследованием⁶⁰ по присоединению 1,3-диметил-1,3-диэтилдисилоксана к 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-диэтилдисилоксану и к 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану в присутствии H_2PtCl_6 . Далее следует упомянуть работы по исследованию реакций полиприсоединения α,ω -дигидродиметилсилоксанов к α,ω -дивинил- и α,ω -диаллилдиметилсилоксаном в присутствии Pt/C ^{56, 61}. Были получены линейные полимерные продукты общей формулы:



Молекулярные массы полученных продуктов, определенные криоскопическим методом и по содержанию концевых групп, равны 1000—25 000. Продукты полиприсоединения представляли собой вязкие жидкости или гелеобразные продукты. На основе ИК-спектров авторы^{56, 61} заключили, что получены продукты β -полиприсоединения, не содержащие группировки $\text{>CH}-\text{CH}_3$.

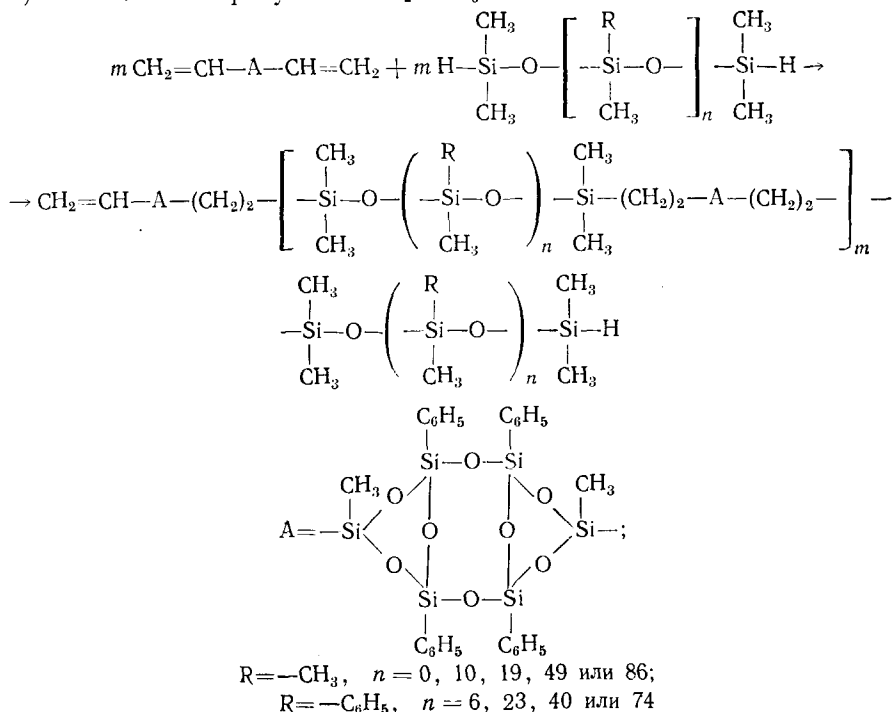
В работе⁶² изучена реакция полиприсоединения линейных дигидродиметилсилоксанов к дивинилметилсилоксанам с концевыми триметилсили-окси-группами в присутствии катализатора Спайера. Получены продукты с молекулярной массой <2000 , представляющие собой слабо-вязкие жидкости. При сопоставлении скорости присоединения $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[-(\text{CH}_3)\text{HSiO}-]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ к $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[-(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}-]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ установлено, что 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан присоединяется в 100 раз быстрее, чем метилдисло-

ксан с концевыми триметилсилокси-группами. Различие скоростей присоединения связывают со стерическими затруднениями. Методом ПМР показано, что образуются продукты β -присоединения.

Изучена также реакция полиприсоединения α,ω -дигидроорганосилоксанов к α,ω -дивинилорганосилоксанам с метильными, этильными и фенильными радикалами у атомов кремния⁶³. Установлено, что как в случае α,ω -дивинилорганосилоксанов, так и в случае α,ω -дигидроорганосилоксанов скорость реакции уменьшается при замене метильного радикала на более электроотрицательный фенильный радикал. Наряду с электронными факторами на скорость реакции оказывают влияние также стерические факторы.

Реакцией полиприсоединения α,ω -дигидродиметилсилоксанов к дивинилгексаметилциклотетрасилоксану получены линейные поликарбодигидроорганосилоксаны с метилциклотетрасилоксановыми фрагментами в полимерной цепи⁶⁴. Полиприсоединение осуществляли в атмосфере аргона при эквимольном соотношении исходных компонентов при 100—110° в течение 50—160 часов. В качестве катализатора использовали платинохлористоводородную кислоту, которую брали в количестве 1— $1,5 \cdot 10^{-5}$ г на 1 г исходной смеси. При этом часть катализатора вводили перед началом реакции, а остальное — через 25—140 часов. Полученные продукты представляли собой вязкие бесцветные прозрачные жидкости; их молекулярная масса возрастала от 75 000 до 471 000 в зависимости от величины молекулярной массы исходного α,ω -дигидродиметилсилоксана. При нагревании продуктов присоединения в присутствии 0,001—0,1% катализатора анионной полимеризации происходило резкое увеличение вязкости и образование геля.

Полиорганосилоксаны с линейными и циклическими фрагментами в цепи были получены⁶⁵ присоединением 1,7-дивинил-1,7-диметил-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана к α,ω -дигидродиметил(метилфенил)силоксанам в присутствии H_2PtCl_6 в ТГФ:



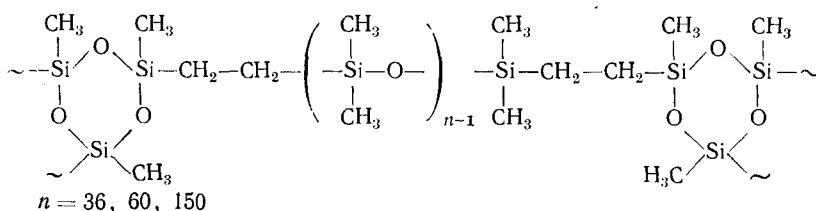
Реакцией присоединения диаллилизфталата к α,ω -дигидродиметилсилоксанам получены⁶⁵ полимеры с линейными диметилсилоксановыми и ароматическими фрагментами в цепи. Установлено⁶⁵, что с увеличением доли силоксановых трициклических и ароматических фрагментов в линейной силоксановой цепи температура стеклования полученных полимеров возрастает. Термогравиметрическим анализом показано, что стойкость полимеров к термоокислительной деструкции возрастает с увеличением доли ароматических фрагментов в линейной диметилсилоксановой цепи.

Полиприсоединением тетраметилциклотетрасилоксана к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану в присутствии платинохлористоводородной кислоты получены полимеры трехмерной структуры⁶⁶, а полиприсоединением α,ω -дигидродиметилсилоксанов общей формулы $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, где $n=0-200$, к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану получены регулярно построенные сетчатые поликарбодиорганосилоксаны⁶⁷. В последнем случае реакцию полиприсоединения проводили при $100-110^\circ$ в присутствии H_2PtCl_6 . В зависимости от соотношения исходных компонентов получали жидкие или твердые, неплавкие, частично растворимые в органических растворителях продукты. При исследовании свойств синтезированных продуктов установлено, что их термоокислительная стабильность понижается с увеличением длины линейных органосилоксановых звеньев. Это явление авторы⁶⁷ объясняют тем, что в процессе нагревания продуктов выше 200° происходит по-видимому раскрытие циклов, содержащихся в структуре полимеров и, следовательно, увеличение густоты сетки. Результатом этого процесса является торможение деструкции. Относительно невысокую температуру начала термоокислительной деструкции полимеров, которая равна 310° при $n=0$ в исходном α,ω -дигидродиметилсилоксане или 200° при $n=200$, авторы относят за счет присутствия в них Pt-катализатора.

В работе⁶⁸ исследованы механические свойства сетчатых кремний-органических полимеров, полученных полиприсоединением 1,5-дигидрогексаметилтрисилоксана к триметилтривинилциклотрисилоксану и к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану. Отмечено существование структурных образований, разрушающихся при небольших деформациях и под воздействием температуры.

Синтезированы полимеры путем присоединения тетраметилциклотетрасилоксана к триметилтривинилциклотрисилоксану, к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану и к тетравинилтетрафенилциклотетрасилоксану в присутствии H_2PtCl_6 ⁶⁹. Термогравиметрический анализ синтезированных продуктов в окислительной (на воздухе) и инертной (в токе аргона) атмосфере показал, что термическая и термоокислительная стабильность полимеров, определяемая температурой начала разложения полимера при динамическом нагревании, не зависит от характера обрамления у атома кремния. Однако температура, при которой как в инертной, так и в окислительной атмосфере происходит потеря 10% массы полимера, зависит от природы органических радикалов у атома кремния. Для полимеров с метильными группами эта температура выше, чем для полимеров с фенильными группами.

Исследовано влияние кристаллизации сетчатых поликарбодиметилсилоксанов с циклами в узлах сетки⁷⁰ вида



на продольную ЯМР-релаксацию; показано, что с увеличением протяженности линейных диметилсилоксановых цепей, т. е. в ряду $n = 36, 60, 150$, сегментальная подвижность этих цепей между узлами сетки увеличивается.

Из сказанного выше следует, что реакция гидридного присоединения органогидросилоксанов к органоалкенилсилоксанам широко применяется для синтеза разнообразных мономеров, олигомеров и полимеров. Эту реакцию используют также с целью отверждения кремнийорганических смол, вулканизации силоксановых эластомеров и для получения различных композиционных материалов.

В работах ^{71, 72} рассмотрено получение сшитых полимеров реакцией присоединения полигидроорганосилоксанов к поливинилорганосилоксанам в присутствии H_2PtCl_6 . Установлено, что в исходных полиорганосилоксанах замена метильных групп на фенильные приводит к уменьшению степени отверждения продуктов из-за стерических препятствий, затрудняющих реакцию полиприсоединения. Полимеры с дисилилэтиленовыми группировками по сравнению с полиорганосилоксановыми аналогами обладают меньшей термоокислительной стабильностью. Но большей термической устойчивостью в условиях, исключающих разрыв связи C—C за счет окисления, т. е. при отсутствии кислорода воздуха ^{71, 72}.

Реакцией гидридного присоединения осуществлена вулканизация линейных полиорганосилоксанов с винилсилокси-звеньями в цепи; в качестве структурирующих агентов при этом использовали различные органогидросилоксаны⁷³. Вулканизацию, как правило, проводили при 50—100°; в результате образовывались дисилилэтиленовые группировки, которые далее выступали в качестве сшивающих звеньев при образовании линейных диорганосилоксановых макромолекул. Использование полиорганосилоксанов, содержащих винильные группы, позволяет получать полимерные покрытия повышенной прочности и гибкости⁷⁴. На основе указанных сшивающих агентов получены эластичные композиции, пригодные для использования в качестве клеев и токопроводящих материалов⁷⁵. При этом используются различные катализаторы гидросилилирования, прежде всего H_2PtCl_6 и комплексные соединения платины^{74, 76}.

Гидридным присоединением в присутствии указанных выше катализаторов синтезированы полиорганосилоксаны, являющиеся эффективными стабилизаторами пены для получения огнестойких пенополиуретанов⁷⁷.

IV. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

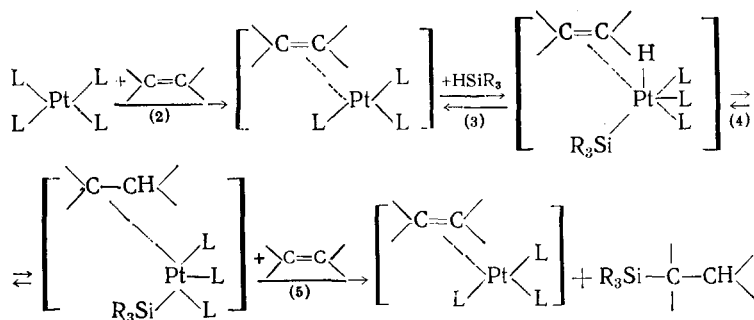
Реакция присоединения органогидросилоксанов к органовинилсилоксанам является частным случаем реакции гидридного присоединения и подчиняется общим закономерностям последних. На ход реакции гидридного присоединения наряду с общими факторами (концентрация реагирующих веществ, температура и продолжительность реакции, при-

рода растворителя и т. д.) оказывают влияние и такие специфические факторы, как тип применяемого катализатора и структура непредельных и водородсодержащих кремнийорганических соединений. Данный раздел посвящен рассмотрению действия таких специфических факторов.

Реакцию гидридного присоединения можно проводить в отсутствие катализаторов; например, присоединение трихлорсилана к олефинам при 300° идет без катализатора^{78, 79}. Для понижения температуры и повышения скорости реакции, увеличения выхода продуктов присоединения и для подавления нежелательных побочных процессов применяются различные инициаторы и катализаторы гидридного присоединения. Установлено иницирующее действие ультрафиолетового и γ -излучения, различных перекисных соединений и других веществ, легко образующих свободные радикалы, а также органических соединений электронодонорного характера, таких как амины, амиды и фосфины^{2, 3}.

Эффективными катализаторами реакции гидридного присоединения являются металлы VIII группы, закрепленные на носителях или входящие в состав различных соединений. Известно каталитическое действие и соединений других металлов (меди, цинка, циркония, хрома, молибдена и др.). Наиболее активным катализатором является платинохлористоводородная кислота³⁰ которую применяют в виде раствора в изопропиловом спирте (так называемый катализатор Спайера). Платинохлористоводородная кислота благодаря простоте ее применения и высокому каталитическому эффекту является самым распространенным катализатором данного типа реакций. Однако ее применение имеет и некоторые недостатки, а именно: наличие индукционного периода, необходимого для проявления каталитического действия; в некоторых случаях — ускорение побочных процессов; нерастворимость катализатора во многих органических растворителях.

На основе подробных исследований гидридного присоединения¹⁸ и по аналогии с другими гомогенно-каталитическими процессами для реакции гидридного присоединения, катализируемой H_2PtCl_6 , предложен⁸¹ механизм, на первой стадии которого происходит образование платинового комплекса $Pt(L)_4$ с заменой атомов хлора на водород; источником водорода является R_3SiH . Далее реакция идет по следующей схеме:



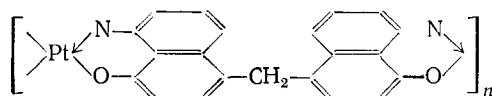
где $L = Cl$, H или координированная молекула растворителя.

Таким образом, реакция гидридного присоединения состоит из таких стадий: 1) восстановление H_2PtCl_6 посредством органокремнийгидрида; 2) π -координация непредельной компоненты с одновременным вытеснением одного из лигандов; 3) окислительное присоединение органокремнийгидрида с образованием нестабильного шестикоординированного платинового комплекса с включением во внутреннюю сферу водорода и силильной группы; 4) перемещение атома водорода от Pt к коорди-

нированному олефину и образование σ -связи алкил — платина; 5) восстановительное вытеснение алкилсилана посредством координации следующей молекулы непредельной компоненты.

В последнее время во многих исследованиях реакций гидридного присоединения рассматривается каталитическое действие комплексных соединений переходных металлов VIII группы. Описано применение в качестве катализаторов комплексных соединений с различными металлами в разных состояниях окисления и координированных с разнообразными лигандами. На основе предложенного выше механизма, который в¹⁸ обобщен для случая комплексных соединений переходных металлов VIII группы, выраженное каталитическое действие следует ожидать у соединений, которые удовлетворяют следующим требованиям: а) координируют непредельные реагенты; б) активируют водородсодержащий кремнийорганический реагент, т. е. расщепляют связь >Si-H , и одновременно координируют оба образовавшихся фрагмента; в) не восстанавливаются водородсодержащими кремнийорганическими соединениями с образованием свободного металла.

В качестве катализаторов реакции гидросилилирования могут быть использованы следующие комплексные соединения платины: $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 \cdot \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\}$ ⁸², $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_4\text{Pt}$ ⁸³⁻⁸⁵ — т. е. соединения, содержащие нуль-валентную платину; $(\text{алкен})_2 \cdot \text{PtCl}_2$ ⁸⁶⁻⁸⁸, $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{PtCl}_2$ ⁸⁹, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PtCl}_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PtCl}_2$ ⁹⁰, *транс*- $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OSO}_2\}_2\text{PtCl}_2$ ⁹¹, *цис*- $(\text{CO})_2\text{PtCl}_2$ ⁹², $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{PtCl}_2$ при $n=1-3$ ⁹³, $(\text{цикло-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PtCl}_2$ ⁹⁴, гексаметилдипиридиндиоплатина⁹⁵, т. е. соединения, содержащие двухвалентную платину; $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$ и $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ ⁹⁶ — соединения, содержащие четырехвалентную платину, а также полимерный хелатный комплекс⁹⁷

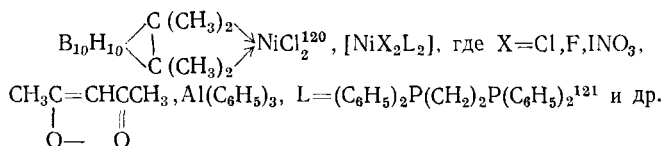


комплексы хлоридов платины с олефинами, соединениями ряда пиридина, тиоимидами, алкилтиомочевинами, фосфинами, нитрилами⁹⁸, комплексы платины с олефинами или циклопропаном⁹⁹, а также комплексы платины, стабилизированные фосфинами и нитрилами¹⁰⁰.

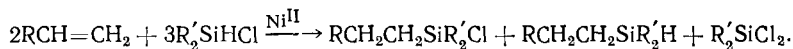
В последнее время в качестве катализаторов реакции гидридного присоединения стали применять и комплексные соединения палладия, хотя эти катализаторы легко восстанавливаются водородсодержащими соединениями. Хорошими каталитическими свойствами обладают комплексы $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_4\text{Pd}$ ^{101, 102}, металлический палладий и соединения Pd^{II} с такими лигандами, как триалкил(арил)фосфины¹⁰¹, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_m\text{L}_n$, где R — алифатический, ароматический или алициклический радикал, L — другой лиганд или кислотный остаток, $m=1-4$, $n+m=4$ ¹⁰³, нитрильные комплексы галогенидов двухвалентного палладия^{104, 105}, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ ¹⁰⁶, $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{PdCl}_2$ ⁹³, полимерный хелатный комплекс, содержащий палладий⁹⁷, комплекс $[\text{PdCl}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ¹⁰⁷ и другие комплексы палладия.

Каталитическая активность в реакциях гидросилилирования отмечена для некоторых комплексных соединений никеля. В частности, хорошими катализаторами являются: карбонильные соединения никеля — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹⁰⁸ и $\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})\}_2$ ¹⁰⁹, фосфиновые комплексы никеля — $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\}$ ¹¹⁰⁻¹¹², $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{NiCl}_2$, $\text{Ni}(\text{Cp})_3$, $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}\text{Ni}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_5)\}$, где Cp — цикlopентадиенильный лиганд¹¹³.

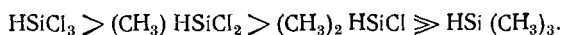
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹¹⁴⁻¹¹⁸, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ и смесь NiCl_2 (или NiBr_2) + PR_3 + натрий-*бис*-(2-метоксиэтокси)алюминийгидрид ¹¹⁹, полимерный хелатный комплекс (строение которого аналогично приведенному выше хелатному комплексу с платиной) ⁹⁷; комплексы $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]_2\text{NiX}_2$, где $n=1, 2$, $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ⁹³,



Считают ¹²², что механизм присоединения органохлорсиланов к олефинам в присутствии фосфиновых комплексных соединений никеля аналогичен механизму реакции гидросилилирования в присутствии H_2PtCl_6 . Реакция гидросилилирования в присутствии фосфиновых соединений никеля идет при температуре $>90^\circ$, лучше всего $\sim 120^\circ$ ¹²². При этом наряду с реакцией гидросилилирования протекает и реакция обмена атомов водорода и хлора:



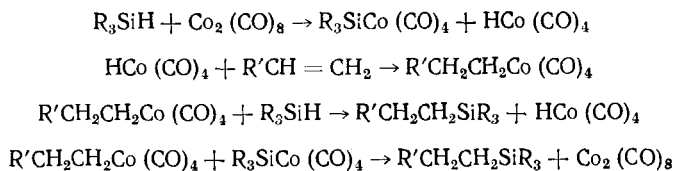
Обмен идет тем быстрее и глубже, чем более акцепторным характером обладают фосфорсодержащие лиганды. Найдено ¹²², что присоединение идет *цис*-стереоспецифично. Как и при катализе с помощью H_2PtCl_6 , реакционная способность метилхлорсиланов падает в ряду:



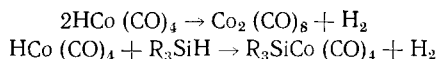
Интересно, что каталитическое действие комплексов Ni^{II} характеризуется более длительным индукционным периодом, чем действие комплексов Ni^0 .

Из комплексных соединений кобальта широкое применение в качестве катализаторов реакции гидросилилирования нашли карбонильные соединения. Это прежде всего октакарбонилдикоальт и (π -циклопентадиенил)дикарбонилдикоальт ¹²³, в присутствии которых реакция гидросилилирования протекает иногда даже при комнатной температуре.

Установлено ¹²⁴, что в присутствии октакарбонилдикоальта присоединение $\text{Si}-\text{H}$ к олефинам направлено в сторону образования β -аддуктов; при этом наблюдается изомеризация исходного олефина. Ввиду низкой термической стабильности октакарбонилдикоальта проведение реакции при температуре $>60^\circ$ приводит к снижению выхода продуктов присоединения. Считают ¹²⁵, что реакция включает следующие стадии:



Могут иметь место также реакции:

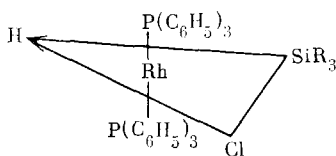


Эти последние реакции являются нежелательными; нежелательно также образование комплекса $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, неактивного в каталитическом отношении. Для подавления этих нежелательных реакций необходимо применять избыток непереломленного соединения.

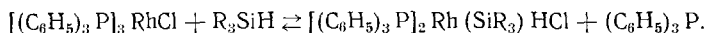
Реакция гидросилилирования осуществлена в присутствии фосфиновых комплексов кобальта $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{CoH}_3$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{CoH}(\text{N})$ ¹²⁶, двухкомпонентной системы циглеровского типа $\text{Co}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹¹⁵⁻¹¹⁸ и др.

Высокоактивными катализаторами реакции гидросилилирования являются комплексные соединения родия. Это прежде всего фосфиновые соединения $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ (так называемый катализатор Вилкинсона)¹²⁷⁻¹²⁹; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}]_3\text{RhCl}$ ¹³⁰, $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhH}\}$ ¹³¹, $\{\text{Rh}(1,5-\text{C}_6\text{H}_{12}) \cdot \text{Cl}\}_2 + \text{L}$, где $\text{L} = \text{P}$ (цикло- C_6H_{11})₃, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9-\text{H})_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹³², $\{\text{L}_2\text{RhH}[\text{Si} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}\}$, где $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(n-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$, C_6H_5 (цикло- C_6H_{11})₂ P , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (цикло- C_6H_{11}) P ¹³³; карбонильные комплексы $\{(\text{CO})_4 \cdot \text{Rh}_2\text{Cl}_2\}$ ¹²⁵, $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\}$, $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhH}(\text{CO})\}$ ^{85, 125, 132}, олефиновые комплексы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2]$, полимерный хелатный комплекс, содержащий родий⁹⁷ и др.

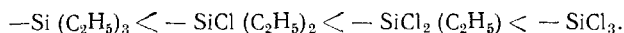
Для реакции гидросилилирования в присутствии комплексных соединений родия предложен в принципе такой же механизм, что и в присутствии H_2PtCl_6 ¹⁸. Каталитически активным считается пентакоординированный комплекс родия¹²⁷:



Этот комплекс образуется в результате следующей реакции:



Стабильность этого комплекса в условиях реакции этилгидрохлорсиланов зависит от природы групп SiR_3 и падает в ряду:



Из других комплексных соединений переходных металлов, предложенных в качестве катализаторов реакции гидросилилирования, следует отметить карбонилы железа¹³⁵, двухкомпонентный катализатор типа катализатора Циглера — Чатта $\text{Fe}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹¹⁵, комплексные соединения марганца^{136, 137}, рутения¹³⁸, иридия¹²⁷, а также $\text{Co}(\text{CO})_6$ (применение последнего комбинируют с УФ-облучением)¹³⁹.

Наряду с указанными выше гомогенными катализаторами, применяемыми в виде растворов, в последнее время разработаны катализаторы на основе соединений переходных металлов, закрепленных на носителях. Эти формы катализаторов интересны тем, что сочетают преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов, а именно: высокое

каталитическое действие, возможность многократного использования катализатора, применимость для непрерывных процессов.

Так, в работе¹⁴⁰ описано приготовление и применение в реакциях гидросилилирования фосфиновых комплексов родия, химически закрепленных на органических полимерных материалах, например на дивинилстирольном сополимере. Предложен также катализатор $\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2$, нанесенный на модифицированный сополимер стирола с дивинилбензолом¹⁴¹. В качестве носителей для катализаторов реакции гидросилилирования применяют также окись алюминия, стекло, молекулярные сита, двуокись кремния и др.^{140, 142}.

Как катализаторы реакции гидросилилирования можно использовать и платинированные ионообменные смолы^{143, 144}.

Каталитическая активность различных соединений Pt, Rh, Pd, Ni и Co в реакциях присоединения пентаметилдисилоксана к метилвинилсилоксанам линейного и циклического строения изучена в работах^{5, 145}. Соединения палладия и никеля практически не катализируют данные реакции; соединения платины и родия обладают высокой каталитической активностью. Отмечено, что соединения родия обеспечивают большую β -селективность присоединения. Октакарбонилдихлоробальт обнаруживает высокую каталитическую активность при более высоких концентрациях.

Значительное влияние на скорость и направление реакции гидросилилирования оказывает структура непредельных и водородсодержащих кремнийорганических соединений. Методом конкурирующих реакций определены относительные константы скорости присоединения трихлорсилана к различным непредельным соединениям¹⁴⁶. При этом установлено, что реакционная способность последних зависит главным образом от электронной плотности двойной связи, но иногда и от стерических факторов. Реакционная способность исследованных соединений в указанной реакции понижается в ряду: 1-гептен > *цис*-2-гептен > аллилбензол > *трет*-бутилэтилен > 1-децен > стирол > хлористый аллил > циклогексен.

Реакционная способность непредельных соединений по отношению к алкилгидроциклоксилосилоксанам снижается в ряду¹⁴⁷: стирол > α -метилстирол > метилметакрилат > цианистый аллил. Указанное снижение реакционной способности коррелирует с уменьшением электронной плотности двойной связи. Исключение составляет α -метилстирол, для которого существенно действие стерических факторов.

Скорость гидросилилирования галогенолефинов в присутствии H_2PtCl_6 падает в ряду¹⁴⁸:

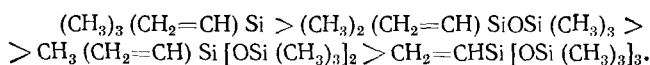


Атака Si-H -связи олефином осуществляется тем легче, чем больше электронная плотность двойной связи¹⁴⁹. Одновременно облегчается и гидрирование непредельной компоненты.

Реакционная способность метилвинилсилоксанов общей формулы $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}\{\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}_n$ при присоединении к ним серосодержащих соединений в присутствии H_2PtCl_6 уменьшается с увеличением количества триметилсилоксигрупп (n изменяли от 3 до 1)¹⁸.

Реакционная способность метилвинилсилоксанов общей формулы $(\text{CH}_3)_{3-n}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}\{\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}_n$, где $n=0-3$ по отношению к пентаметилдисилоксану в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида изучена методом конкурирующих реакций⁵³. Установлено, что с увели-

чением количества триметилсилокси-групп в метилвинилсилоксанах их реакционная способность снижается в ряду⁵³:



В работе⁶³ исследовано влияние заместителей у связанного с винильной группой атома кремния на реакционную способность линейных α,ω -дивинилдиорганосилоксанов в реакциях присоединения α,ω -дигидродиорганосилоксанов. Из найденных констант скоростей реакции присоединения следует, что замена метильной группы на более электроотрицательную фенильную приводит к снижению реакционной способности винилорганосилоксанов. В отдельных случаях отмечено также стерическое влияние фенильных групп.

Таким образом, реакционная способность непредельных соединений тем выше, чем больше электронная плотность двойной связи. Конечно, при наличии стерических затруднений, вызываемых объемными заместителями, реакционная способность непредельных соединений может снижаться.

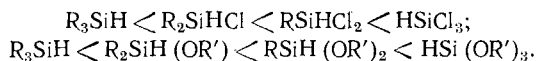
Активность водородсодержащих кремнийорганических соединений в реакциях присоединения к непредельным соединениям также зависит от структурных факторов. Так, активность этилгидрохлорсиланов в реакциях присоединения к 1-гептену в присутствии H_2PtCl_6 возрастает в следующем ряду¹⁵⁰:



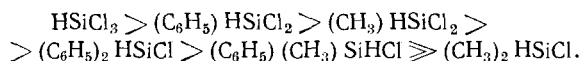
Найденное увеличение реакционной способности этилгидрохлорсиланов вызвано уменьшением электронной плотности связи —Si—H при заме-

не этильных групп электроотрицательными атомами хлора. Аналогичная зависимость получена при исследовании присоединения этилгидрохлорсиланов к 1-гептену в присутствии октакарбонилдикообальта¹⁵¹.

В случае присоединения водородсодержащих кремнийорганических соединений к диэтиловому эфиру аллилмалонсвой кислоты в присутствии H_2PtCl_6 количество образующегося аддукта возрастает с увеличением количества электроотрицательных заместителей у атома кремния¹⁵²:



Активность органогидрохлорсиланов по отношению к акрилонитрилу снижается в ряду¹⁵³:

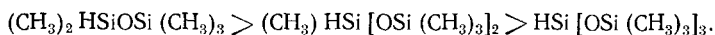


Сравнение относительных констант скоростей присоединения пропилгидроэтоксисиланов $(\text{C}_3\text{H}_7)_n\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{3-n}$ к 1-гексену в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида и октакарбонилдикообальта (определенных методом конкурирующих реакций) показывает, что наблюдается повышение реакционной способности пропилгидроэтоксисиланов с увеличением содержания этокси-групп в следующем ряду: трипропилсилан < дипропилэтоксисилан < пропилдиэтоксисилан < триэтоксисилан¹⁵⁴.

Относительно мало данных имеется по исследованию влияния структуры органогидросилоксанов на их реакционную способность при при-

соединении к непредельным соединениям. Как показывает изучение кинетики присоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 3,5-дигидрооктаметилтетрасилоксана к 3-винилгептаметилтрисилоксану, введение триметилсилокси-группы в метилгидросилоксаны приводит к значительному затруднению реакции⁶².

Активность метилгидросилоксанов общей формулы $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{HSi} \cdot [\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$, где $n=1-3$, в реакции присоединения к 1-гексену и винилгептаметилциклотетрасилоксану в присутствии H_2PtCl_6 определяется преимущественно стерическими факторами^{51, 145}. По степени убывания реакционной способности в указанных реакциях гидридного присоединения исследованные метилгидросилоксаны можно расположить в следующий ряд:



Методом конкурирующих реакций установлено⁵², что реакционная способность α,ω -дигидродиметилсилоксанов общей формулы $\text{H}-\text{Si} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$, $n=0-3$, в реакциях присоединения к 1-*n*-гептену в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида уменьшается с увеличением молекулярной массы. Это объясняется понижением подвижности молекул и, вероятно, различиями в стабильности промежуточного соединения с катализатором.

Показано также⁵², что замена метильного радикала в α,ω -дигидродиметилсилоксанах на электроотрицательный фенильный радикал не приводит к увеличению активности в реакции присоединения к винилметилсилоксанам. Напротив, наблюдается уменьшение реакционной способности вследствие пространственных затруднений.

Таким образом, реакционная способность водородсодержащих кремнийорганических соединений в реакциях присоединения к непредельным соединениям определяется стерическими и электронными факторами. В частности, введение электроотрицательных групп и связанное с этим увеличение положительного заряда на атоме кремния способствует протонизации атома водорода. Это проявляется в увеличении реакционной способности водородсодержащих кремнийорганических соединений.

* *
*

Как следует из материала обзора, имеется большое количество работ по гидросилилированию непредельных органических соединений и гидридному присоединению органохидросилоксанов к кремнийорганическим соединениям, содержащим кратные углерод-углеродные связи. В этих работах установлено, что реакция гидросилилирования имеет большое значение для синтеза разнообразных кремнийорганических соединений. Гидридное присоединение является удобным методом синтеза высокомолекулярных соединений и дает широкие возможности их модификации с целью перевода в системы пространственного и сетчатого строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 188 (1974).
2. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннирование, Изд. АН ЛатвССР, Рига, 1964.
3. М. Г. Померанцева, Э. В. Белякова, С. А. Голубцов, Н. С. Шварц, Получение карбофункциональных органосилонов, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1971.
4. H. M. Bank, J. C. Saam, J. L. Speier, J. Org. Chem., 29, 792 (1964).
5. К. А. Андрианов, И. Соучек, И. Гетфлейш, Л. М. Хананашвили, Ж. общ. химии, 45, 2215 (1975).
6. M. C. Musolf, J. L. Speier, J. Org. Chem., 29, 2519 (1964).

7. M. R. Stober, M. C. Musolf, J. L. Speier, Там же, 30, 1651 (1965).
8. М. Г. Воронков, И. И. Цыханская, Н. Н. Власова, Л. М. Калибердо, Л. Н. Гонт, И. М. Каратаева, Э. И. Сацук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1368.
9. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. В. Коршак, В. М. Вдовин, Там же, 1965, 1267.
10. G. Rossmly, G. Koerner, Makromol. Chem., 73, 85 (1964).
11. К. А. Андрианов, В. Г. Завин, А. М. Евдокимов, С. В. Буданова, Ж. общ. химии, 44, 2140 (1974).
12. К. А. Андрианов, В. Г. Завин, А. М. Евдокимов, С. В. Буданова, в сб. IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1975, т. 2, ч. 1, стр. 49.
13. В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева, Высокомолек. соед., 6, 969 (1969).
14. С. Н. Борисов, В. В. Виноградова, И. Н. Лященко, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2230.
15. В. О. Рейхсфельд, Е. П. Лебедев, А. М. Евдокимов, Ж. общ. химии, 40, 1078 (1970).
16. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 321.
17. T. A. Barry, F. A. Davis, P. J. Chiesa, J. Org. Chem., 38, 838 (1973).
18. A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc., 87, 16 (1965).
19. W. E. Dannis, J. W. Ryan, J. Org. Chem., 35, 4180 (1970).
20. И. Н. Лященко, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1133.
21. К. А. Андрианов, И. И. Абхазава, Л. М. Хананашвили, Я. И. Миндлин, Сообщ. АН ГрузССР, 75, 101 (1974).
22. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, Т. В. Нестерова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 351.
23. Н. С. Наметкин, И. Н. Лященко, В. А. Пестунович, Т. И. Чернышева, С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 174, 1338 (1967).
24. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Тартаковская, Е. Ф. Тонких, Там же, 177, 99 (1967).
25. К. А. Андрианов, С. А. Волков, В. И. Сидоров, Л. М. Тартаковская, Ж. общ. химии, 40, 2049 (1970).
26. Л. И. Карташова, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Там же, 40, 1262 (1970).
27. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, В. А. Пестунович, Э. В. Липиньш, М. Г. Воронков, Там же, 41, 1585 (1971).
28. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Там же, 37, 271 (1967).
29. W. J. Petterson, N. Bilon, J. Polym. Sci., A1, 1089 (1969).
30. Л. В. Ноздрина, Я. И. Миндлин, К. А. Андрианов, Успехи химии, 42, 1151 (1973).
31. Пат. США 3637783 (1972); РЖХим., 1972, 22С418.
32. Пат. США 3486254 (1972); РЖХим., 1973, 11С436.
33. Пат. США 3657305 (1972); РЖХим., 1973, 2С333.
34. К. А. Андрианов, И. И. Абхазава, Л. М. Хананашвили, Г. Д. Баграташвили, Ж. общ. химии, 43, 1505 (1973).
35. К. А. Андрианов, И. И. Абхазава, Л. М. Хананашвили, Там же, 44, 1919 (1974).
36. К. А. Андрианов, И. И. Абхазава, Л. М. Хананашвили, Г. Д. Баграташвили, Т. П. Доксонуло, В. А. Чагелишвили, Там же, 41, 606 (1971).
37. N. Mayes, J. Green, M. S. Cohen, J. Polym. Sci., A1, 1967, 365.
38. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Г. Сарисхили, Пласт. массы, 1966, № 1, 21.
39. В. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., 11А, 86 (1969).
40. Пат. ФРГ 2244278 (1974); РЖХим., 1975, 3Н81.
41. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Г. Д. Баграташвили, Г. В. Цицишвили, М. Л. Кантария, ДАН СССР, 158, 133 (1964).
42. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Н. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 167.
43. C. L. Frey, W. T. Collins, J. Org. Chem., 35, 2964 (1970).
44. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Ж. общ. химии, 41, 1077 (1971).
45. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалко, Химия гетероцикл. соед., 1969, 440.
46. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Л. З. Аснович, Н. П. Гашикова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1267.
47. К. А. Андрианов, И. Соучек, И. Гетфлейш, Л. М. Хананашвили, Там же, 1975, 965.
48. К. А. Андрианов, В. М. Котов, Т. А. Пряхина, Там же, 1975, 129.
49. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Ж. общ. химии, 45, 2444 (1975).
50. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Высокомолек. соед., 18А, 1642 (1976).
51. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Мясина, Т. В. Стрелкова, в сб. Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, т. 5, вып. II, 1975, стр. 94.

52. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Мясина, ДАН СССР, 227, 98 (1976).
53. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Мясина, Там же, 222, 128 (1975).
54. К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили, Л. Амбруш, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 606.
55. G. Greber, M. L. Hallensleben, Makromol. Chem., 83, 148 (1965).
56. G. Greber, E. Reese, Там же, 77, 13 (1964).
57. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Н. В. Кузнецова, Ж. общ. химии, 35, 698 (1965).
58. А. П. Малыхин, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1974.
59. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, М. Г. Зайцева, Л. М. Хананашвили, Химия гетероцикл. соед., 1967, 32.
60. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 939.
61. G. Greber, L. Metzinger, Makromol. Chem., 39, 189 (1960).
62. К. А. Андрианов, А. С. Кочеткова, Л. М. Хананашвили, Ж. общ. химии, 38, 175 (1968).
63. К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова, Высокомол. соед., 13А, 937 (1971).
64. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, ДАН СССР, 211, 1104 (1973).
65. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, И. Ю. Клементьев, М. Н. Рожнова, Высокомол. соед., 18А, 2288 (1976).
66. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, И. Ю. Клементьев, Там же, 16Б, 62 (1974).
67. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Там же, 16А, 1765 (1974).
68. В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Там же, 16А, 1951 (1974).
69. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Там же, 16А, 2345 (1974).
70. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. М. Литвинов, Б. Д. Лаврухин, ДАН СССР, 226, 85 (1976).
71. А. А. Жданов, В. В. Северный, Э. Ю. Гутцайт, К. А. Андрианов, Пласт. массы, 1966, № 1, 23.
72. В. В. Северный, Э. Ю. Флакс, А. А. Жданов, В. А. Власова, К. А. Андрианов, Ф. Н. Вышиневский, Высокомол. соед., 16А, 419 (1974).
73. Пат. США 3642685 (1972); РЖХим., 1972, 23С699.
74. Пат. США 3801544 (1974); РЖХим., 1975, 3С327.
75. Заявка ФРГ 2307776 (1974); РЖХим., 1975, 15Т326.
76. Пат. США 3159601 (1964); РЖХим., 1966, 21С346.
77. Пат. США 3796676 (1974); РЖХим., 1975, 3Т305.
78. A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey, D. E. Hock, J. Am. Chem. Soc., 69, 2916 (1947).
79. М. Г. Воронков, Н. Г. Романова, Ж. общ. химии, 28, 2122 (1958).
80. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
81. C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, Adv. Organometall Chem., 11, 253 (1973).
82. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organometall Chem., 28, C37 (1971).
83. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 54, 1304 (1971).
84. R. Refícha, M. Čapka, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 144 (1974).
85. Z. Michalski, в сб. IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1975, т. 1, ч. 1, стр. 113.
86. Англ. пат. 923710 (1963); РЖХим., 1964, 18Н79.
87. Пат. ФРГ 1165028 (1964); РЖХим., 1965, 20Н21.
88. Англ. пат. 1060420 (1967); РЖХим., 1967, 24Н127.
89. Пат. США 3188300 (1965); РЖХим., 1966, 22С336.
90. Пат. США 3410886 (1968); РЖХим., 1970, 12Н191.
91. Англ. пат. 1353743 (1974); РЖХим., 1975, 7Т217.
92. Заявка ФРГ 2251297 (1974); РЖХим., 1975, 9Н159.
93. Пат. США 3856837 (1974); РЖХим., 1975, 19Н86.
94. Англ. пат. 1090328 (1967); РЖХим., 1968, 23С379.
95. Заявка ФРГ 2308238 (1974); РЖХим., 1975, 15С359.
96. Пат. США 3313773 (1967); С. А., 67, 3316 (1967).
97. V. Vaisarova, J. Hetflejš, H.-W. Krause, H. Precejus, Z. Chem., 14, 105 (1974).
98. Пат. США 3798253 (1974); РЖХим., 1975, 2С360.
99. Англ. пат. 1375322 (1974); РЖХим., 1975, 22Т352.
100. Пат. США 3794673 (1974); РЖХим., 1975, 5Н85.
101. M. Hara, K. Ohno, J. Tsuji, Chem. Commun., 1971, 247.
102. J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, Tetrahedron, 30, 2143 (1974).
103. Яп. пат. 48-42959 (1973); РЖХим., 1974, 17С93.
104. V. Vaisarova, J. Langova, J. Hetflejš, G. Oehme, H. Precejus, Z. Chem., 14, 64 (1974).
105. J. Langova, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 432 (1975).
106. K. Tamao, N. Miyake, Y. Kiso, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 97, 5603 (1975).

107. J. Langova, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 420 (1975).
108. J. F. Harrod, A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
109. P. Svoboda, P. Sedlmayer, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1783 (1973).
110. E. W. Bennett, P. J. Orenski, J. Organometall. Chem., 28, 137 (1971).
111. M. Kumada, Y. Kiso, M. Umeno, Chem. Commun., 1970, 611.
112. H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94, 9263 (1972).
113. Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, J. Organometall. Chem., 76, 95 (1974).
114. M. F. Lappert, S. Takahashi, Chem. Commun., 1972, 1272.
115. M. F. Lappert, T. A. Nile, S. Takahashi, J. Organometall. Chem., 72, 425 (1974).
116. В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, Г. А. Толстиков, О. Ж. Жебаров, Ж. общ. химии, 45, 955 (1975).
117. В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, О. Ж. Жебаров, Г. А. Толстиков, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 224, 1092 (1975).
118. В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, О. Ж. Жебаров, Г. А. Толстиков, Ж. общ. химии, 46, 372 (1976).
119. M. Capka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3186 (1975).
120. M. Kumada, K. Sumitani, J. Kiso, K. Tamao, J. Organometall. Chem., 50, 319 (1973).
121. M. Capka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2073 (1975).
122. J. Kiso, M. Kumada, K. Maeda, K. Sumitani, K. Tamao, J. Organometall. Chem., 50, 311 (1973).
123. Пат. США 3271362 (1966); РЖХим., 1968, 7Н122.
124. A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc., 89, 1640 (1967).
125. A. J. Chalk, J. F. Harrod, Там же, 87, 1133 (1965).
126. A. J. Chalk, J. Organometall. Chem., 21, 207 (1970).
127. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, J. Chem. Soc., 1969A, 682.
128. J. Ojima, M. Kumada, Y. Nagoi, J. Organometall. Chem., 64, C14 (1974).
129. J. Ojima, M. Kumada, Y. Nagoi, Tetrahedron Letters, 1974, 4005.
130. P. Svoboda, M. Capka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1235 (1973).
131. H. Kono, N. Wakao, J. Ojima, J. Nagai, Chem. Letters, 1975, 189.
132. J. Rejhon, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3680 (1975).
133. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, R. J. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1974, 2311.
134. P. Svoboda, M. Capka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 3059 (1972).
135. Н. А. Кузьмина, Е. Т. Чуковская, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1272.
136. Н. Г. Морозов, К. А. Андрианов, О. М. Радькова, А. М. Кругликов, С. А. Голубцов, Авт. свид. СССР № 192813 (1967); РЖХим., 1968, 6Н162.
137. К. А. Андрианов, О. М. Радькова, С. А. Голубцов, Н. Г. Морозов, Ж. общ. химии, 41, 1569 (1971).
138. Франц. пат. 1520444 (1968); РЖХим., 1969, 18С327.
139. M. S. Wrighton, M. A. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 96, 6235 (1975).
140. M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, J. Hetflejš, Tetrahedron, 50, 4787 (1971).
141. J. Dietzmann, D. Tomanova, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 123 (1974).
142. V. Bažant, M. Capka, J. Dietzmann, H. Fuhrmann, J. Hetflejš, H. Prazejus, Пат. ГДР 103902 (1974); РЖХим., 1975, 9Н154.
143. В. О. Рейхсфельд, В. Н. Виноградов, Н. А. Филлипов, Ж. общ. химии, 43, 2216 (1973).
144. В. О. Рейхсфельд, В. Н. Виноградов, Н. А. Филлипов, Г. П. Явшиц, Авт. свид. СССР № 383715 (1973); РЖХим., 1974, 10Н87.
145. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, в сб. IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1975, т. 2, ч. 1, стр. 44.
146. M. Capka, P. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovský, Chem. prum., 21/46, 324 (1971).
147. Е. П. Лебедев, В. О. Рейхсфельд, Ж. общ. химии, 38, 655 (1968).
148. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1610.
149. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Ж. общ. химии, 37, 2768 (1967).
150. M. Capka, P. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 2797 (1971).
151. P. Svoboda, M. Capka, J. Hetflejš, Там же, 37, 3059 (1972).
152. С. И. Садых-Заде, З. В. Султанова, М. А. Марданов, Синтез и превращения номерных соединений, Изд. АН АзербССР, Баку, 1967, стр. 91.
153. З. В. Белякова, Т. М. Якушева, С. А. Голубцов, Ж. общ. химии, 34, 1480 (1964).

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Тбилисский государственный университет