

УДК 678.84.765 : 54.07.09(047)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ**Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Морзунова М. М.**

Обобщен и систематизирован материал по мономерным, олигомерным и полимерным четырехчленным циклическим силазановым системам; даны основы теории их строения и реакционной способности. Подробно рассмотрены физические и химические свойства, методы анализа и некоторые аспекты практического применения указанных соединений. Обзор содержит исчерпывающую библиографию по органоциклодисилазановым соединениям, начиная с первых сведений о них и по 1978 г. (исключены такие полициклические системы, в которых четырехчленные циклы соединены через спироатом кремния).

Библиография — 164 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2112
II. Структура органоциклодисилазанов	2243
III. Химические превращения и свойства органоциклодисилазанов	2222
IV. Полимеры, содержащие циклодисилазановые звенья	2233
V. Применение органоциклодисилазанов	2243

I. ВВЕДЕНИЕ

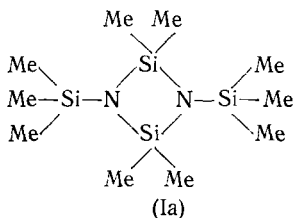
Стремительный прогресс современной химии кремнийазотсодержащих соединений привел к созданию и развитию таких специфических областей этого раздела химии, как химия четырехчленных циклических силазановых гетероциклов — органоциклодисилазанов. Это связано как с прикладным значением соединений подобного типа, поскольку они обладают высокой термической стабильностью, так и с интересом к чисто теоретическим вопросам, который обусловлен несколько необычным строением этих соединений.

В последние годы наблюдается бурное развитие исследований не только в области синтеза органоциклодисилазанов, но и в направлении изучения свойств и структуры соединений данного класса. При изучении этих соединений использован почти весь арсенал методов современной химии, в том числе ИК-, КР-, ПМР- и масс-спектроскопия, а также рентгеноструктурный анализ. Получены интересные данные, однако до сих пор не предпринимались попытки собрать и обобщить все эти сведения, если не считать вышедшего четыре года назад обзора [1]. Этот обзор, посвященный синтезу и применению органоциклодисилазанов, охватывает довольно широкий круг вопросов, и вполне естественно, что многие данные, относящиеся к структуре и свойствам таких соединений, в нем опущены; кроме того, за прошедшее со времени его опубликования время получены новые важные данные.

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований, посвященных изучению структуры, свойств и реакционной способности органоциклодисилазанов, и рассмотрены возможности их практического применения. Вопросы, связанные с синтезом мономеров циклодисилазановой структуры, подробно освещены в работах [1—3].

II. СТРУКТУРА ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

1,3-бис(Триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (Ia)



кристаллизуется в моноклинной сингонии; $a=6,75(2)$, $b=13,18(4)$, $c=11,22(3)$ Å, $\beta=104^{\circ}23' \pm 30'$, $V=968,7$ Å³, $D_m=0,998$ (плотность измеренная, определена флотацией диэтиленгликоль — метанол), $Z=2$, $D_c=1,003$ (плотность вычисленная), пространственная группа $P2_1/n$ (C_{2h} 5, № 14) [4].

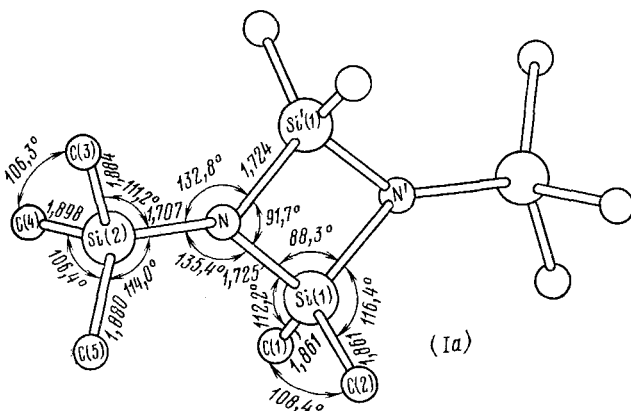
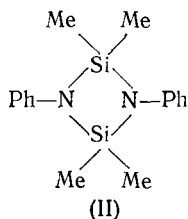


Рис. 1. Длины связей и углы между ними в молекуле 1,3-бис(триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (Ia) [4]

Как видно из рис. 1, связи кремний—азот в циклодисилазановом кольце несколько длиннее, чем экзоциклические связи кремний—азот, но короче, чем связи Si—N в гексаметилциклотрисилазане (1,78 (3) Å) [5, 6]. Среднее значение длины связи кремний—углерод (1,876 Å) соответствует обычным значениям [7]. Расстояние между противоположными атомами Si в цикле (2,476 Å) несколько больше, чем между противоположными атомами N (2,402 Å). Циклодисилазановое кольцо является высоконапряженным по сравнению с гексаметилциклотрисилазаном ($117 \pm 4^{\circ}$) или октаметилциклотетрасилазаном ($123 \pm 4^{\circ}$) [5, 6]. Соединение (Ia) имеет планарное строение: это подтверждено методом ПМР [8], с помощью которого обнаружен, кроме того, необычайно сильно выраженный π -характер экзоциклической связи Si—N [9].

Для 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (II)



найлены значения: $a=8,545$ (2), $b=16,820$ (3), $c=11,622$ (2) Å; $V=1670,38$ Å³, $Z=4$, $D_x=1,187$, пространственная группа P_{6ca} (№ 61) [10].

Молекула (II) имеет центр симметрии; циклодисилазановое кольцо — планарное, а два фенильных кольца взаимно параллельны. Длина эндоциклических связей Si—N в (II) (см. рис. 2) больше, чем в (Ia); длина связей Si—N в октаметилциклотетрасилазане равна 1,728 [11], в трисилиламине — 1,732 (2) [12]. Расстояние между противоположными атомами Si в цикле соединения (II) составляет 2,56 Å, что несколько больше, чем для (Ia), а расстояние между противоположными атомами N (2,37 Å) несколько меньше, чем для (Ia).

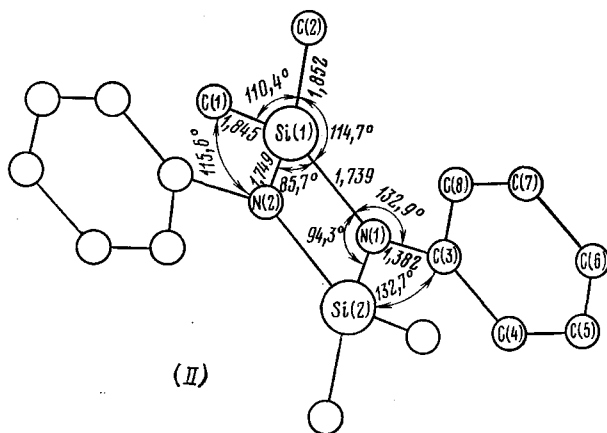


Рис. 2. Длины связей и углы между ними в молекуле 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетрамethylциклодисилазана (II) [10]

Определен π -электронный порядок связей в соединении (II), рассчитанный по методу ППП: $\rho(\text{Si—N})$ 0,346 и $\rho(\text{C—N})$ 0,325. Последнее значение согласуется с расчетными данными для $\rho(\text{C—N})$ 0,342, полученными в [13] по модифицированной формуле Коулсона. Найденные данные указывают на значительный вклад $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в связь Si—N [10].

Структура 1-метилдифенилсиллил-3-(1,1,3-триметил-3,3-дифенилсиланлил)-2,2,4,4-тетрамethylциклодисилазана (III) определена с помощью рентгеноструктурного анализа [14, 15]. Соединение (III) представляет собой бесцветные прозрачные моноклинные кристаллы; $a=15,790$ (10), $b=8,443$ (5), $c=27,944$ (16) Å; $\beta=103,9$ (2)°, $V=3616,3$ Å³, $D_m=1,122$ (определено флотацией), $Z=4$, $D_c=1,124$, пространственная группа $P2_1/c$ (C_{2h} 5, № 14) [14].

В соединении (III) среднее значение длин связей Si—C(Me) такое же, как для соединения (Ia), и соответствует обычному значению 1,870 Å [7]; среднее же значение длин связей Si—C(Ph) (1,879 Å) несколько выше общепринятой длины связи (1,843 Å) [7]. Связи Si—N в цикле длиннее, чем экзоциклические и чем связи Si—N в боковой цепи (рис. 3). Расстояние между противоположными атомами Si в цикле (2,484 Å), так же как для соединения (Ia), больше расстояния между атомами N (2,448 Å). Торсионные углы вдоль цепи составляют Si(1)N(3)Si(2)N(1) 80,19°; N(3)Si(2)N(1)Si(3) 135,76° [14].

Исследование кристаллической и молекулярной структуры 1,3-бис-(2,2,4,4,6-пентаметилциклотрисилоксанилоксидиметилсил) - 2,2,4,4-тетрамethylциклодисилазана (IV) показало [16], что бесцветные кристаллы этого соединения — триклинные, пространственная группа $P1$,

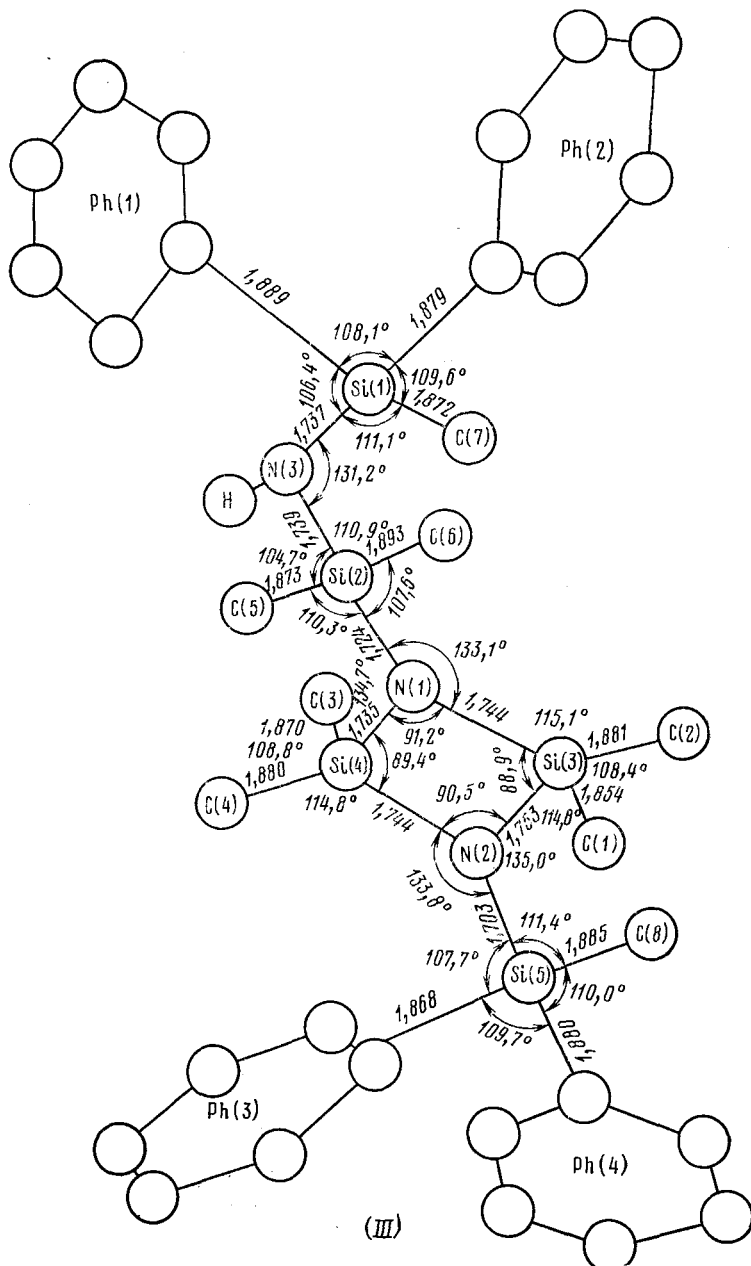


Рис. 3. Длины связей и углы между ними в молекуле 1-метилдифенилсильл-3-(1,1,3-триметил-3,3-дифенилсильланил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (III) [14]

$a=8,316$ (5), $b=10,528$ (5), $c=12,320$ (4) Å; $\alpha=76,65$ (3), $\beta=77,55$ (4), $\gamma=71,95$ (4)°; $Z=1$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении до $R=0,038$ по 2866 отражениям с $F^2 > 1,96\sigma$.

Молекула (IV) находится в центре симметрии. Двугранный угол между плоскостями трисилоксанового и дисилазанового циклов равен 21°.

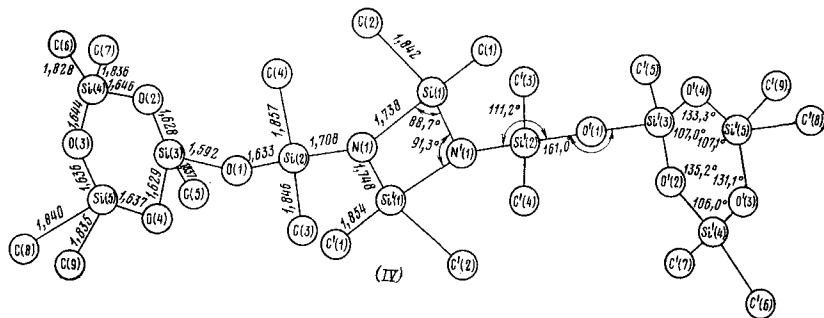


Рис. 4. Молекулярная структура 1,3-бис(2,2,4,4,6-пентаметилциклотрисилоксанилоксидиметилсил)-2,2,4,4-тетраметилциклотрисилоксанилоксидиметилсил) (IV) [16]. В левой части приведены длины связей Å, в правой — валентные углы, °

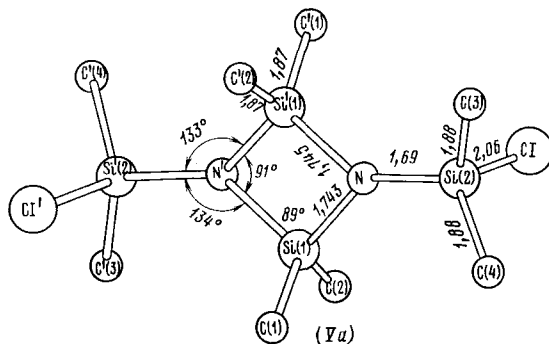


Рис. 5. Стереохимия молекулы 1,3-бис(диметилхлорсил)-2,2,4,4-тетраметилциклотрисилоксанилоксидиметилсил) (Va), длины связей и валентные углы [18]

Длины связей и углы в молекуле циклодисилазана (IV) представлены на рис. 4 [16].

Рентгеноструктурное исследование [17, 18] 1,3-бис(диметилхлорсил)-2,2,4,4-тетраметилциклотрисилоксанилоксидиметилсил) (Va) показало, что это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a=6,653$ (3), $b=11,527$ (4), $c=13,169$ (6) Å; $\gamma=111,91$ (03)°, пространственная группа $P2_1/b$, $Z=2$. Структура расшифрована прямым методом, уточнена м. н. к. в анизотропном приближении до R -фактора 6,9% с использованием 1003 отражений. Четырехчленный дисилазановый цикл — плоский. Структурных проявлений β -эффекта (взаимодействие $Cl \rightarrow Si$) не обнаружено [18]. Длины связей и валентные углы показаны на рис. 5.

Данных по строению фенилциклотрисилазанов известно крайне мало. Так, в работе [19] определена кристаллическая структура 1,3-бис(дифенилхлорсил)-2,2,4,4-тетрафенилциклотрисилоксанилоксидиметилсил) (VI) (рис. 6). Соединение (VI) кристаллизуется в триклинной сингонии; $a=11,192$, $b=12,016$, $c=9,707$ Å; $\alpha=102,68$, $\beta=78,07$, $\gamma=106,83$ °. Структура уточнена до R -фактора 10,6% по 1784 дифракционным отражениям с $1 > 3\sigma$. Установлено, что кристаллы представляют собой сольват 1:1 с бензолом. В элементарной ячейке содержится одна формульная единица, поскольку обе молекулы расположены в центрах симметрии решетки (пространственная группа $P1$). Атомы C(25), C(26), C(27) принадлежат сольватной молекуле бензола, расположенной в центре симметрии (1/2; 1/2; 1/2).

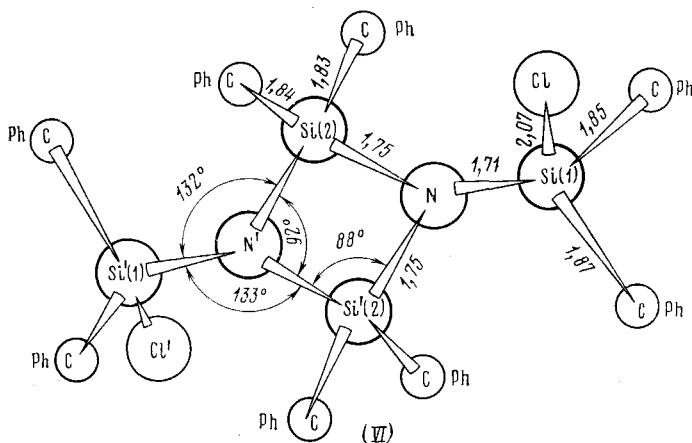


Рис. 6. Стереохимия молекулы 1,3-бис(дифенилхлорсил)-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазана (VI), длины связей и валентные углы [19]

По требованиям симметрии четырехчленный цикл — плоский. Длины связей Si—N в нем и валентные углы NSi(2)N' и Si(2)NSi'(2) хорошо согласуются с данными работ [6, 14]. Атом N имеет конфигурацию, близкую к плоской (сумма валентных углов равна 357°), что свидетельствует о делокализации пары его электронов за счет $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия с атомами Si(1), Si(2), Si'(2). Как и в ранее исследованных структурах [4, 14], экзоциклическая связь Si(1)—N (1,713 Å) короче эндоциклических Si(2)—N и Si'(2)—N (1,746 и 1,750 Å соответственно). Найденная длина связи Si(1)—Cl, равная 2,072 Å, заметно увеличена по сравнению с нормальной (2,01 Å) [20]; тем не менее соединение проявляет повышенную гидролитическую устойчивость [17, 19].

Таким образом, геометрические параметры молекул метил- и фенилсодержащего циклодисилазана (Va) и (VI) в основном совпадают. Наибольшие различия найдены при сравнении длин экзоциклических связей N—Si(R₂)Cl (1,690 Å для (Va) и 1,713 Å для (VI)) и Si—Cl (2,056 Å для (Va) и 2,072 Å для (VI)) [18]. Поэтому не представляется возможным обнаружить корреляцию между различиями в реакционной способности и геометрии молекул.

ИК-спектры N-алкил- или N-арилзамещенных циклодисилазанов изучены пока недостаточно. Установлено, что природа заместителей у атома N влияет на характер $d_\pi - p_\pi$ -связи, и соответственно наблюдается смещение области асимметричных валентных колебаний связи Si—N в циклодисилазане для фрагмента Si(NSi) [21—32].

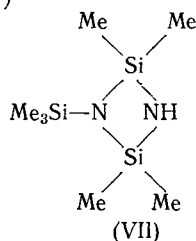
Изменение природы органического радикала у атома Si [21] такого влияния не оказывает (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Влияние природы органического радикала в циклодисилазане на величину сдвига валентных колебаний $\nu_{\text{as}}\text{Si}(\text{NSi})$, см⁻¹ [21]

Фрагмент	R					
	Me	Et	n-Pr	n-Bu	n-C ₆ H ₁₁	Ph
(Me ₂ Si—NR) ₂	912	955	—	923	953	963
(RSiNPh—NPh) ₂	—	917	917	919	—	—

Как уже отмечалось ранее [4], N-замещенные, особенно N-триорганосилилзамещенные органоциклодисилазаны — стабильные соединения. Однако вследствие того, что циклодисилазановое кольцо — высоконапряженная система, замена одного из заместителей у атома азота на водород приводит к получению химически довольно активных соединений [4, 33]. Это проявляется в аномальном расположении полос поглощения валентных колебаний. Так, в спектре 1-триметилсилил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (VII)



для ν_{NH} наблюдается смещение ближней полосы до 3510 см^{-1} (что указывает на повышенную кислотность протона у атома N) и соответственно средней полосы до 1000 см^{-1} . Для $\nu_{\text{Si-N-Si}}$ полоса поглощения, соответствующая валентным асимметричным колебаниям, которая, по мнению авторов работы [4, 34], характеризует также и циклодисилазановое кольцо, находится в области 870 см^{-1} .

Из анализа колебательных спектров метилциклодисилазанов найдено [35], что для фрагмента Si_4N_2 (который из-за так называемого барьерного эффекта атома Si в первом приближении можно рассматривать независимо от колебаний метильных радикалов и других функциональных групп при атомах Si) нельзя выделить колебания, принадлежащие отдельным связям Si—N (эндо- или экзоциклическим), и надо рассматривать колебания всего фрагмента как единого целого. К валентным колебаниям фрагмента Si_4N_2 отнесены частоты: 1050, 880, 770, 720, 460, 430 см^{-1} . Значения этих частот фактически не меняются при варьировании функциональных групп при атоме Si. В качестве наиболее характерных можно выделить полосы в области 1050 см^{-1} , сильные в ИК-спектре и отсутствующие в спектре КР, а также сильные поляризованные полосы в области 460 см^{-1} в спектре КР [35—37]. Для 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (Va) спектроскопически подтверждено, что скелет Si_4N_2 является плоским, поскольку соблюдается правило альтернативного запрета для валентных колебаний фрагмента Si_4N_2 , из которых три колебания (1050, 880, 430 см^{-1}) активны только в ИК-спектре, а три других (770, 720, 460 см^{-1}) — только в спектре КР. Этот результат хорошо согласуется и с данными рентгеноструктурного анализа [17]. Деформационные колебания фрагмента Si_4N_2 не рассматриваются, так как они лежат в области очень низких частот, где интерпретация их затруднена. Сравнение спектров жидкостей (расплав, 100°) и кристаллов показало, что при переходе из жидкого состояния в кристаллическое существенных изменений не наблюдается [35].

Колебательные спектры фенилциклодисилазанов интерпретировались на основании сравнения со спектрами дифенилсилана. Большинство колебаний бензольных колец характеристично либо по частоте, либо по частоте и форме, что позволяет отделить их от колебаний фрагмента Si_4N_2 . В спектрах КР полосы, соответствующие колебаниям бензольных колец, намного интенсивнее полос, обусловленных валентными

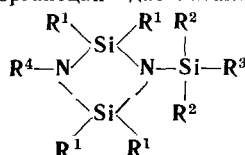
ТАБЛИЦА 2

Масс-спектры 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (II) [40]

<i>m/e</i>	<i>I</i> , %	<i>m/e</i>	<i>I</i> , %	<i>m/e</i>	<i>I</i> , %	<i>m/e</i>	<i>I</i> , %
301	1,9	148	4,8	104	2,7	72	3,1
		147	4,1	101	3,8	71	5,2
300	13,4	137	7,7	100	13,4	70	9,9
299	36,7	127	5,8	99	1,9	69	7,4
298	98	126	7,6	96	2,5	60	3,8
297	2	125	5,7	95	5,7	59	21,1
286	1,7	124	4	94	3,8	58	15,4
285	12,9	123	7,2	93	13,3	57	7,2
284	25	122	5,8	92	3,7	56	7,6
283	100	121	5,6	91	9,1	55	7
268	1	120	7,5	86	4,4	54	5,7
254	1,2	119	14,2	85	5	52	1,9
253	5,2	118	3,8	84	12,5	51	4
225	3,3	111	3,6	83	5,8	45	12,8
194	1,1	110	3,4	82	2,9	44	3,8
193	1,7	109	3,5	78	3,7	43	48,1
192	1,6	108	2,3	77	9,6	42	3,7
191	1,7	107	3,7	75	5,4	41	7,7
150	3,8	106	3,8	74	7,7	40	19,2
149,5	3,9	105	3,9	73	23,1	39	7,7
149	21						

ТАБЛИЦА 3

Химические сдвиги сигналов протонов для N-триорганосилил-N'-органоциклодисилазанов (VIII)–(XI) [27, 32]



Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\tau(R^1)$	$\tau(R^2)$	$\tau(R^4)$ *
(VIII)	Me	Me	Me	Me	9,85	10,04	7,55
(IX)	Me	Me	Me	Et	9,83	10,03	7,18 кв; 8,97 т.
(X)	Me	Me	Me	Ph	9,57	9,94	2,80–3,69 м.
(XI)	Me	Me	Ph	Me	9,87	9,72	7,53

* $J = 7$ Гц; обозначения: кв. — кватрет, т. — триплет, м. — мультиплет.

колебаниями фрагмента Si_4N_2 . К валентным колебаниям фрагмента Si_4N_2 отнесены частоты: 1020, 800, 720, 610, 540, 400 cm^{-1} [38].

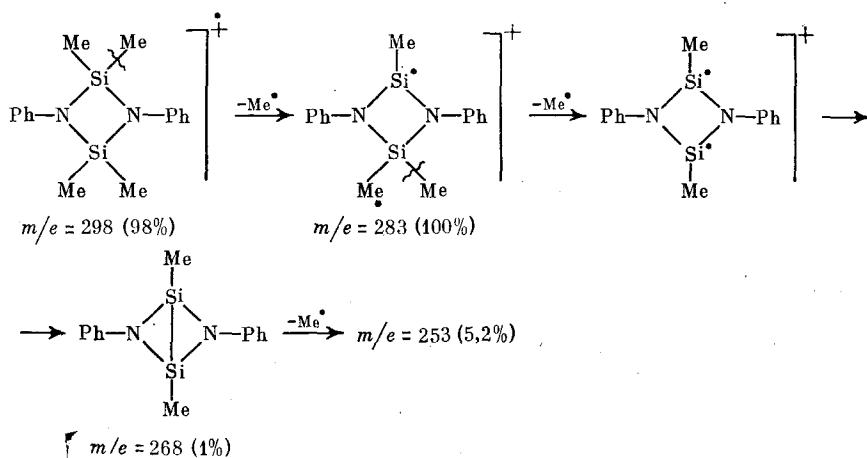
Как аналитическую для фенилциклодисилазанов можно выделить сильную в ИК-спектрах полосу в области 800 cm^{-1} . Изменение частоты этой полосы в зависимости от функциональных групп у экзоциклического атома Si для Н и ОН составляет 798 cm^{-1} ; Cl — 800 cm^{-1} , OEt — 801 cm^{-1} , NH_2 — 824 cm^{-1} [39].

Данные колебательных спектров хорошо согласуются с плоским строением четырехчленного силизанового кольца 1,3-бис(дифенилхлорсил)л)-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазана (VI). Для валентных колебаний $\nu_{(Si-N)}$ соблюдается правило альтернативного запрета: частоты,

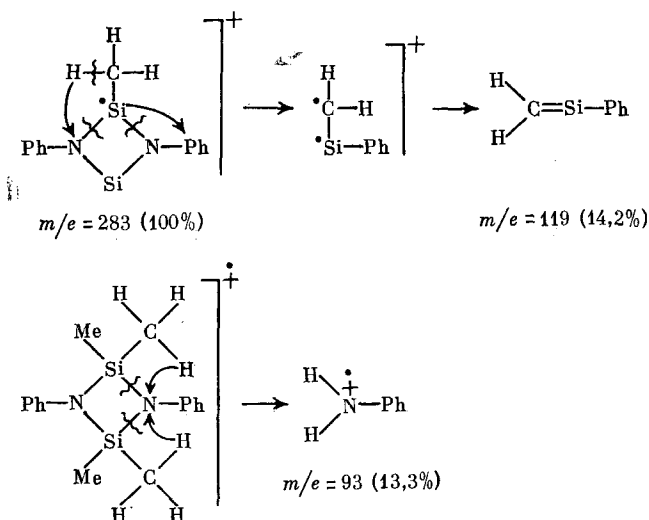
соответствующие колебаниям типов симметрии B_{2u} и B_{3u} (540 , 800 и 1020 см^{-1}), активны только в ИК-спектрах, а частоты, соответствующие колебаниям типов симметрии A_g и B_{1g} (400 , 610 и 720 см^{-1}) — только в спектрах КР [38].

Масс-спектры N-алкил- и N-арилзамещенных циклодисилазанов, а также интерпретация различия масс-спектрометрической фрагментации органоциклодисилазанов изложены в работах [21, 31, 40, 41].

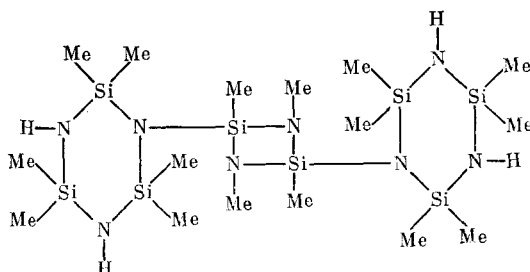
Характерной особенностью масс-спектров соединения (II) является высокая (98%) интенсивность пика молекулярного иона, распад которого происходит за счет последовательной потери метильных радикалов [40]. Переходы $M^+ \rightarrow (M - Me)^+ \rightarrow (M - 2Me)^+$ подтверждены наличием соответствующих метастабильных пиков.



Пик m/e 149 (см. табл. 2) отвечает двухзарядному молекулярному иону M^{2+} , а не однозарядному иону, образующемуся в результате распада с разрывом двух связей Si—N. Разрывы связей в цикле приводят к перегруппировочным ионам с m/e 119 и 93:



Для масс-спектров 1,3-диметил-2,4-бис(2,2,4,4,6,6-гексаметилциклотрисилазанил)-2,4-диметилциклодисилазана:



характерны следующие пики: m/e 580 (6%) $[M]^+$; 565 (49%) $[M-Me]^+$; 548 (19%) $[M-Me, -NH_3]^+$; 534 (100%) $[M-2Me, -CH_2]^+$; 519 (10%) $[M-3Me, -CH_4]^+$; 495 (9%), 482 (15%), 461 (14%), 275 (12%) [41].

Основные данные по спектрам ПМР N-алкил- и N-арилзамещенных циклодисилазанов представлены в работах [2, 22, 26—28, 41—53].

В спектрах ПМР циклодисилазановых производных соединения (Va) химический сдвиг сигналов протонов метильной группы, связанной с атомом Si циклодисилазанового кольца, равен $\tau=9,76-9,79$; для протонов метильных групп, связанных с экзоциклическим атомом Si, $\tau=10,01-10,05$ (10% - ный раствор в CCl_4) [27, 32]. Для ПМР-спектров 1,3-диметил-2,4-бис(2,2,4,4,6,6-гексаметилциклотрисилазанил) - 2,4 - диметилциклодисилазана (раствор в CH_2Cl_2 , внутренний стандарт $SiMe_4$) характерны следующие химические сдвиги сигналов протонов [41]: $\tau=9,96$ для протонов группы $SiMe_2$, $\tau=9,89$ для протонов $N(SiMe_2)_2$, $\tau=9,83$ для протонов $SiMe$, $\tau=7,43$ для протонов NMe . Химические сдвиги протонов циклодисилазановых соединений с различными органическими радикалами приведены в табл. 3.

Величина химического сдвига протонов метильных групп, связанных с эндоциклическим атомом кремния, для соединения (VIII) равна 9,85 и является промежуточной между значениями τ для (Ia) (9,79) и для 1,2,2,3,4,4-гексаметилциклодисилазана (XII) (9,89), а для соединения (XI) (9,57) — промежуточной между значениями 9,79 для соединения (Ia) и 9,37 для соединения (II) [26].

При фотолизе некоторых триалкилсилилазидов, таких как триметилсилилазид или *n*-пропилдиметилсилилазид, образуются циклодисилазановые соединения с различными органическими радикалами [53]. Дальнейший фотолиз этих циклодисилазанов приводит к образованию высокомолекулярных алкилсилилазидов. Фотолиз осуществлялся в реакторе «Rayonet» с использованием ламп «Rayonet RPR-2737»; освещение проводили периодами продолжительностью от 30 мин до 65 ч [53].

В литературе отсутствуют сообщения о систематических исследованиях органоциклодисилазанов квантовохимическими методами. Очевидно, это связано с тем, что эти методы появились сравнительно недавно, но они позволяют достаточно корректно анализировать электронную структуру молекул. Квантовохимические методы работают в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием и не были специально оптимизированы для расчета таких систем, как органоциклодисилазаны, которые отличаются большей ролью в электронной структуре *d*-АО кремния и большим разделением заряда в связях Si—N.

В одной из работ [54] использован вариант метода ССП МО ЛКАО ППДП [55] и проведены квантовохимические расчеты для циклодисилазанов. По сравнению с циклосилоксанами у циклодисилазанов квантовохимический расчет предсказывает более высокую электронную плотность на атоме Si. Меньшее разделение заряда в циклодисилазанах приводит к тому, что электростатическая составляющая, определяющая

двугранный угол, который составлен двумя атомами Si в цикле, в случае, если в вершине его будет атом N меньше, чем в случае атома O. Это и является причиной образования малых углов SiNSi и относительно больших SiOSi.

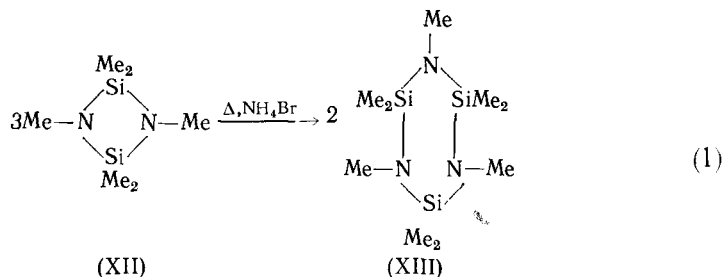
Одним из факторов, объясняющих причину устойчивости органоциклодисилазанов по сравнению с органоциклодисилоксанами, является наличие сильного дополнительного внутримолекулярного $p_\pi-p_\pi$ -взаимодействия противоположащих атомов азота. Индекс связи N...N в циклодисилазане составляет 0,478 а. е., что примерно в 10 раз больше, чем соответствующее взаимодействие O...O в циклодисилоксане. В циклодисилазанах величина взаимодействия N...N с увеличением размеров кольца быстро уменьшается и уже в восьмичленном кольце приближается к соответствующему взаимодействию O...O в циклодисилоксанах.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

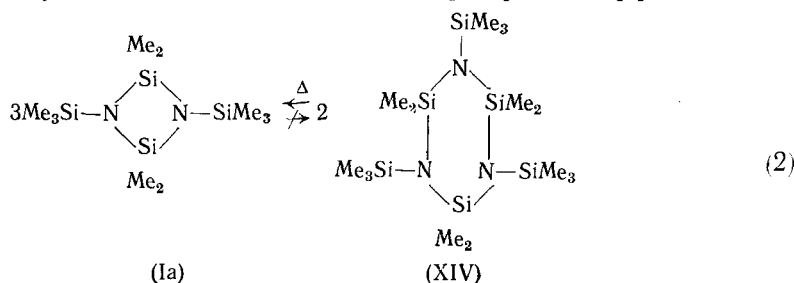
1. N-Алкил- и N-арилзамещенные циклодисилазаны

Рентгеноструктурным анализом [4, 14] показано, что угол между связями у атома N в циклодисилазанах деформируется и приближается к углу, соответствующему чистым p -орбиталям. Это проявляется в ослаблении эндоциклической связи Si—N при переходе от (XII) к (Ia) [8, 24]. Однако реакционная способность этой связи, хотя она и должна была бы повышаться в том же направлении, но в действительности падает. Так, соединение (XII) легко сольволизуется [56], тогда как соединение (Ia) более стабильно по отношению к воде и щелочам [2]. Стабильность по отношению к кислотам для циклодисилазанов с метильными заместителями у атома Si, в зависимости от заместителей у атома N, изменяется в следующем порядке: алкил < триметилсилил < арил.

Нагревание соединения (XII) или других N-метилированных циклодисилазанов в присутствии катализатора необратимо приводит к образованию 6-членного силазанового цикла [24, 57]:

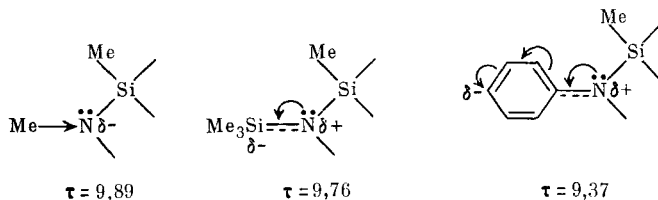


В то же время соединение (Ia) и N-фенилированные циклодисилазаны в аналогичных условиях перегруппировки не претерпевают [2].



Соединение (Ia) не реагирует с бромистым аммонием (как соединение (XII) по реакции (1)), а N-фенилированные циклодисилазаны реагируют только при температуре выше 400° С и то очень медленно, причем образуются смеси продуктов, не содержащие 6-членного силизанового цикла [2]. 1,3,5-трис(Триметилсилил)циклотрисилазаны вида (XIV) при повышенных температурах (400—425°) способны превращаться в циклодисилазаны по реакции (2), но даже при 450° эта реакция до конца не доходит [2].

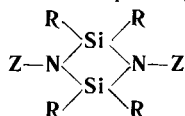
Различия в стабильности циклодисилазанов разных типов можно объяснить на основании различного распределения электронной плотности в молекуле. Заместители у N могут вызывать повышение или понижение электронной плотности в результате индуктивного влияния. Реакции по связи Si—N, например гидролиз, нормально протекают при протонировании атома азота и облегчаются с повышением нуклеофильного характера заместителя. Электронная плотность у атома N, а следовательно, и основность, в зависимости от заместителя понижается в следующем порядке: Me > Me₃Si > Ph; при этом устойчивость органоциклодисилазанов к электрофильной атаке повышается. Доля $d_{\pi}-p_{\pi}$ -вклада в связь Si—N цикла понижается в этом же порядке, что подтверждается изменением величины τ_{SiMe} [2, 8, 24]:



N-Фенилированные и N-триметилсилилированные циклодисилазаны обладают высокой термической стабильностью. Даже при 450° не наблюдается заметного разрушения цикла [58, 59]. В табл. 4 даны температуры, при которых исследуемые соединения теряют 1% массы [58].

ТАБЛИЦА 4

Температуры начала разложения органоциклодисилазанов [58, 59]

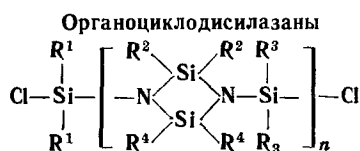


R	Z	t, °C	R	Z	t, °C	R	Z	t, °C
Ph	Me	392	Ph	Ph	455	Ph	m-C ₆ H ₄ F	418
Ph	Et	394	Me	n-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	432	Ph	m-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	384
Me	n-Bu	>223	Ph	n-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	443	Me	SiPh ₂ Me	416
Me	C ₆ H ₁₁	>317	Me	m-C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄	442	Me	SiPh ₃	439
Me	Ph	481	Me	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	365	Ph	SiMe ₃	421

2. Реакции α,ω -диорганосилилзамещенных циклодисилазанов

Большой интерес представляют превращения α,ω -диорганогалоген-силилзамещенных циклодисилазанов при действии электрофильных и нуклеофильных реагентов, приводящие к различным производным.

ТАБЛИЦА 5



Соединение	<i>n</i>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Ссылки
(Va)	1	Me	Me	Me	Me	64/0,08	68—69	[27, 61—63]
(Vб)	2	Me	Me	Me	Me	118/0,05	43,5	[61, 64]
(Vв)	3	Me	Me	Me	Me	186/0,01	109—110	[61, 64]
(Vг)	4	Me	Me	Me	Me	248/0,01	93	[61, 64]
(Vд)	5	Me	Me	Me	Me	287/0,005	149—152	[61, 64]
(Ve)	6	Me	Me	Me	Me	315/0,005	147	[61, 64]
(VI)	1	Ph	Ph	Ph	Ph	—	260	[60]
(XV)	1	Ph	Ph	Me	Ph	282/0,05	283	[60]
(XVI)	1	Ph	Ph	Ph	Me	282/0,05	106	[60]
(XVII)	1	Ph	Me	Ph	Me	218/0,05	139	[60]
(XVIII)	1	Ph	Ph	Me	Me	218/0,05	*	[60]
(XIX)	1	Ph	Me	Me	Me	144/0,005	41	[60]
(XX)	1	Me	Ph	Me	Me	134/0,005	73	[60]

* $n_D^{20} = 1,5863$.

В органоциклодисилазанах, содержащих атом хлора в боковой цепи, например (Va—Ve), (VI) и (XV—XX) (табл. 5), последний легко замещается на органический радикал при действии металлорганического соединения, например реактива Гриньяра [27, 34, 60—63]. Возможна также замена только одного атома Cl в соединениях (XXII—XXIV) (табл. 6) путем подбора соответствующего соотношения реагентов [61, 64]. Замену атомов Cl триорганосилоксигруппой можно осуществить за счет взаимодействия соединений типа (V) с соответствующими триорганосилонолятами натрия. Получаемые при этом триметилсилокси- и метилдифенилсилоксизамещенные циклодисилазаны (XXV) (XXVI) — жидкости; трифенилсилоксизамещенные циклодисилазаны (XXVII) — твердые соединения, причем олигомеры с нечетным *n* — кристаллические продукты, а с четным — воскообразные (табл. 6) [61].

1,3-бис(Диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXVIII) (табл. 6) можно получить из соединения (Va) взаимодействием с литийалюминийгидридом [27, 62, 63] или же путем нагревания 1,1,3,3-тетраметилдисилазана в присутствии метилата натрия или KOH [65, 66]; 1,3-бис(дифенилсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазан (XLII) получен взаимодействием дифенилдиаминосилана с дифенилсиланом по реакции (3) при мольном соотношении реагентов от 1:3 до 1:4 в присутствии триметилсилонолята калия в качестве катализатора [67, 68].

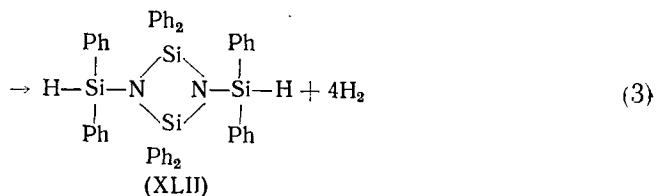
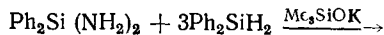
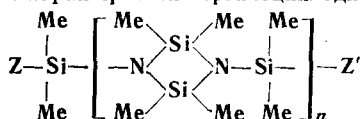


ТАБЛИЦА 6

Физические характеристики органоциклодисилазанов



Соединение	Z, Z'	n	T. кип., °C/мм рт. ст.	T пл., °C	n_D^{20}	Ссылки
(Ia)	Z=Z'=Me	1	85/7	39	1,4237*	[61]
(Iб)	Z=Z'=Me	2	104/0,005	20	1,4553	[61]
(Iв)	Z=Z'=Me	3	169/0,005	100	—	[61]
(XXIa)	Z=Z'=Ph	1	133/0,03	62	—	[61]
(XXIб)	Z=Z'=Ph	2	185/0,005	—	1,5093	[61]
(XXIв)	Z=Z'=Ph	3	275/0,02	—	1,535**	[61]
(XXIIa)	Z=Me; Z'=Cl	1	103/12	52	—	[61]
(XXIIб)	Z=Me; Z'=Cl	2	121/0,005	28	—	[61]
(XXIII)	Z=Ph; Z'=Cl	1	109/0,3	—	1,4892	[61]
(XXIV)	Z= <i>n</i> -C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ ; Z'=Cl	1	165/0,005	49	—	[61]
(XXVa)	Z=Z'=Me ₃ SiO	1	105/1	12	1,4227	[34, 61]
(XXVб)	Z=Z'=Me ₃ SiO	2	146/0,005	3	1,4425	[61]
(XXVв)	Z=Z'=Me ₃ SiO	3	205/0,01	18	1,4581	[61]
(XXVIa)	Z=Z'=MePh ₂ SiO	1	226/0,01	—	1,5338	[61]
(XXVIб)	Z=Z'=MePh ₂ SiO	2	274/0,001	39	1,5219	[61]
(XXVIIa)	Z=Z'=Ph ₃ SiO	1	—	189—191	—	[61]
(XXVIIб)	Z=Z'=Ph ₃ SiO	2	320—330/0,002	95***	—	[61]
(XXVIIв)	Z=Z'=Ph ₃ SiO	3	—	160	—	[61]
(XXVIII)	Z=Z'=H	—	73/10	—	1,4308	[27, 62, 63]
(XXIX)	Z=Z'=NH ₂	1	108/12	36	—	[62, 63]
(XXX)	Z=Ph; Z'=NH ₂	1	87/0,005	—	1,4880	[61]
(XXXI)	Z=Z'=NHMe	1	118/8	—	1,4518	[62, 63]
(XXXII)	Z=Z'=NMe ₂	1	113—114/4	—	1,4530	[63]
(XXXIIa)	Z=Z'=NEt ₂	1	164/12	7—8	1,4584	[59, 63]
(XXXIIб)	Z=Z'=NEt ₂	2	152/0,01	—2	1,4675	[59]
(XXXIIв)	Z=Z'=NEt ₂	3	224/0,01	65	—	[59]
(XXXIIг)	Z=Z'=NEt ₂	4	280/0,005	91	—	[59]
(XXXIV)	Z=Z'=NC ₆ H ₁₀	1	142—144/0,1	42—43	—	[61]
(XXXV)	Z=Z'=NHPh	1	—	106—107	—	[63]
(XXXVI)	Z=Z'=OH	1	—	122—123	—	[27, 62, 63, 80]
(XXXVII)	Z=Z'=OMe	1	104—106/6	—	1,4368	[26, 62, 63]
(XXXVIII)	Z=Z'=OEt	1	115—116/8	—	1,4342	[26, 62, 63]
(XXXIX)	Z=Z'=H =OCH(CH ₃) ₂	1	85/1	—	1,4298	[63]
(XL)	Z=Z'=OPh	1	147— 149/0,02	44—45	—	[63]
(XLI)	Z=Z'=OCOCH ₃	1	95— 97/0,2	49—52	—	[63]

* При 45°C.

** При 50°C.

*** Приведена температура размягчения.

Дегидроконденсация может быть использована для направленного синтеза органоциклодисилазанов, содержащих водород у эндоциклического атома Si, например [69]:

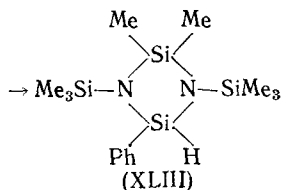
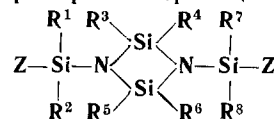


ТАБЛИЦА 7

Физические характеристики органоциклодисилазанов

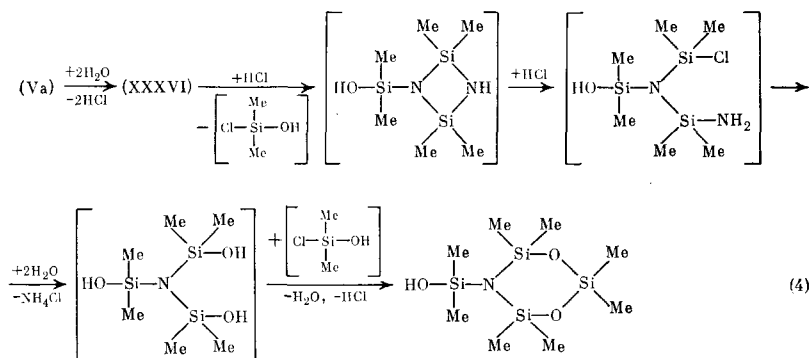


Соединение	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	Ссылки
(XLII)	H	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	224—225	—	[39, 67, 68]
(XLIV)	OH	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	158	—	[39, 60, 80]
(XLI)	NH ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	235—236	—	[39]
(XLVI)	OEt	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	—	1,5795	[39]
(XLVII)	Me	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	120/0,03	51	—	[60]
(XLVIII)	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	Me	Me	124/0,005	—	1,5210	[60]
(XLIX)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	—	97	—	[60]
(L)	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	—	144	—	[40, 60]
(LI)	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	—	260	—	[60]
(LII)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	—	150	—	[60]
(LIII)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	—	215	—	[60]
(LIV)	NH(C ₃ H ₇)	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	248—251	—	[60]
(LV)	NMe ₂	Me	C ₃ H ₄ F	Me	C ₃ H ₄ F	Me	C ₃ H ₄ F	Me	C ₃ H ₄ F	140—142/0,1	80—85	—	[70]
(LVI)	NMe ₂	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	206—210/0,01	—	1,5728	[70]
(LVII)	NMe ₂	Me	CH ₂ =CH	Me	CH ₂ =CH	Me	CH ₂ =CH	Me	CH ₂ =CH	104—106/0,2	—	1,4849	[70]
(LVIII)	NMe ₂	Me	Et	Me	Et	Me	Et	Me	Et	138—140/0,2	—	1,4722	[70]

Взаимодействие органоциклодисилазанов (V) с аммиаком, аминами или амидами приводит к получению соответствующих азотсодержащих циклодисилазанов (XXIX) — (XXXV) (табл. 6) [27, 33, 61—63, 70, 71]. Другие органоциклодисилазаны с группами NH_2 , NHR или NR_2 ($\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{-Bu}$, трет-Bu , Ph , SiMe_3) получают путем термической конденсации органоаминосилазанов $\text{R}_n\text{Si}(\text{NHSiR}'_3)_{4-n}$ ($n=0-2$) или тетраалкил(арил)-аминосилазанов [72—76].

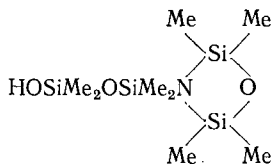
Гидролизом органоциклодисилазанов (Va), (VI), (XV) — (XVIII) и (XXIX) получены оксипроизводные циклодисилазанов (XXXVI) (табл. 6) и (XLIV) (табл. 7) [27, 63, 77—80].

При исследовании гидролиза органоциклодисилазанов обнаружено [77, 78], что на состав конечных продуктов гидролиза соединений (V) и (XXIX) влияют не только кислотность среды и количество гидролизующего агента, как это имеет место в случае гидролиза аминосилазанов и силазанов, но и порядок смешения исходных компонентов. Установлен механизм гидролиза.



Раскрытие циклодисилазанового кольца в процессе гидролиза соединения (Va) объясняется, по-видимому, действием хлористого водорода, выделяющегося в первый момент реакции, а образование силазансилоксанового цикла 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидиметилсиллил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трисилациклогексана — межмолекулярной конденсацией промежуточных продуктов реакции (4) при действии воды.

Анализ исходных и конечных соединений проводился на основании масс-спектрометрических данных [81] и данных рентгеноструктурного анализа [79]. На основании найденных закономерностей установлено строение продукта гидролиза соединения (XXXVI) [81]. Наличие в масс-спектре этого соединения пика молекулярного иона с m/e 295 и максимального по интенсивности пика иона $(\text{M}-\text{Me})^+$ с m/e 280 однозначно свидетельствует о присутствии в молекуле трех атомов O и одного N. Высокая интенсивность (12%) пика иона $(\text{M}-\text{MeOSiMe}_2)^+$ с m/e 206 говорит о наличии диметилоросилановой группы при атоме N, находящемся в цикле. Для линейных силоксанов не характерна потеря концевой группы при распаде под действием электронного удара. Это позволяет исключить альтернативную структуру с 4-членным циклом:



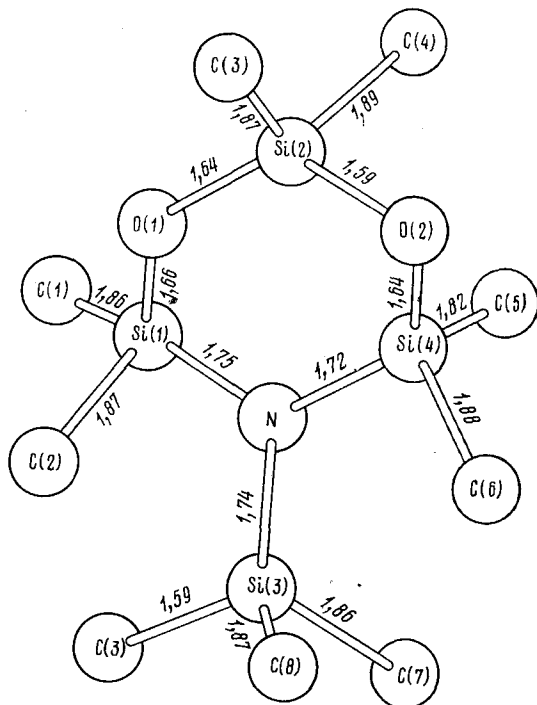
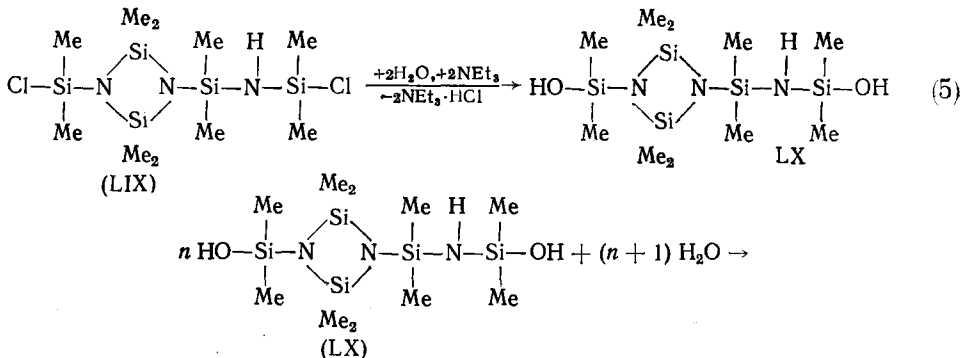
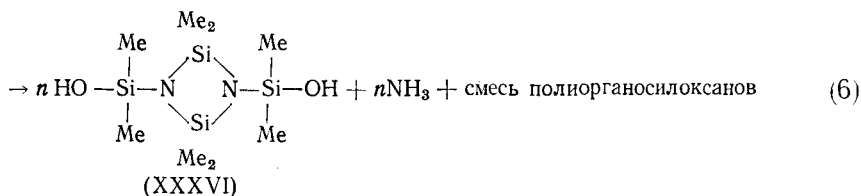


Рис. 7. Стереохимия молекулы 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидиметилсиллил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трисилациклогексана [81]

предложенную в работе [80], и подтвердить структуру 6-членного цикла 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидиметилсиллил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трисилациклогексана. Это соединение (рис. 7) кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a=6,366(2)$, $b=19,161(6)$, $c=13,423(5)$ Å; $\beta=105,25(10)^\circ$, пространственная группа $P2_1/C$, $Z=4$.

При гидролизе 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсиллилциклодисилазана (LIX) на направление реакции влияет соотношение между количеством циклодисилазана и гидролизующего агента [82]; в зависимости от условий гидролиза образуется или 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-оксидисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсиллилциклодисилазан (LX) (реакция (5)), или продукты его дальнейшего превращения и смесь полиорганосилоксанов [82] (реакция (6)):

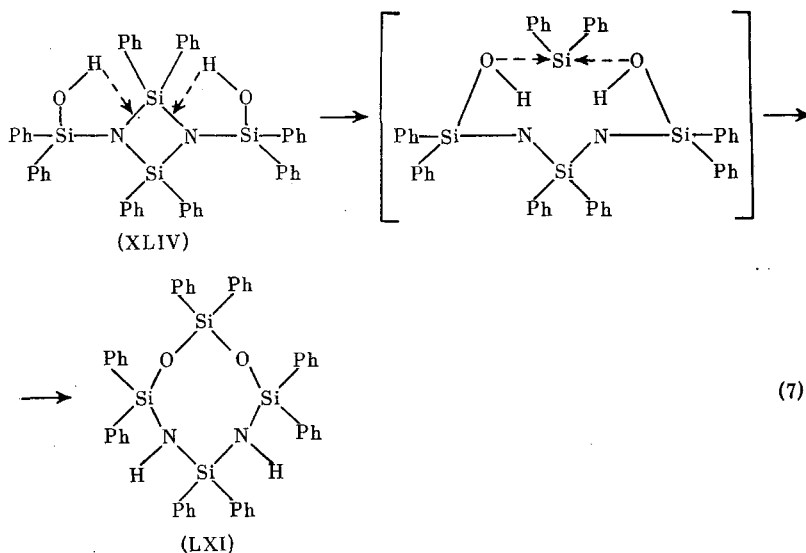




В отличие от метилциклодисилазанов гидролиз 1,3-бис(дифенилсидил)замещенных тетрафенилциклодисилазанов независимо от условий протекает с сохранением циклодисилазанового кольца [39].

Исследование влияния функциональных групп (Cl, H, OH, NH₂, OEt), связанных с экзоциклическим атомом Si в фенилциклодисилазанах (VI) (см. табл. 5) и (XLII) — (XLVI) (табл. 7), на их гидролитическую стабильность показало, что гидролиз по функциональным группам Cl и NH₂ протекает во времени, а конечный продукт представляет собой трудноразделимую смесь исходного соединения и продукта гидролиза. Фенилциклодисилазаны с заместителями OEt или H в тех же условиях гидролитически стабильны [39].

При разделении продуктов гидролиза фенилциклодисилазанов выделено ~2—3% соединения 2,2,4,6,6,8,8-октафенил-1,3-диокса-5,7-диаза-2,4,6,8-тетрасилациклооктана (LXI). Таким образом, гидролиз фенилциклодисилазанов по связи Si—X (X=Cl или NH₂), независимо от условий его проведения, сопровождается в незначительной степени гидролитическим расщеплением по связи Si—N (реакция (7)), приводящим к расширению четырехчленного циклодисилазанового кольца [83]:



Следует отметить, что разделение соединений (XLIV) и (LXI) представляет значительные трудности и достигается только многократной перекристаллизацией из бензола. Присутствие (LXI) приводит к понижению температуры плавления соединения (XLIV) от 157—158 до 141—150° [83].

Строение полученного соединения (LXI) установлено рентгеноструктурным анализом. Кристаллы (LXI) — триклинные, пространственная группа *P*1. Параметры решетки: $a=14,912$; $b=13,258$; $c=14,218$ Å;

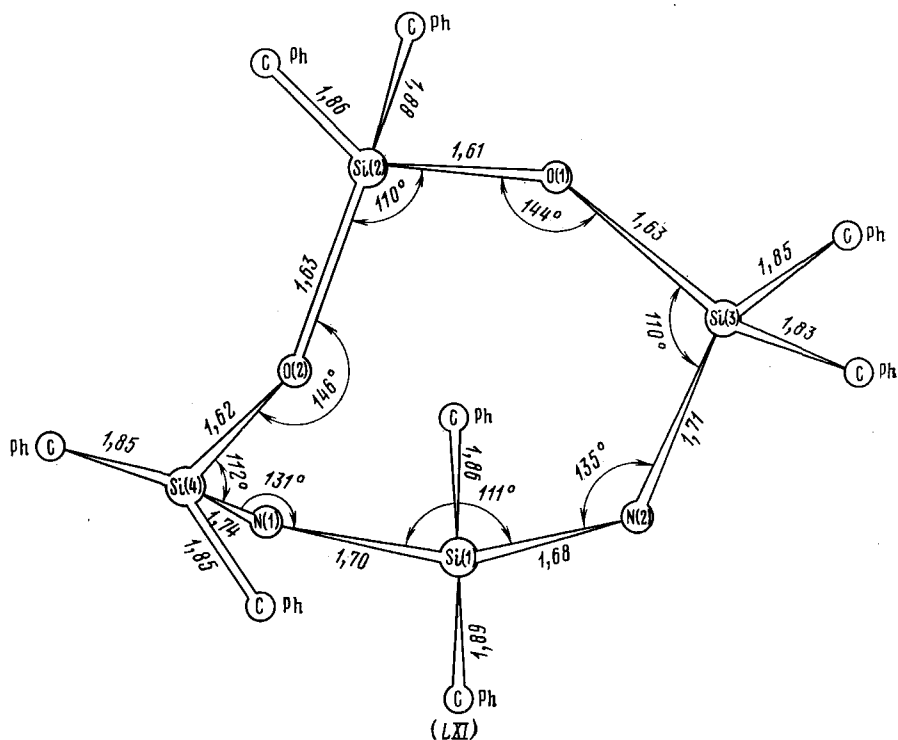
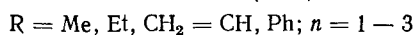
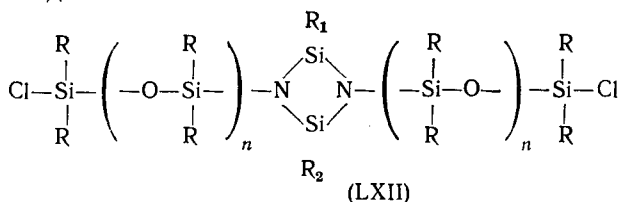


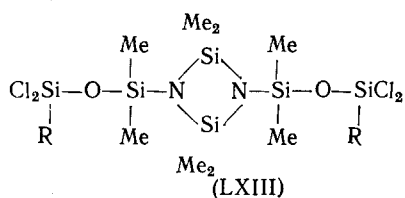
Рис. 8. Стереохимия молекулы, углы и длины связей 2,2,4,4,6,6,8,8-октафенил-1,3-диокса-5,7-диаза-2,4,6,8-тетрасилациклооктана (LXI) [72]

$\alpha = 124,61$; $\beta = 104,64$; $\gamma = 91,24^\circ$. Структура расшифрована по 2827 отражениям и уточнена до R -фактора 11,6% (рис. 8) [83].

Гидролизом циклодисилановых олигомеров (LXII) получены соответствующие $\alpha\omega$ -диоксипроизводные [80, 84, 85], представляющие собой маслянистые жидкости.

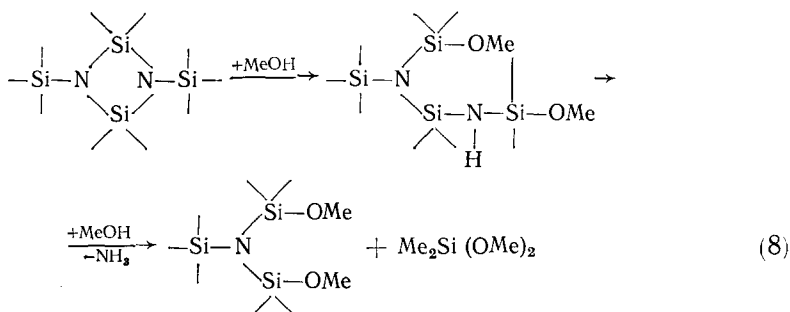


Взаимодействием оксипроизводных метилциклодисиланов с метилил или фенилтрихлорсиланом в присутствии акцептора хлористого водорода получены тетрахлорфункциональные производные (LXIII) [86]:



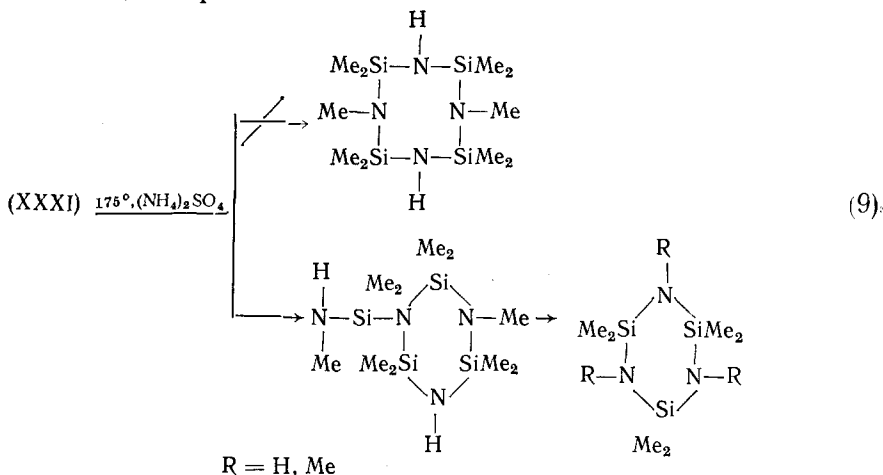
Взаимодействием органоциклодисилазанов со спиртами, фенолами и ледяной уксусной кислотой получены соответствующие производные (XXXVII) — (XLI) (см. табл. 6) [27, 62, 63].

При алкоголизе органоциклодисилазанов (реакция (8)) действием большого (16-кратного) избытка спирта, например метанола, расщепляется циклическая связь Si—N, причем образуются симметричные и несимметричные силиламины [26]:



N,N'-бис(Диорганогалогенсилилированные) циклодисилазаны, а также их соответствующие алкокси- и феноксипроизводные (XXXVII) — (XL) (табл. 6) при нагревании до температуры кипения в присутствии каталитических количеств сульфата аммония не изменяются. Нагревание 1,3-бис(диметиламиносилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (XXIX) с сульфатом аммония (24 часа, 200°) приводит к смеси продуктов, из которых выделен только гексаметилциклотрисилазан (15%), хотя соединение (XXIX) при кипячении (236°) без катализатора не претерпевает каких-либо изменений [63].

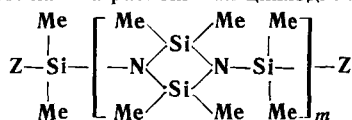
В работе [63] утверждается, что при нагревании 1,3-бис(диметил(метиламино)силил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (XXXI) (реакция (9)) до 175° с сульфатом аммония расширяется цикл и образуется 1,2,2,4,4,5,6,6,8,8-декаметилциклотетрасилазан (38%). Однако другие авторы [87] показали, что в результате этой реакции получается смесь N-метилциклотрисилазанов:



Андрианов и сотр. [88] показали, что при нагревании (1,5 ч, 60°) в присутствии силианолята тетраметиламмония (0,05%) из соединения (XXIX) по реакции (10) образуется октаметилциклотетрасилазан (36%). Перегруппировка с расширением цикла наблюдается в тех же

ТАБЛИЦА 8

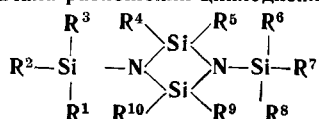
Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]



m	Z			
	Me	Ph	MePh ₂ SiO	Ph ₃ SiO
1	503	>369	427	418
2	>340	422	419	419
3	462	426	—	418
5	459	—	—	—
7	395	—	—	—

ТАБЛИЦА 9

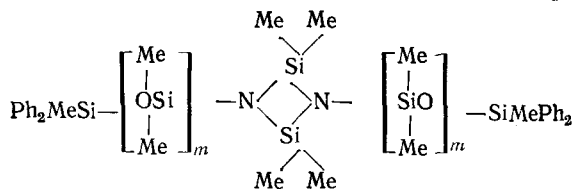
Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	t, °C
Me	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	421
Ph	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	416
Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	417
Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Me	414
Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Me	411
Ph	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	418
Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Me	439

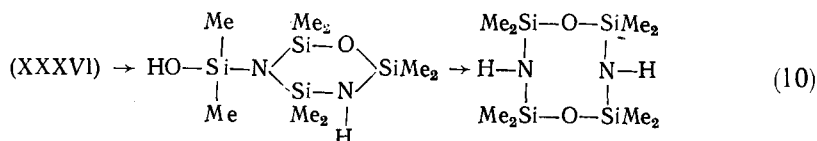
ТАБЛИЦА 10

Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]

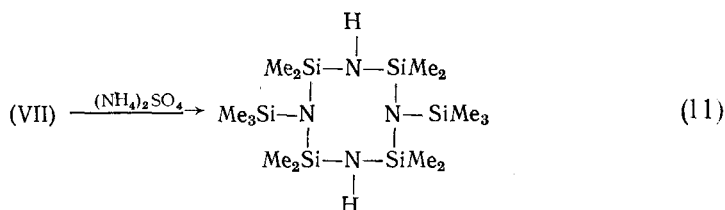


m	1	2	3	4
t, °C	427	417	413	411

условиях и в случае 1,3-бис(диметил оксисиллил)-2,2,4,4-тетрамethylциклодисилазана (XXXVI) [88]:



1-Триметилсиллил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (VII) при нагревании не изменяется, но в присутствии сульфата аммония (1%) при 190° превращается по реакции (11) в димер с восьмичленным циклом [89]:



Характеристики производных α,ω -диорганосилилзамещенных олигомерных циклодисилазанов представлены в табл. 6 и 7.

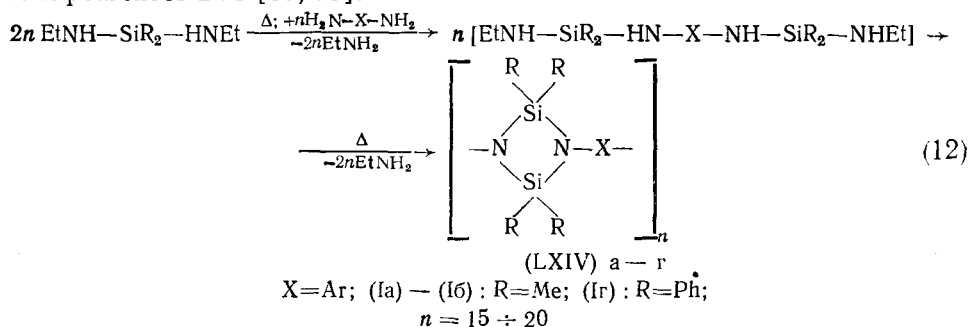
Данные по термической устойчивости некоторых органоциклодисилазанов [58] представлены в табл. 8—10.

IV. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ

Синтез полимеров (LXIV) (табл. 11) обычно осуществляется двумя способами — поликонденсацией ароматических диаминов с диаминосиланами и каталитическим силилированием алифатических или ароматических диаминов органосиланами $R_n\text{SiH}_{4-n}$, где $n = 1$ и 2 .

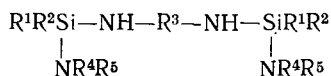
1. Поликонденсация ароматических диаминов с диаминосиланами

Полимеры (LXIVa—г) образуются по реакции (12) при соотношении реагентов 2 : 1 [59, 90].

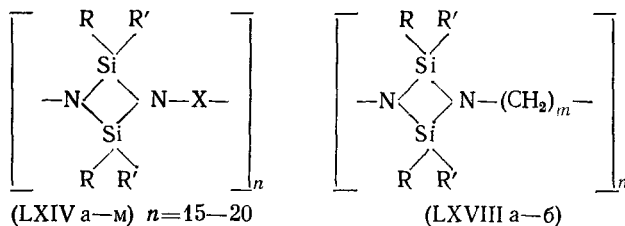


В качестве силильного компонента служат N,N' -алкилэтилзамещенные диаминосилааны, у которых аминный остаток легко стщепляется. Из ароматических диаминов применялись 1,4-, 3,3'-, и 4,4'-функциональные соединения. Образование промежуточного продукта по реакции (12) происходит легко при 135—260° (в зависимости от R); циклизация требует более высоких температур ~400°. Реакцию можно проводить в расплаве или в высококипящем растворителе, однако оба метода не совсем удовлетворительны, так как выход не превышает 75%. Дальнейшему протеканию реакции препятствует сильное возрастание вязкости или нерастворимость образующихся продуктов при увеличении степени конденсации. Поэтому полученная степень конденсации для соединений (LXIVa—г) составляет всего 15—20.

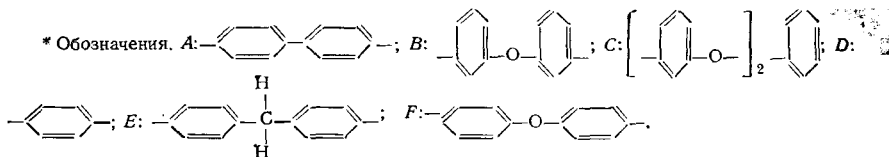
Аналогичным образом, нагревая при высокой температуре соедине-



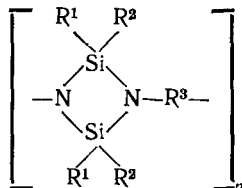
Циклодисилазановые полимеры [59]



Соединение	R	R'	X*	Т. размягчения, °С	Структурная единица
(LXIVa)	Me	Me	A	133	$C_{16}H_{20}N_2Si_2$
(LXIVб)	Me	Me	B	—	$C_{16}H_{20}N_2OSi_2$
(LXIVв)	Me	Me	C	—	$C_{22}H_{24}N_2O_2Si_2$
(LXIVг)	Ph	Ph	A	> 315	$C_{36}H_{28}N_2Si_2$
(LXIVд)	Ph	Ph	D	> 328	$C_{30}H_{24}N_2Si_2$
(LXIVе)	Ph	Ph	E	212	$C_{37}H_{30}N_2Si_2$
(LXIVж)	Ph	Ph	F	68	$C_{36}H_{28}N_2OSi_2$
(LXIVз)	H	Ph	D	> 315	$C_{18}H_{16}N_2Si_2$
(LXIVи)	H	Ph	A	> 315	$C_{24}H_{20}N_2Si_2$
(LXIVк)	H	Ph	E	> 315	$C_{25}H_{22}N_2Si_2$
(LXIVл)	Me	Ph	A	117	$C_{26}H_{24}N_2Si_2$
(LXIVм)	Me	Ph	E	83	$C_{27}H_{26}N_2Si_2$
(LXVIIIa)	Ph	Ph	$-(CH_2)_4-$	61	$C_{28}H_{28}N_2Si_2$
(LXVIIIб)	Ph	Ph	$-(CH_2)_6-$	24	$C_{30}H_{32}N_2Si_2$

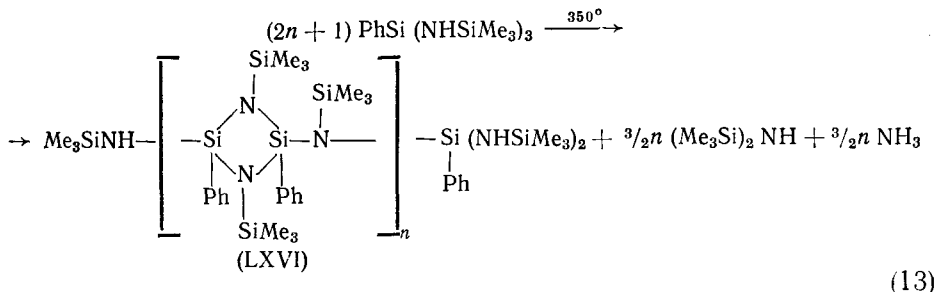


которое в свою очередь образуется при нагревании соединения $R^1HN-SiR^1R^2-NHR^4$ с диамином $H_2NR^3NH_2$, получают циклодисилазановые полимеры (LXV), где $R^1, R^2 = F, H$, алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, арил [или $R^1, R^2 = -(CH_2)_m-$], R^3 — арилен или двухвалентный остаток полиариленоксида, полиариленсульфида, полиариленсульфона [90—95]:



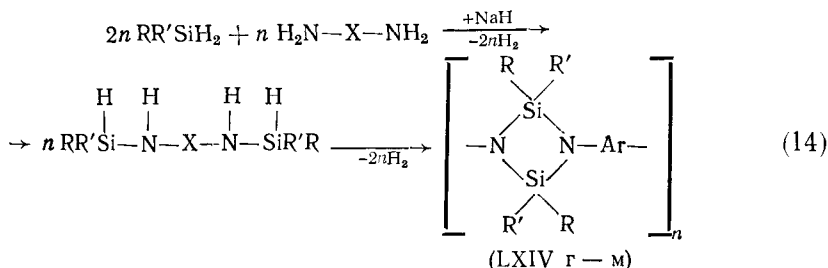
Получены твердые, не слишком хрупкие полимеры слегка желтоватого цвета. Они нерастворимы в различных органических растворителях и в воде даже после продолжительного кипячения. Такие полимеры не плавятся при температурах до 600° .

Термическая конденсация *трис* (триметилсилиламино) фенилсилана (реакция (13)) приводит к образованию олигомеров (LXVI) [25].



2. Поликонденсация ароматических и алифатических диаминов с ди- и моноорганосиланами

Полимеры (LXIVг — м) с более высокой степенью полимеризации можно получить каталитическим силилированием первичных ароматических диаминов ди- и моноорганосиланами [59]



(LXIV г — ж): R=R'=Ph; (LXIV з — к): R=H, R'=Ph; (LXIV л, м): R=Me, R'=Ph

Реакции (14), катализируемые щелочными металлами или их гидридами, при 50—150° протекают очень быстро. В качестве растворителей могут применяться как полярные (эфир), так и неполярные (бензол, ксилол и др.) растворители. Побочным продуктом реакции является только водород; выходы составляют ~100%. Свойства полученных полимеров (LXIVг — м) представлены в табл. 11. α,ω -Полиметиленамины конденсируются с дигидроорганосиланами в присутствии катализаторов (Na, K, NaH) с образованием полимеров (LXVIII) [96]. Автор работы [59] осуществил реакцию дифенилсилана с этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном, 1,6-диаминогексаном при 30—85° с количественными превращениями исходных реагентов. При этом, если жесткость бензольного остатка ароматических 1,4-, 3,3'- и 4,4'-диаминов четко определяет структуру образующихся по реакции (14) полимеров (LXIV), то вследствие гибкости метиленовой цепочки алифатических диаминов в этом случае возможно образование двух изомерных полимеров:

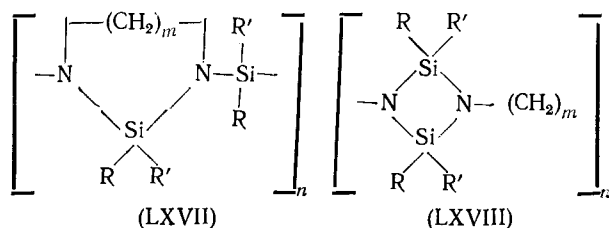
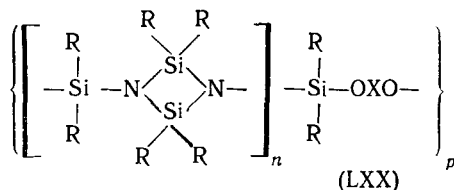
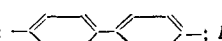

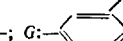


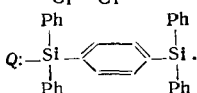
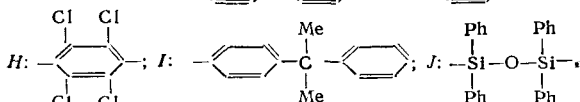
ТАБЛИЦА 12

Циклодिसилазановые полимеры [59]



Соединение	<i>n</i>	R	X*	Т. размягчения, °С	Структурная единица
(LXXа)	1	Me	A	330	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXб)	2	Me	A	99	C ₂₆ H ₅₀ N ₄ O ₂ Si ₇
(LXXв)	3	Me	A	127	C ₃₂ H ₆₈ N ₆ O ₂ Si ₄
(LXXг)	4	Me	A	119	C ₃₈ H ₈₆ N ₈ O ₂ Si ₁₃
(LXXд)	1	Me	D	90	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXе)	1	Me	G	—	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXж)	1	Me	H	238	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXз)	1	Me	I	145	C ₂₃ H ₃₈ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXи)	1	Me	J	—	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂ Si ₆
(LXXк)	1	Ph	A	324	C ₆₀ H ₄₈ N ₂ O ₂ Si ₄
(LXXл)	1	Ph	Q	101	C ₇₈ H ₆₄ N ₂ O ₂ Si ₆

* Обозначения: A: ; D: ; G: 



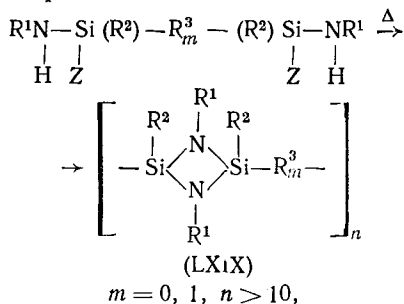
полиметиленовая цепочка или является составной частью цикла (LXVII), или же связывает дисилазановые циклы (см. (LXVIII) табл. 11).

Полимеры (LXIVа — м) при получении выпадают из раствора в виде светлого порошка, который в большинстве случаев имеет желтоватый оттенок из-за осмоления амина. Если проводить поликонденсацию в расплаве, то полимеры получают в виде монолитов с очень высокой вязкостью. Полимеры (LXVIII) пластичны и прозрачны. Растворимость полимеров (LXIV) в органических растворителях очень мала за исключением (LXIVл) и (LXIVм); полимеры (LXVIII) хорошо растворяются как в ароматических, так и в алифатических растворителях. Температуры размягчения для некоторых полимеров (табл. 11) лежат выше точек разложения, что объясняется уменьшенной подвижностью и жесткостью молекулярных цепей [59].

Термическая стабильность полимеров (LXIV) и (LXVIII) изучена весьма подробно [59]. Полимеры (LXIVг—ж) разлагаются при 360—380° в атмосфере азота. Ароматический остаток, связанный с атомом N цикла, оказывает лишь небольшое влияние на стабильность полимеров. Температура разложения мало меняется также при варьировании заместителей у атома Si (полимеры (LXIVа, г, и, л). Если температура начала термического разложения у всех исследованных полимеров не зависит от природы органического обрамления у атома Si, то степень потери массы сильно зависит от природы органических групп. Так, соединения (LXIVе, и, к) теряют при 600° до 30—35% первоначальной мас-

сы и дальше не разлагаются. Термическая стабильность (LXVIII) невысока и сильно зависит от длины метиленовой цепочки.

Термостойкие циклодисилазановые полимеры (LXIX) могут быть получены нагреванием тетразамещенного аминодисилана:



Здесь Z — остаток первичного амина; R^1 — алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, циклоалкенил, аралкил, аралкенил, алкарил, алкениларил, алкиниларил или арил; R^2 — то же или OR^1 ; R^3 — алкилен, алкенилен, алкинилен, аралкинилен, биарилен и т. д. [97—101].

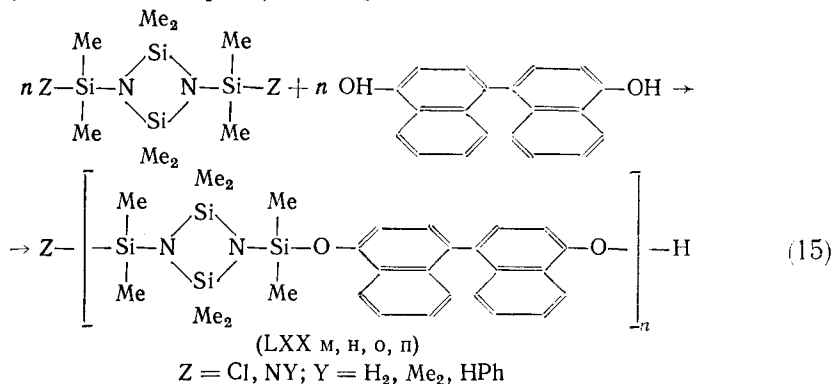
Такие полимеры представляют собой смолы бледно-желтого цвета, которые плавятся при $\sim 350^\circ$; они нерастворимы в обычных органических растворителях и в воде.

Полимеры (LXX) ($p > 10$) (табл. 12) получают поликонденсацией функциональных циклодисилазанов с бисфенолами или дифункциональными силанолами.

В качестве функциональных циклодисилазанов применяли α, ω -бис(амино- или хлор)силилированные циклодисилазаны. Поликонденсацию обычно проводят в кипящем ксилоле, выход 95—100% (расчитано по количеству выделившегося амина) [59, 63, 76, 80, 84—86, 96—111].

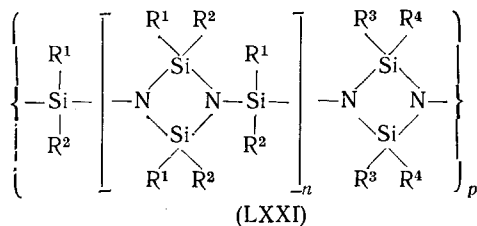
Полимеры (LXXа—г) — эластичные продукты белого или желтоватого цвета; температура размягчения ниже для полимеров с четным числом циклодисилазановых звеньев в цепи, чем с нечетным. Пластичность, а также растворимость в ароматических растворителях увеличивается с ростом n . При переходе от 1,4- и 1,3-оксибензола к 2,2-бис(4-оксифенил)пропану полимеры (LXXе—з) становятся более эластичными. В случае перфенилированных циклодисилазанов полимеры (LXXк—л) представляют собой белые хрупкие соединения с крайне малой растворимостью в обычных органических растворителях. Полимеры (LXXа, д, е) проявляют способность к набуханию в гексане и бензоле.

Интересная группа полимеров (LXXм, н, о, п) получена при низкотемпературной (до 150°) и высокотемпературной (150 — 200°) конденсации циклодисилазановых мономеров, содержащих функциональные группы с 4,4'-диоксибинафтилом-1,1' [112]:

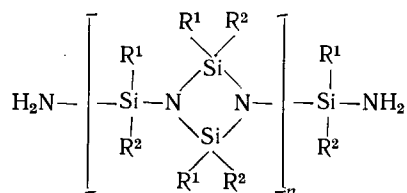


Полученные полимеры (LXXм, н, о, п) имеют молекулярную массу порядка нескольких тысяч, термостабильны до $\sim 500^\circ$, хорошо растворяются в бензоле или метилэтилкетоне и не разрушаются при действии метанола, что указывает на повышение устойчивости циклодисилазанового кольца в макромолекулярной цепи такого типа [112].

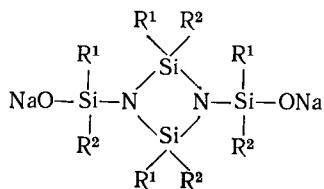
Полимеры, содержащие перметилированный циклодисилазан, как правило, устойчивы при нагревании до $430\text{--}440^\circ$ в среде азота. При этой температуре начинается медленное разложение полимеров: быстрое разложение происходит при $510\text{--}560^\circ$. На стабильность таких полимеров не влияет ни природа групп —OXO— , связывающих силазановые циклы, ни повышение доли силазановых циклов в полимерах путем сборки олигомерных циклодисилазанов. В случае перфенилированных полимеров (LXXк—л) разрушение начинается только при 500° , что является абсолютным максимумом для полимеров с Si—N-связью.



Полимеры (LXXI) получают взаимодействием α,ω -бис(амино)силилированных циклодисилазанов



с гидридсиланами $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiH}_2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ — H, F, углеводородный радикал, или $\text{R}^1\text{R}^2, \text{R}^3\text{R}^4$ — полиметиленовая группа; $n=1\text{--}10$) (молярное соотношение 2:1) в присутствии катализаторов — щелочных, щелочноземельных металлов или их гидридов [105, 113—118], либо конденсацией диантривых или дилитиевых солей 1,3-бис(диорганосилил)замещенных циклодисилазанов

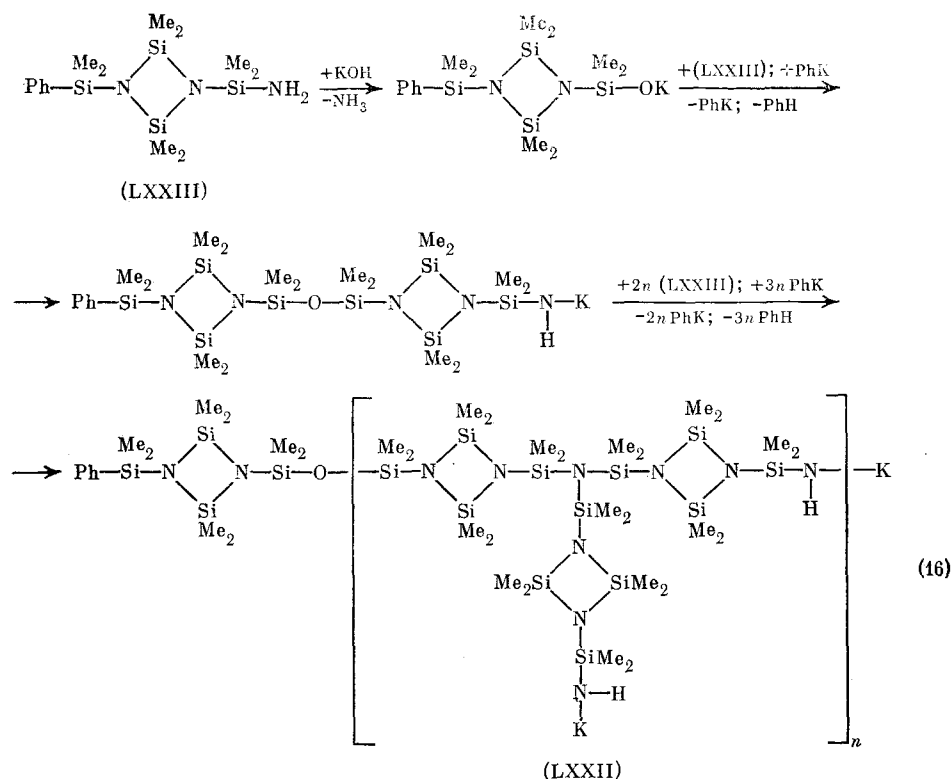


с диорганодихлорсиланами $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiCl}_2$ (с α,ω -дихлордиорганосилоксанами) при $30\text{--}50^\circ$ [84, 85, 104, 109, 119, 120].

Полимеры (LXXI) представляют собой хрупкие смолы светлого цвета с температурой размягчения $80\text{--}100^\circ$. Все полученные полимеры (LXXI) термостабильны до 450° .

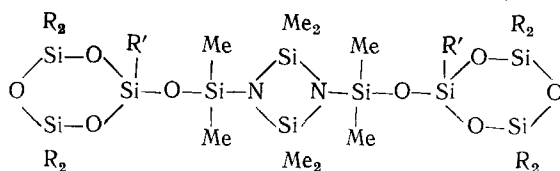
Циклодисилазановый полимер (LXXII) разветвленного строения получен при конденсации монофункционального циклодисилазанового мономера (LXXIII) в присутствии катализатора (KOH) и без растворителя при $150\text{--}450^\circ$ на воздухе или в атмосфере азота, при атмосферном

давлении или в вакууме [112]:

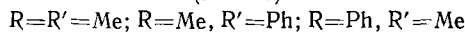


Катализаторами этой реакции являются первоначально вводимый в реакцию гидрат окиси калия и (как полагают авторы [112]) образующиеся во время реакции фенолкалиий и силанолят калия, причем каждый катализатор выполняет свою роль на разных стадиях реакции (16). Полимер такого типа обладает хорошей растворимостью и достаточно высокой термостойкостью (до $\sim 500^\circ$).

Анионной сополимеризацией циклодисилованов (LXXIV) [86]

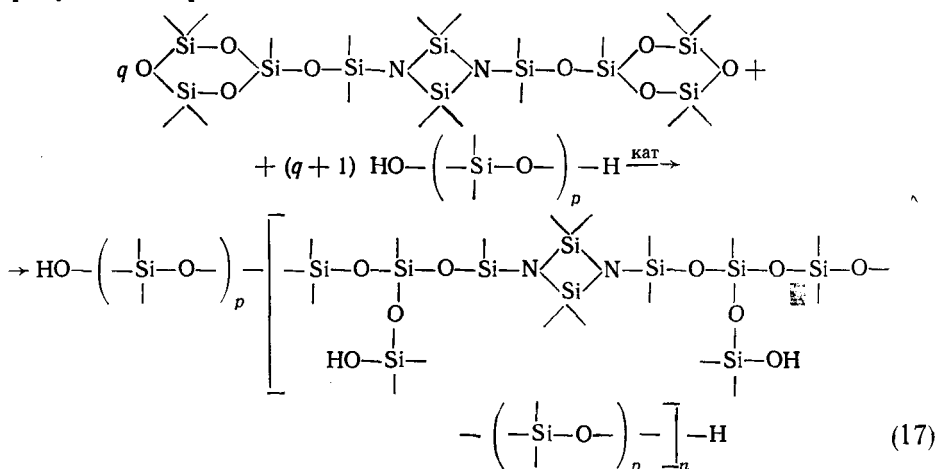


(LXXIV)



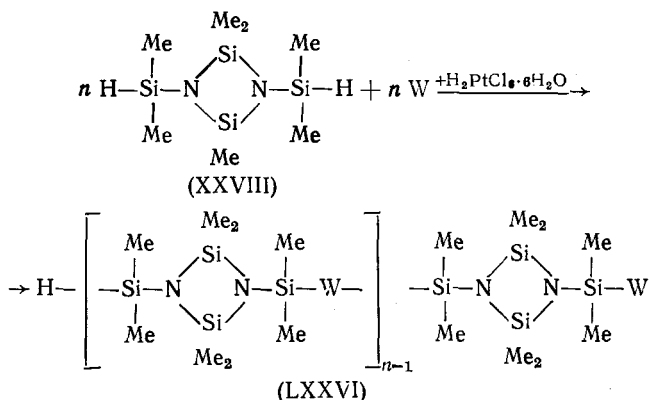
и α, ω -диоксиполидиметилсилоксанов также получены циклодисиловановые полимеры разветвленного строения (LXXV) [121, 122]. Реакция проводится в присутствии каталитического количества диаммонийной или дикалиевой соли полидиметилсилоксандиола при $60-80^\circ$ или при 140° соответственно. Сополимеризация основана на том, что протон гидроксильной группы обменивается на катион катализатора, в результате чего активные центры переносятся с катализатора на кремнийорганический диол, который приобретает способность взаимодействовать с циклодисилованом (LXXIV), раскрывая в нем силоксановые циклы и

образуя полимер [121]:

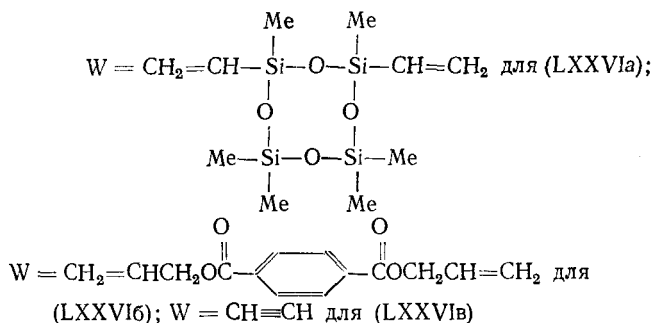


В начальной стадии реакции (17) образуется растворимый полимер, который затем переходит в структурированное состояние (трехмерная сетка) с высоким содержанием нерастворимого продукта. Термоокислительная деструкция полимеров (LXXV) показала, что основной процесс разложения таких полимеров идет в интервале 400—450° [121].

Интересная группа полимеров (LXXVI) получена реакцией полиприсоединения 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана к непредельным кремнийорганическим и органическим соединениям в присутствии платинохлористоводородной кислоты и соединений родия [123]:



Полимер (LXXVIa) с характеристической вязкостью $\eta=0,28$ образуется в течение 3,5 ч при введении в эквимолярную смесь $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в виде 0,1 М раствора в тетрагидрофуране) и нагревании реакционной смеси до 170°. Реакция с диаллилзофталатом с образованием полимерного продукта (LXXVIб) проходит в тех же условиях за 20—25 мин до степени конверсии 98% при введении в эквимолярную смесь $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\eta=0,41$ дл/г, или за 15—20 с до конверсии 100% в присутствии ацетилацетонатдикарбонила родия и карбонила родия при концентрации последних от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, но при этом $\eta \leq 0,2$ дл/г. 1,3-бис(Диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXVIII) реагирует с ацетиленом при нормальном давлении, в атмосфере ацетилена при 170° и концентрации $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равной

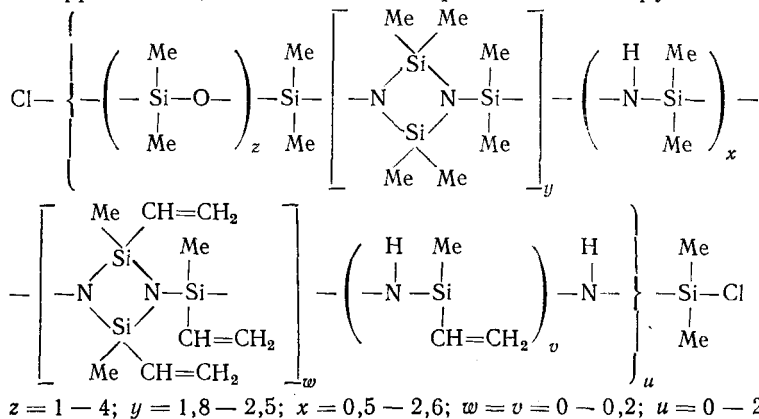


$5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В результате через 6 ч образуется вязкий продукт (LXXVIв) (после переосаждения из толуола его выход равен 90%), застывающий при охлаждении и имеющий температуру стеклования 153° .

На основании результатов, полученных авторами работы [123], можно утверждать, что 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан обладает высокой реакционной способностью, но, по-видимому, одним из важнейших условий протекания реакции полиприсоединения является стадия образования промежуточного комплекса в присутствии катализаторов. Это подтверждается исследованием зависимости продолжительности индукционного периода от температуры реакции и концентрации катализатора [123]. При этом на скорость реакции изменение условий проведения процесса и концентрации катализатора существенного влияния не оказывает.

Термоокислительная деструкция синтезированных полимеров (LXXVIa — в) изучалась на дериватографе ДО-102 на воздухе в интервале от 20 до 800° при скорости нагревания 5 град/мин. Из сравнения результатов ТГА для полимеров (LXXVIa — в) видно, что устойчивость к деструкции карбоорганосилазановых полимеров (LXXVIб, в) ниже, чем полимера (LXXVIa) с чередующимися циклодисилазановыми и циклосилоксановыми фрагментами. Так, у полимеров (LXXVIб, в) потери массы $\sim 10\%$ наблюдаются при 350° , в то время как у полимера (LXXVIa) потери достигают такой же величины при 480° . Результаты ДТА также указывают на увеличение устойчивости полимеров к термоокислительной деструкции при введении в полимерную цепь циклодисилазановых фрагментов. Так, максимум скорости распада для полимера (LXXVIa) приходится на 570° .

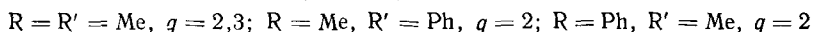
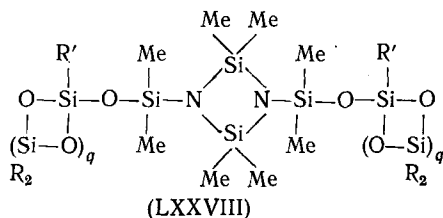
Реакцией термической конденсации органоциклотрисилазанов с α, ω -дихлордиорганосилоксанами получены органосилазоксановые полимеры (LXXVII) [124, 125], содержащие циклодисилазановые и линейные силилазановые фрагменты, с концевыми хлорсилильными группами.



Авторы [124, 125] показали, что глубина протекания реакции возрастает с повышением температуры и увеличением электроноакцепторных свойств заместителей у атомов Si в органоциклосилазане, а также что реакционная способность α,ω -дихлордиорганосилоксанов практически не зависит от длины цепи. Однако при исследовании этой реакции достичь полного превращения вторичных атомов азота циклотрисилазана в третичные атомы азота циклодисилазана не удалось, вследствие чего конечные продукты реакции содержат в своем составе линейные силазановые фрагменты $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$. Контроль за ходом реакции во всех случаях осуществлялся по изменению содержания NH-групп в реакционной смеси. Полимеры, полученные при термической конденсации 1,3,5-триметил-1,3,5-тривинилциклотрисилазана с α,ω -дихлордиорганосилоксанами, в дальнейшем структурировались, что, возможно, объясняется частичной полимеризацией винильных групп и образованием разветвленной структуры.

Синтезированные соединения (LXXVIIa — з) для удаления низкомолекулярных продуктов вакуумировали при 200° и 5 мм рт. ст., после чего проводили анализ на содержание активного водорода. Идентификация полимеров (LXXVIIa — з) осуществлялась с помощью данных ПМР- и ИК-спектров.

В работе [126] получены полимеры в результате реакции анионной полимеризации трициклических соединений (LXXVIII), молекула которых состоит из двух силоксановых и одного дисилазанового циклов:



Реакция протекает в присутствии диаммонийной или дикалиевой соли полидиметилсилоксандиолов при различных температурах в растворе, в блоке или в твердой фазе. При этом соотношение растворимой и нерастворимой частей продукта зависит от молекулярной структуры исходного соединения (LXXVIII) и от его концентрации.

Аналогичной реакцией 1,3-бис(диметилгидроксисил)-2,2,4,4-тетраметилциклотетрасилоксаном в присутствии силоксандиолята тетраметил-аммония и при различном соотношении исходных реагентов получены полимеры с разветвленной структурой макромолекул [127, 128]. В обоих случаях имеют место внутримолекулярные перегруппировки с расширением как дисилазанового, так и силоксановых циклов. Это доказывается данными ПМР-спектров, в которых появляется новый пик метильных протонов в более сильном поле, чем пик метильных протонов циклодисилазанового фрагмента; этот новый пик относится к метильным протонам в трисилиламиногруппе расширенного цикла или разветвленной молекулы [126]. В ИК-спектрах таких полимеров найдены полосы поглощения в области $930-950\text{ см}^{-1}$, характерные для связи Si—N и отсутствующие в спектре органоциклодисилазановых соединений, а также полосы в области $1165, 1180, 3385, 3420\text{ см}^{-1}$, характеризующие деформационные колебания группы NH и валентные колебания связи $=\text{N}-\text{H}$ в группе $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$ [128].

Влияние циклодисилазановых фрагментов на гидродинамические, конформационные и термомеханические характеристики полиорганосилазосилоксанов исследовано на продуктах совместной полимеризации 1,3-бис(диметилгидроксисил)·2,2,4,4-тетраметилциклодисилизана и гексаметилциклотрисилоксана или октаметилциклотетрасилоксана, введенных в реакционную систему в мольных соотношениях 1 : 25, 1 : 50, 1 : 75 и 1 : 100 [127, 128]. Авторы ожидали, что введение в цепь полидиметилсилоксана циклодисилазановых фрагментов должно повлиять на гибкость макромолекулярной цепи и, в конечном счете, на механические свойства полиорганосилазосилоксанов.

Для установления гидродинамических, конформационных и молекулярных параметров все полимеры были расфракционированы из системы бензол — диоксан. Молекулярные массы измерялись в CCl_4 на фотониодифузомере «Sofica» (инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,05$; 25° ; длина волны $\lambda = 5460 \text{ \AA}$). Характеристические вязкости измерялись в толуоле при 25° и метилэтилкетоне при 20° . Уравнения Марка — Куна — Хаувинка для первых двух полиорганосилазосилоксанов (мольное соотношение 1 : 25 и 1 : 50) ($[\eta] = 2,04 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,86}$ и $[\eta] = 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,92}$) близки к аналогичному уравнению для полидиметилсилоксана ($[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,92}$) в толуоле при 25° , а при 20° в метилэтилкетоне это уравнение имеет вид $[\eta] = 9,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,49}$ для второго полиорганосилазосилоксана (1 : 50) и $[\eta] = 8,90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,50}$ для полидиметилсилоксана.

Расчет невозмущенных размеров молекулы по уравнению Фиксмана — Штокмайера (которое позволяет исключить эффект дальнего действия) дал значение K_0 для второго полиорганосилазосилоксана (1 : 50), совпадающее с K_0 для полидиметилсилоксана [127]. Полученные конформационные параметры указывают на практически полное совпадение параметров гибкости полиорганосилазосилоксанов и полидиметилсилоксана. Авторы [127] для расчета конформационных параметров приняли следующие значения: длины связей Si—N 1,73, Si—O 1,65 Å, углы в дисилазановом цикле 90° . Следовательно, гибкость изученных полиорганосилазосилоксанов близка к гибкости полидиметилсилоксана, а выбранные соотношения циклодисилазановых и диметилсилоксановых фрагментов существенно не сказываются на свойствах полученных полимеров. Оценка гидродинамических и конформационных параметров полидиметилсилазосилоксанов по данным поведения их в разбавленном растворе показала, что их макромолекулы имеют преимущественно линейную структуру [128]. При соотношении 1 : 25 и 1 : 50 наблюдалось мономодальное распространение как на кривых распределения по молекулярным массам, полученных фракционированием, так и на кривых, полученных методом гель-хроматографии. Это свидетельствует о том, что образцы полимеров содержат один тип макромолекул. При соотношении 1 : 75 или 1 : 100 наблюдалось бимодальное распределение на кривой ММР, что уже обусловлено образованием двух типов макромолекул — линейной и разветвленной структуры.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

Сравнительные испытания термостабильности ряда циклических и линейных силизанов и силиламинов показали, что только четырехчленные циклодисилазановые соединения устойчивы при температурах $\sim 500^\circ$ [129]. Кроме того, органоциклодисилазаны обладают хорошими разделительными свойствами и высокой растворимостью в органических растворителях. Физические свойства циклодисилазановых полимеров изменяются в зависимости от характера заместителей: некоторые поли-

меры обладают высокой упругостью, другие эластичны и каучукообразны, третьи прозрачны, четвертым присущи хорошие антиадгезионные свойства, облегчающие выемку литья из форм. Циклодисилазановые полимеры во многих областях промышленности могут найти такое же применение, как силоксаны, и, возможно, окажутся даже более эффективными [109, 130—134].

подавляющее большинство работ, посвященных применению органоциклодисилазановых соединений, опубликовано в виде патентов. Значительная часть содержащейся в них информации весьма неопределенна, хотя и оптимистична: описан ряд ценных свойств, присущих этим соединениям.

Термостойкость и морозостойкость, высокие диэлектрические свойства, отсутствие прилипания и исключительная стойкость к воздействию атмосферных условий позволили использовать органоциклодисилазаны при производстве изоляционного материала для электрических кабелей, применяемых в таких важных областях промышленности, как самолетостроение, автомобильная, электротехническая и химическая промышленности.

Для материалов на основе органоциклодисилазанов характерно уникальное сочетание таких свойств, как гибкость при низкой температуре, термостойкость и стойкость к горячему моторному маслу. Благодаря этому не только улучшаются эксплуатационные характеристики, но и повышается надежность многих деталей, применяемых в моторах самолетов, автобусов и автомобилей (уплотнения, охлаждающие шланги, прокладки и т. п.).

Представляет интерес возможность использования органоциклодисилазанов в качестве покрытий для бумаги. Довольно большое количество такой бумаги необходимо при переработке и упаковке разнообразных липких материалов, таких как необработанный каучук или кондитерские изделия с большим содержанием сахара; но наиболее важной областью применения является изготовление изнанок ярлыков, декоративных покрытий и т. д.

Следует отметить еще некоторые возможности применения органоциклодисилазанов: 1) высокотемпературные жидкие теплоносители [64, 135—143]; 2) смазочные вещества и присадки к смазочным маслам [64, 137, 138]; 3) термостабильные пленкообразующие покрытия [99, 101, 105, 115, 116]; покрытия, улучшающие адгезию [117]; 5) пропитки для тканей для придания им термостабильности [99, 105]; 6) пропитки для придания термостабильности другим материалам [101, 113, 115, 116]; 7) составные части волокнообразующих материалов для придания им термостабильности [101, 113, 115, 116]; 8) реагенты для улучшения свойств бумаги и слюды [99, 113]; 9) вспомогательные материалы для кожевенной промышленности [113]; 10) смолы для литья [90]; 11) краски, устойчивые к действию тепла и атмосферных условий [99, 101, 105, 113, 115, 116]; 12) применение при производстве пластических масс [69, 91, 101, 113, 115, 116].

В некоторых работах встречаются упоминания о применении органоциклодисилазанов в качестве стабилизирующих, структурирующих и совулканизирующих агентов. Помимо описанных выше возможностей применения органоциклодисилазанов в патентной литературе содержатся отдельные высказывания относительно широких перспектив их применения в других областях.

* * *

За время подготовки статьи к печати был опубликован ряд работ по органоциклодисилазановым соединениям.

Авторы работы [144] определили, что 1,3-дифенил-2,2,4-тетрафенилциклодисилазан образует моноклинные кристаллы с параметрами решетки: $a=10,471$ (2), $b=15,487$ (3), $c=19,996$ (6) Å; $\beta=108,06^\circ$, $V=3082,9$ (2,6) Å³, $D_x=1,178$, $Z=4$, пространственная группа $C2/c$. Кристаллографическая двойная ось проходит через центр циклодисилазанового кольца. Четырехчленное циклодисилазановое кольцо не совсем плоское: двугранный угол, ось которого проходит между двумя эндоциклическими атомами Si, составляет $1,2^\circ$. N—Ph-Фрагменты практически копланарны с плоскостью циклодисилазанового кольца (двугранный угол между одной из половин циклодисилазанового кольца и фенильным радикалом составляет $3,5^\circ$); это в свою очередь указывает на характерную особенность N-фенилированных циклодисилазановых производных, которая заключается в благоприятном частичном перекрытии π -электронной системы фенильного радикала с неподеленной парой p -электронов атома N.

Кристаллическая и молекулярная структура 1,3-бис(диметилхлорсиллил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана подробно рассмотрена в работе [145]. Основные структурные параметры молекулы хорошо согласуются с ранее предложенными.

ПМР-, ЯМР- и ИК-спектры мономерных органоциклодисилазанов, включающих различные радикалы (Me, Et, $CH_2=CH$, *изо*-Pr, F, Cl), представлены в работах [146—150].

Были исследованы реакции гидридного присоединения 1,3-бис(диметилсиллил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана к пентаметилвинилциклотрисилоксану и гептаметилвинилциклотетрасилоксану в присутствии платинохлористоводородной кислоты (0,1 M раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в тетрагидрофуране, $0,5 \cdot 10^{-5}$ г-ат. Pt на 1 л смеси) [151]; выделены продукты моно- и диприсоединения.

Взаимодействием эквимольных количеств гексаметилциклотрисилазана и диметилдихлорсилана получены, выделены и охарактеризованы α, ω -бис(диметилхлорсиллил)замещенные циклодисилазановые олигомеры [152], содержащие от 2 до 5 циклодисилазановых фрагментов в цепи молекулы. Исследован гидролиз таких олигомеров [153] и гидролиз олигомеров, содержащих наряду с циклодисилазановым фрагментом и циклосилоксановое кольцо [154].

Реакцией термической конденсации *тетракис*(триметилсилиламино)силана [155], или 1,3-бис(диметилгидроксиллил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана [156], или 1,3-бис(диметиламиносиллил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана [156], или α, ω -дихлордиорганосилоксанов с органоциклодисилазанами [157] получены олигомеры с различной длиной цепи молекулы. Интересная группа олигомеров получена в результате реакции анионной полимеризации олигоорганоциклодисилазанов, включающих силоксановые циклы, в присутствии диаммонийной или дикалиевой солей полидиметилсилоксандиолов [158], а также путем взаимодействия олигоаминоорганоциклодисилазанов с диметилсилоксановыми, дифенилсилоксановыми и бутадиеновыми олигомерами, содержащими концевые гидроксильные группы [159].

Подробно изучен аммонолиз и аминолиз хлорсодержащих органоциклодисилазанов, который приводит к мономерным и димерным продуктам реакции с функциональными аминогруппами [160, 161]. На состав и строение продуктов аммонолиза существенное влияние оказывает природа используемого растворителя и природа радикалов у атома Si.

Установлено, что взаимодействие метилциклодисилазанов с безводным хлористым водородом протекает с разрывом эндоциклических Si—N-связей и раскрытием циклодисилазанового кольца, в то время как взаимодействие фенилциклодисилазанов проходит только по функциональным группам с сохранением циклодисилазановой структуры [162].

При исследовании реакций алкоголиза и ацидолиза 1,3-бис(диорганосилил)замещенных тетраорганосилоксанов найдено, что на направление и скорость этих реакций существенное влияние оказывает электронная природа органических радикалов и функциональных групп у атомов Si, а также соотношение исходных реагентов [163, 164].

ЛИТЕРАТУРА

1. Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М. Синтез и применение полимеров циклодисилазановой структуры. М.: НИИТЭХИМ, 1977.
2. Fink W. *Angew. Chem.*, 1966, В. 78, S. 803; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, v. 5, p. 760.
3. Wannagat U. *Pure Appl. Chem.*, 1966, v. 13, p. 263.
4. Wheatley P. J. *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1721.
5. Yokoi M., Yamasaki K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 4139.
6. Yokoi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1957, v. 30, p. 100; *C. A.*, 1957, v. 51, 13485.
7. Sutton L. E. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special. Publ., 1958, № 11; Supplement, 1956—1959, *J. Chem. Soc.*, Special. Publ., 1965, № 18.
8. Schmidbauer H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 2336.
9. Murrill E., Breed L. E. *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 641.
10. Parkanyi L., Argay G. Y., Hencsei P., Nagy J. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 116, p. 299.
11. Smith G. S., Alexander L. E. *Acta Cryst.*, 1963, v. 16, p. 1015.
12. Robiette A. G., Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. *J. Mol. Struct.*, 1970, v. 5, p. 423.
13. Liquori A. M., Vacicgo A. *Gazz. Chim. Ital.*, 1956, v. 86, p. 769.
14. Chioccola G., Daly J. J. *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, p. 1658.
15. Adamson G. W., Daly J. J. *Ibid.*, 1970, p. 2724.
16. Шкловер В. Е., Адъяасурэн П., Стручков Ю. Т., Жданова Е. А., Свистунов В. С., Котрелев Г. В., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 377.
17. Гусев А. И., Гуркова С. Н., Алексеев Н. В., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. I Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 54.
18. Гусев А. И., Гуркова С. Н., Алексеев Н. В. II Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии и сессия секции кристаллохимии по проблеме «Современное состояние биоорганической кристаллохимии». Звенигород (Черноголовка), 1978, с. 81.
19. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. *Ж. структ. химии*, 1978, т. 19, с. 182.
20. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Там же, 1968, т. 9, с. 722.
21. Kannengiesser G., Damm F., Deluzarche A., Maillat A. *Bull. soc. chim. France*, 1969, p. 894.
22. Fink W. *Helv. Chim. Acta*, 1969, В. 52, S. 2261.
23. Wolfsberger W., Schmidbauer H. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 28, p. 301.
24. Lienhard K., Rochow E. G. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1964, В. 331, S. 316.
25. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Козакова В. В., Рогов И. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2600.
26. Breed L. W., Elliott R. L. *J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 11, p. 447.
27. Breed L. W., Budde W. L., Elliott R. L. *Ibid.*, 1966, v. 6, p. 676.
28. Breed L. W., Elliott R. L., Wiley J. C. *Ibid.*, 1971, v. 31, p. 179.
29. Geymayer P., Rochow E. G. *Sci. Foundation Grant NSF-GP-2007*, 1965, p. 44.
30. Bürger H., Mellies R., Wiegel K. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 142, p. 55.
31. Klingebiel U., Neemann J., Meller A. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1977, В. 429, S. 63.
32. Schlingmann M., Wannagat U. *Ibid.*, 1977, В. 429, S. 74.
33. Андрианов К. А., Делазари Н. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2748.
34. Bush R. P., Lloyd N. C., Pearce C. A. *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, p. 1587.
35. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М. I Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 26.
36. Аносов В. П. *Вестн. МГУ*, 1978, сер. 2 химич., т. 19, с. 614.

37. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Моргунова М. М., Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я. Там же, 1978, т. 19, с. 668.
38. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 24.
39. Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Аносов В. П. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2089.
40. Lageot C., Maire J. C. J. Organometal. Chem., 1972, v. 37, p. 239.
41. Enterling D., Klingebiel U., Meller A. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 527.
42. Roesky H., Diehl M., Banek M. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 1503.
43. Klingebiel U., Meller A. Z. Naturforsch., 1977, B. 32b, S. 537.
44. Kitozume T., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2040.
45. Klingebiel U., Hluchy H., Meller A. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 906.
46. Klingebiel U., Meller A. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 428, S. 27.
47. Klingebiel U. J. Organometal. Chem., 1978, v. 152, p. 33.
48. Wolfsberger W. Z. Naturforsch., 1977, B. 32b, S. 961.
49. Klingebiel U. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2735.
50. Smith G. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 174.
51. Андрианов К. А., Копылов В. М., Чернышев А. И., Школьник М. И., Жинкин Д. Я., Ястребов В. В., Сырцова Ж. С. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 19.
52. Андрианов К. А., Чернышев А. И., Жинкин Д. Я., Ястребов В. В., Копылов В. М., Школьник М. И., Сырцова Ж. С. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2060.
53. Klein D. W., Connolly J. W. J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, p. 311.
54. Кириченко Э. А., Ермаков А. И., Самсонова И. Н. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2506.
55. Кириченко Э. А., Ермаков А. И. Там же, 1976, т. 50, с. 2381.
56. Пат. ФРГ 1291338 (1969); Auszüge Patentanmeld., 1969, B. 15, Nr. 13, S. 885.
57. Lienhard K., Rochow E. G. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 638.
58. Fink W. Helv. Chim. Acta, 1969, B. 52, S. 1841.
59. Fink W. Ibid., 1968, B. 51, S. 954.
60. Fink W. Ibid., 1968, B. 51, S. 1743.
61. Fink W. Ibid., 1968, B. 51, S. 1011.
62. Wannagat U., Bogusch E., Geymayer P. Monatsh. Chem., 1971, B. 102, S. 1825.
63. Breed L. W., Elliott R. L., Wiley J. C. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 315.
64. Англ. пат. 1203621 (1970); С. А., 1970, v. 71, 50203.
65. Андрианов К. А., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Нестерова Т. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 85.
66. Андрианов К. А., Школьник М. И., Копылов В. М., Приходько П. Л. Там же, 1976, т. 227, с. 352.
67. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Аугустинене Т. К. Химия гетероцикл. соед., 1972, с. 751.
68. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Аугустинене Т. К. В сб.: Химия и химическая технология. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 1972, с. 234.
69. Андрианов К. А., Школьник М. И., Сырцова Ж. С., Петров К. И., Копылов В. М., Зайцева М. Г., Королева Е. Н. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 347.
70. Breed L. W., Wiley J. C. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1634.
71. Fink W. Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 499.
72. Англ. пат. 1265001 (1972); С. А., 1972, v. 76, 141013.
73. Пат. США 3518290 (1970); С. А., 1970, v. 73, 67339.
74. Пат. США 3575922 (1971); С. А., 1971, v. 75, 64646.
75. Пат. США 3580941 (1971); С. А., 1971, v. 75, 140970.
76. Пат. ФРГ 1955906 (1971); С. А., 1971, v. 75, 64633.
77. Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Бочкарев В. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2455.
78. Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Бочкарев В. Н. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. М., 1975, т. 1, ч. 2, № 144, с. 28.
79. Гусев А. И., Лось М. Г., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 378.
80. Fink W. Helv. Chim. Acta, 1969, B. 52, S. 1833.
81. Бочкарев В. Н., Бернадский А. А., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. В сб.: Химия элементарорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 31.
82. Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. общ. химии, 1971, т. 47, с. 1536.
83. Воронков М. Г., Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 102.
84. Пат. ФРГ 1813553 (1969); С. А., 1969, v. 71, 124642.
85. Пат. ФРГ 1813171 (1969); С. А., 1969, v. 71, 102005.

86. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Стрелкова Т. В., Панков Н. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 349.
87. Wannagat U., Braun R., Gerschler L. Z. anorg. allgem. Chem., 1971, В. 381, S. 168.
88. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Козакова В. В., Тебенева Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 353.
89. Bush R. P., Lloyd N. C., Pearce C. A. Chem. Commun., 1967, v. 24, p. 1269.
90. Франц. пат. 1425306 (1965); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1966, № 4.
91. Англ. пат. 1085012 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 42, 1. 5.
92. Яп. пат. 13760/68 (1968); Derwent Japanese, 1968, v. 7, № 23, part 1. 8.
93. Заявка ФРГ 1570907 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 1969, В. 2. S. 2766.
94. Англ. пат. 1130375 (1968). Brit. Pat. Abstrs, 1968, v. 8, № 45, 1. 2.
95. Пат. США 3414584 (1968); С. А., 1969, v. 70, 87947.
96. Пат. США 3431222 (1969); С. А., 1969, v. 70, 88453.
97. Швейц. Заявка 12731/63 (1963); Industrial Property 1963.
98. Франц. пат. 1418315 (1965); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1965, № 47.
99. Англ. пат. 1085703 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 43, 1. 2.
100. Яп. пат. 21759/68 (1968); Derwent Japanese, 1968, v. 7, № 37, part 1. 6.
101. Заявка ФРГ 1570912 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 1969, В. 2, № 35, S. 2209.
102. Англ. пат. 1179247 (1970); The Official Journal (Patents), 1970.
103. Пат. США 3578691 (1971); РЖХим., 1972, 5Н133.
104. Пат. ФРГ 1813172 (1969); С. А., 1969, v. 71, 124643.
105. Франц. пат. 1501551 (1967); С. А., 1968, v. 69, 97362.
106. Пат. США 3803086 (1974); С. А., 1974, v. 81, 79104.
107. Пат. США 3702317 (1972); РЖХим., 1973, 17С368.
108. Заявка ФРГ 1645047 (1969); Patentblatt, 1969.
109. Fink W. J. Paint. Technol., 1970, v. 42, № 543, p. 220.
110. Франц. пат. 1546594 (1968); С. А., 1969, v. 71, 50203.
111. Андрианов К. А., Тебенева Н. А., Петрова И. М., Котрелев В. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 1101.
112. Деяк Б., Кульпински Ю., Лясоцки З., Пехуцки С. Труды V Междунар. симп. «Поликонденсационные процессы», Варна, 1975; София, БАН, 1976, с. 213.
113. Франц. пат. 1505664 (1967); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1967, 15 décembre, № 50 du.
114. Швейц. заявка 16649/65 (1965); Industrial Property, 1965.
115. Англ. пат. 1171786 (1969); Brit. Pat. Abstrs, 1969, v. 9, № 51, 1. 2.
116. Пат. США 3498949 (1970); Offic. Gaz. U. S., 1970, 3 mar., v. 872, № 1.
117. Заявка ФРГ 1645050 (1970); С. А., 1970, v. 69, 107671.
118. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Копылов В. М., Сырцова Ж. С., Хорошилова Е. Г. Высокомол. соед., 1977, т. 19, А. с. 2305.
119. Заявка ФРГ 1668373 (1970); С. А., 1970, v. 71, 50203Е.
120. Швейц. заявка 4756/66 (1966); Industrial Property, 1966.
121. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Стрелкова Т. В., Оболонкова Е. С., Мартыросов В. А., Панков Н. И. Высокомол. соед., 1978, т. 20, А, с. 2355.
122. Авт. свид. СССР 574453 (1977); Бюлл. изобр., 1977, № 36.
123. Андрианов К. А., Школьник М. И., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Приходь-Высокомолек. соед., 1977, т. 19, А, с. 2300.
124. Авт. свид. СССР 657038 (1978); Бюлл. изобр., 1979, № 14.
125. Жинкин Д. Я., Шрагин И. С., Копылов В. М., Сырцова Ж. С., Ястребов В. В., Зайцева М. Г. Высокомол. соед., 1980, т. 22, А, с. 1541.
126. Жданова Е. А., Свистунов В. С., Котрелев Г. В. Высокомол. соед., 1980, т. 22, А, с. 1973.
127. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Хорошилова Е. Г. Высокомолек. соед., 1977, т. 19, А, с. 2300.
128. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Твердохлебова И. И., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г. Там же, 1978, т. 20, А, с. 692.
129. Papers presented at the 157th Meeting, Minneapolis, 1969; Am. Chem. Soc., Div. of Organic Coatings and Plastics Chem., 1969, v. 29, № 1, p. 125.
130. Plastics, 1968, v. 33, № 368, p. 611.
131. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 13, p. 95.
132. Oil, Paint and Drug Reporter, 1968, v. 193, № 24, p. 7.
133. Chemical Age, 1968, v. 98, № 2552, p. 14.
134. Farbe und Lack, 1969, В. 75, № 11, S. 1075.
135. Англ. пат. 1063086 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 16, 5. 1.
136. Англ. пат. 1228874 (1971); С. А., 1971, v. 75, 36330.
137. Англ. пат. 1203622 (1970); С. А., 1970, v. 72, 32015.

138. Пат. США 3539609 (1970); *Offic. Gaz. U. S.*, 1970, 10 nov., v. 880, № 2.
139. Пат. ФРГ 2226069 (1973); *C. A.*, 1973, v. 78, 159838.
140. Швейц. заявка 11547/66 (1966); *Industrial Property*, 1966.
141. Пат. США 3553242 (1971); *C. A.*, 1971, v. 75, 20604.
142. Пат. США 3565934 (1971); *C. A.*, 1971, v. 75, 36325.
143. Пат. ФРГ 1811497 (1970); *C. A.*, 1970, v. 73, 26077.
144. *Parkanyi L., Dunaj-Jurco M., Bihatsi L., Hencsei P.* *Cryst. Struct. Commun.*, 1980, v. 9, p. 1049.
145. *Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я.* *Ж. структ. химии*, 1981, т. 22, с. 173.
146. *Wannagat U., Klemke S.* *Monatsh. Chem.*, 1979, B. 110, S. 1089.
147. *Wannagat U., Klemke S., Mootz D., Reski H. D.* *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 178, p. 83.
148. *Skoda L., Klingebiel U., Meller A.* *Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 2342.
149. *Skoda L., Klingebiel U., Meller A.* *Z. anorg. allgem. Chem.* 1980, B. 467, S. 131.
150. *Зайцева М. Г., Кравченко В. В., Школьник М. И.* V Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 2, № 470.
151. *Хананашвили Л. М., Копьлов В. М., Школьник М. И., Зайцева М. Г., Шрамл Я., Соучек Й., Хваловский В. Ж.* *общ. химии*, 1980, т. 50, с. 1565.
152. *Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М.* *Высокомолекул. соед.*, 1980, т. 22, Б, с. 453.
153. *Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Костикина В. Л., Жинкин Д. Я.* Там же, 1981, т. 23, А, с. 1171.
154. *Котрелев Г. В., Жданова Е. А.* V Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 1, № 178.
155. *Андрианов К. А., Таланов В. Н., Ильин М. М.* Там же, 1980, т. 1, № 228.
156. *Варезкин Ю. М.* Там же, 1980, т. 1, № 253.
157. *Шрагин И. С., Сырцова Ж. С.* Там же, 1980, т. 1, № 251.
158. *Жданова Е. А., Свистунов В. С.* Там же, 1980, т. 1, № 290.
159. *Сырцова Ж. С., Шрагин И. С.* Там же, 1980, т. 1, № 233.
160. *Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я.* *Ж. общ. химии*, 1980, т. 50, с. 1083.
161. *Жинкин Д. Я., Варезкин Ю. М., Моргунова М. М.* V Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 1, № 71.
162. *Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я.* *Ж. общ. химии*, 1980, т. 50, с. 1355.
163. *Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я.* Там же, 1980, т. 50, с. 2487.
164. *Варезкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я.* Там же, 1981, т. 51, с. 425.