

## КРЕМНИЙФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко и А. Д. Петров

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	941
II. Физические свойства кремнийфторорганических соединений . . . . .	941
III. Методы синтеза и химические свойства кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора у кремния . . . . .	944
1. Методы получения . . . . .	944
2. Химические свойства . . . . .	950
IV. Методы синтеза и химические свойства кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора в органических радикалах . . . . .	954
1. Методы получения . . . . .	954
2. Химические свойства . . . . .	961
V. Практическое применение кремнийфторорганических соединений . . . . .	964

## I. ВВЕДЕНИЕ

Первое соединение кремния с фтором — четырехфтористый кремний было получено в 1771 г. Шееле<sup>1</sup>. Однако органические производные кремнийфторидов удалось получить сравнительно недавно. За последние 10—15 лет в связи с успехами в области кремний- и фторорганических соединений появилось значительное число исследований, посвященных химии кремнийфторорганических соединений. Это связано с попытками сочетать ценные свойства как кремний-, так и фторорганических материалов путем создания новых кремнийфторорганических полимеров. Сейчас возникла необходимость критического рассмотрения и обобщения исследований, ведущихся в этой интересной области.

## II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Фтор является наиболее электроотрицательным элементом периодической системы и имеет наименьший ковалентный радиус среди галогенов. С кремнием фтор образует исключительно прочную связь. Принципиальное отличие связи Si—F от связи C—F определяется свойствами атома кремния (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА

Элементы	Физические свойства атома				Энергия связи, ккал/моль		Длина связи, Å		Рефракция связей, мл/моль	
	заряд ядра	строение электронной оболочки	относительная электроотрицательность	координационное число						
					C	Si	C	Si	C	Si
C	6	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2,5	4	84,9	75,0	1,54	1,93	1,25	2,56
Si	14	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1,8	6	75,0	51,0	1,93	2,34	2,56	5,65
F	9	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	4,0	—	102,0	134,0	1,36	1,54	1,72	1,50

Электроотрицательность кремния значительно меньше электроотрицательности углерода, а ковалентный радиус кремния значительно больше. В отличие от углерода, кремний способен использовать для образования донорно-акцепторных связей свои 3 *d* орбиты. Его координационное число равно шести. Все эти свойства атомов фтора и кремния определяют физические свойства связи Si—F. Рассмотрим некоторые из них.

Энергия связи Si—F составляет в среднем 134 ккал/моль, что значительно превышает энергии связей кремния с другими элементами<sup>2-5</sup>.

Длина связи Si—F составляет в среднем 1,56 Å<sup>6-20</sup>. Из других связей кремния к ней близко примыкают лишь связь с водородом (1,49 Å) и с кислородом (1,61 Å). Связи кремния с хлором, бромом и йодом являются значительно более длинными: 2,02; 2,19 и 2,49 Å соответственно. Изменение длины связи Si—F зависит от природы других атомов и групп, связанных с кремнием. Как правило, чем более электроотрицательны эти атомы и группы, тем более короткой будет связь Si—F.

Метод дифракции электронов<sup>6,9</sup> в настоящее время дополняется более точным методом микроволновой спектроскопии<sup>10-21</sup>, который позволяет не только определять барьеры внутреннего вращения<sup>19</sup>, но также найти дипольные моменты кремнийорганических соединений<sup>11, 19, 20</sup>. Лаури<sup>20</sup> на основании микроволновых спектров дает следующие значения длин связи Si—F для ряда кремнийфторгидридов:

Фторид		H <sub>3</sub> SiF	H <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	HSiF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>
Длина связи	Si—F в Å	1,595	1,577	1,565	1,54

Подобное же изменение длины связи Si—F наблюдал ряд других исследователей<sup>16, 19</sup>. Атомы фтора по мере их накапливания у кремния вызывают также заметные изменения длины связей других атомов, связанных с кремнием, как правило, в сторону их сокращения. Для связи Si—F это сокращение характеризуется следующими данными<sup>21</sup>:

Кремнийгидрид		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiHF	CH <sub>3</sub> SiHF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	HSiF <sub>3</sub>
Длина связи	Si—H в Å	1,473	1,474	1,471	1,455

Колебательные частоты связи Si—F. Частота валентного колебания связи Si—F в фторсиланах лежит в области 850—920 см<sup>-1</sup> в инфракрасных спектрах<sup>22-24</sup> и спектрах комбинационного рассеяния<sup>22-28</sup>. Уровень этой частоты зависит, очевидно, от природы радикалов, связанных с кремнием. Так, по данным Эбсуэрта и Оныщук<sup>22</sup>, у CH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>F она равна 858 см<sup>-1</sup>, а у (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF 916 см<sup>-1</sup>. В связи с этим следует указать, что атомы фтора оказывают существенное влияние на колебательные частоты других связей, как правило, в сторону их повышения. Так, колебательная частота связи Si—H значительно повышается по мере накапливания атомов фтора у Si<sup>21</sup>. Более того, введение атомов фтора в органические радикалы, приводящее к повышению их электроотрицательности, также существенно повышает колебательную частоту связи Si—H. Пономаренко и Егоров<sup>29, 30</sup> предложили простую эмпирическую зависимость, связывающую колебательные частоты связей Si—H и Si—D(*v*) с эффективной электроотрицательностью силильных групп, содержащих атомы фтора и других галогенов:

$$v = A \cdot X_c,$$

где *A* — константа, равная 1011 для гидридов и 734 для дейтеридов кремния; *X<sub>c</sub>* — эффективная электроотрицательность силильной группы.

Эта зависимость хорошо соблюдается для многих гидридов и дейтеридов кремния и германия.

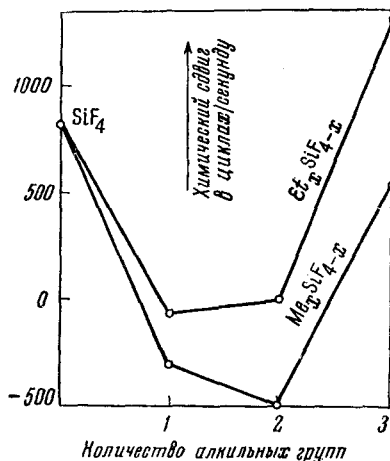
*Химический сдвиг в спектрах ядерного магнитного резонанса.* Отмеченные выше влияния природы атомов и радикалов, связанных с кремнием, на свойства связи Si—F проявляются также в спектрах ядерного магнитного резонанса. Атомы и группы, стоящие у атома кремния, приводят к усилению или ослаблению экранирования атома фтора вследствие изменения характера электронной оболочки кремния. Это и фиксируется ядерным магнитным резонансом в виде химического сдвига  $F^{19}$ . На рисунке представлено изменение химического сдвига в метил- и этилсиланфторидах, изученное Шнеллом и Роховым<sup>31, 32</sup>, при постепенной замене атомов фтора в  $SiF_4$  на метильные или этильные радикалы. Авторы объясняют подобное изменение химического сдвига наложением двух эффектов — экранизации  $F^{19}$  благодаря  $d_{\pi}$ — $p_{\pi}$ -связи и индуктивного эффекта метильных и этильных групп.

Атомы водорода в метильных и этильных группах испытывают также сильное влияние атомов фтора, связанных с кремнием. При постепенной замене метильных или этильных радикалов на атомы фтора химический сдвиг для атомов водорода в оставшихся группах уменьшается<sup>32</sup>.

*Рефракция связи Si—F.* Общепринятое значение рефракции связи Si—F 1,50 мл/моль предложено Уорриком<sup>33, 34</sup>. Некоторые исследователи принимают для нее более высокое значение 1,95 мл/моль<sup>35</sup>. Эти расхождения, возможно, связаны с тем, что сама величина рефракции связи Si—F зависит от природы атомов и групп, связанных с кремнием. Так, Пономаренко и Снегова<sup>36</sup> отметили, что расхождение между вычисленным и найденным значениями молекулярной рефракции возрастает при увеличении числа атомов фтора у кремния. Для некоторых органических радикалов, содержащих фтор и связанных с кремнием, предложены групповые рефракции<sup>37</sup>.

Рассмотренные выше свойства связи Si—F обуславливают в значительной степени многие физические и химические свойства кремнийфторорганических соединений.

*Дипольные моменты кремнийфторорганических соединений.* Связь Si—F, ввиду резкого различия в электроотрицательностях кремния и фтора, имеет полярный характер, что приводит к появлению дипольных моментов у кремнийфторидов (табл. 2).



Зависимость химического сдвига  $F^{19}$  от числа атомов фтора и алкильных групп, связанных с кремнием

ТАБЛИЦА 2

Соединение	Дипольный момент, дебай	Ссылки на литературу	Соединение	Дипольный момент, дебай	Ссылки на литературу
$H_3SiF$	1,27	20	$(C_2H_5)_2SiF_2$	2,23	38
$H_2SiF_2$	1,54	20	$C_2H_5SiF_3$	2,77	38
$HSiF_3$	1,268	2,20	$(C_6H_5)_2SiF_2$	2,57	38
$CH_3SiHF$	2,11	19	$(C_6H_5)_3SiF$	1,84	38
$(C_2H_5)_3SiF_2$	1,72	38			

*Комплексные соединения кремнийфторидов.* Фундаментальным отличием кремния от углерода, как мы уже отмечали выше, является его способность давать комплексы с 5- или 6-ковалентным атомом за счет его 3 *d* орбит.

В связи с малым ковалентным радиусом фтора и его высокой электроотрицательностью кремнийфториды наиболее легко (по сравнению с другими кремнийгалогенидами) могут образовывать комплексы с аминами, амидами, спиртами и другими донорными соединениями.

Известны следующие комплексные соединения кремнийфторидов:  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>39, 40</sup>;  $\text{SiF}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ <sup>40</sup>;  $\text{SiF}_4 \cdot 2[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]$ <sup>40</sup>;  $\text{SiF}_4 \cdot [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ <sup>41</sup>;  $\text{SiF}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_6$ <sup>42</sup>;  $\text{SiF}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_8$ <sup>42</sup>;  $\text{SiF}_2(\text{OR})_4$ <sup>42</sup>. Из неорганических комплексов известны  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и ее разнообразные соли<sup>1, 2, 43</sup>. Как мы увидим ниже, эта повышенная способность кремнийфторидов к комплексообразованию проявляется также в ряде их химических свойств.

В настоящее время известны также соединения фтора с двухвалентным кремнием<sup>44</sup>.

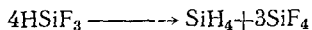
### III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ФТОРА У КРЕМНИЯ

#### 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

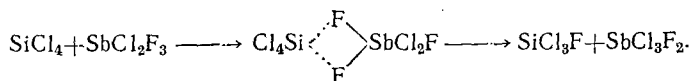
Известны следующие пути синтеза кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора у кремния: а) замещение галогенов связи  $\text{Si}-\text{X}$  на F (где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ); б) замещение кислорода связи  $\text{Si}-\text{O}$  на F; в) замещение азота связи  $\text{Si}-\text{N}$  на F; г) расщепление связи  $\text{Si}-\text{C}$ , приводящее к образованию связи  $\text{Si}-\text{F}$ ; д) замещение водорода связи  $\text{Si}-\text{H}$  на F; е) расщепление связи  $\text{Si}-\text{Si}$ , приводящее к образованию связи  $\text{Si}-\text{F}$ .

*Замещение галогенов связи  $\text{Si}-\text{X}$  на F.* Из всех упомянутых выше методов образования связи  $\text{Si}-\text{F}$  на долю первого метода приходится наибольшее количество исследований. В 1905 г. Руфф и Алберт<sup>45</sup> исследовали взаимодействие  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SnF}_4$  и  $\text{TiF}_4$  с трихлорсиланом. Они установили, что при взаимодействии  $\text{SbF}_3$  и  $\text{AsF}_3$  с трихлорсиланом единственным продуктом реакции является  $\text{SiF}_4$ , в то время как при взаимодействии  $\text{SnF}_4$  и  $\text{TiF}_4$  с  $\text{HSiCl}_3$  образуются и частично фторированные продукты.

Таким образом было показано, что реакция Свартса вполне применима к кремнийорганическим соединениям. Позднее оказалось, что при ступенчатом фторировании можно получить моно-, ди- и трифторзамещенные  $\text{HSiCl}_3$  с хорошими выходами<sup>46</sup>. При этом было установлено, что  $\text{HSiF}_3$  разлагается даже при низких температурах по уравнению:

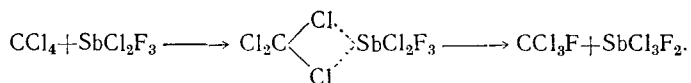


Бут и его сотрудники<sup>47, 48</sup> распространили реакцию Свартса на  $\text{SiCl}_4$ , в результате чего были получены все продукты ступенчатого замещения атомов хлора на атомы фтора в  $\text{SiCl}_4$ . Реакция Свартса протекает легко при низких температурах с такими соединениями, как  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$  и другими вследствие того, что они могут координироваться с фторидами сурьмы по схеме:



По мере замещения атомов хлора на атомы фтора у кремния, такое координирование идет более легко, что способствует более полному

фторированию. Полигалоидные соединения углерода в этом отношении ведут себя совершенно иначе:



Реакцию Свартса можно с успехом применить для получения разнообразных смешанных фторхлорбромсиланов<sup>49</sup>, фторсиланов<sup>50, 51</sup>, фтордисилоксанов и фтордисиланов<sup>53</sup>. Интересно отметить, что в отличие от  $\text{SiH}_2\text{J}_2$  и  $\text{SiHJ}_3$  йодсилан при взаимодействии с  $\text{HgF}_2$  или  $\text{AgF}$  не дает соответствующего фторсилана  $\text{H}_3\text{SiF}$ .

В качестве фторирующих агентов могут быть использованы различные соединения. Так, Хилл и сотрудники<sup>54, 55</sup> получили смешанные фторхлорсиланы пропусканием смеси  $\text{SiF}_4$  с  $\text{SiCl}_4$  через стеклянную трубку, заполненную кусочками пористого материала и нагретую до  $600^\circ$ . Андерсон<sup>56</sup>, видоизменив условия опыта (пустая стеклянная трубка,  $700^\circ$ ), из соответствующих реагентов получил смеси кремнийфторбромидов, кремнийфторйодидов и кремнийфторизоцианатов.

Реакция обмена галогенов на фтор успешно протекает и с кремнийгалогенидами, содержащими органические радикалы. В 1946 г. Бут и его сотрудники<sup>57–62</sup> установили, что при фторировании алкилтрихлорсиланов по методу Свартса можно получить моно-, ди- и трифторзамещенные продукты. Хорошо фторируются и этоксихлорсиланы<sup>63</sup>. Образующиеся при этом трифтор- и дифторэтоксисиланы способны, в отличие от триэтоксифторсилана, к диспропорционированию.

Реакция Свартса оказалась удобным методом фторирования фенилхлорсиланов<sup>64–66</sup>, смешанных алкиларилхлорсиланов<sup>36, 67, 68</sup> и алкилкремнийгидридов<sup>38, 69, 70</sup>. В последнем случае связь  $\text{Si—H}$  фтористой сурьмой не затрагивается. Исключение в этом отношении составляет трихлорсилан<sup>45</sup>.

В 1944 г. Эмелеус и Уилкинс впервые использовали для фторирования алкил- и фенилхлорсиланов фтористый цинк, который оказался эффективным фторирующим агентом<sup>71</sup>.  $\text{ZnF}_2$  может быть использован для разделения азеотропной смеси триметилхлорсилана и тетрахлорсилана, так как при его помощи фторируется в основном только триметилхлорсилан<sup>72, 73</sup>. В дальнейшем фтористый цинк стали широко применять для фторирования разнообразных алкил(арил)хлорсиланов<sup>74, 75</sup> и алкилалкоксихлорсиланов<sup>76</sup>. В последнем случае выход алкилалкоксифторсиланов невелик (22%), что связано с побочными реакциями. Шнелл<sup>77</sup> для получения винилтрифторсилана из винилтрихлорсилана использовал смесь металлического и фтористого цинка. Выход продукта фторирования достиг при этом 75%.

Более мягким фторирующим агентом для алкилхлорсиланов по сравнению с фтористым цинком оказался фтористый аммоний<sup>78, 79</sup>. При фторировании алкоксихлорсиланов фтористым аммонием алкоксигруппы не затрагиваются<sup>78</sup>. В работе Пейна<sup>80</sup> отмечается, что при фторировании фтористым аммонием монометил-, диэтил-, триэтил- и диметилхлордисилоксанов рвется силиконовая связь, в то время как тетраэтил- и пентаэтилхлордисилоксаны в аналогичных условиях фторируются без этой побочной реакции, давая соответственно тетраэтилдифтордисилоксан и пентаэтилфтордисилоксан.

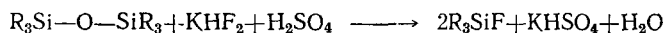
Пирсон и Брайс<sup>81</sup> предложили интересный метод фторирования алкил(арил)хлорсиланов безводным  $\text{HF}$  при низких и комнатной температурах. В указанной работе и в работах других исследователей<sup>82, 83</sup> было показано, что безводный фтористый водород является хорошим фторирующим агентом, в приведенных выше условиях не затрагивающим связей  $\text{Si—C}$ .

В качестве фторирующего агента может быть использован также трехфтористый бор. На это указывает тот факт, что в реакциях высоко-температурной конденсации бензола с трихлорсиланом в присутствии фтористого бора при повышенных давлениях<sup>84, 85</sup> наряду с фенилтрихлорсиланом образуется в небольших количествах фенилфтордихлорсилан и фенилдифторхлорсилан.

*Замещение кислорода связи Si—O на F.* В 1933 г. Флуд<sup>86</sup> разработал удобный метод получения триэтилфтор(хлор, бром)силана действием на гексаэтилдисилоксан фторидами (хлоридами, бромиды) натрия или аммония в присутствии концентрированной серной кислоты при пониженных температурах. Выход продуктов реакции был практически количественным.

Зоммер и сотрудники<sup>87–89</sup> воспользовались этой реакцией для получения других триалкилфторсиланов, в частности, для получения триметилфторсилана и триметилхлорсилана высокой степени чистоты. Позднее было показано<sup>90</sup>, что в этой реакции можно использовать и фторид кальция.

В одной из патентных работ<sup>91</sup> для фторирования алкилалкоксисиланов были использованы бифториды щелочных металлов. Например, после 15-минутного кипячения амилтриэтоксисилана с бифторидом натрия был получен амилтрифторсилан с 89% выходом. Воронков<sup>92</sup> применил для фторирования гексаалкилдисилоксанов бифториды калия и аммония в присутствии концентрированной серной кислоты:



Выходы продуктов фторирования при этом достигали 88%.

Начиная с 1944 г.<sup>71</sup> для получения кремнийфторорганических соединений из алкилсилоксанов и алкилалкоксисиланов нашел широкое применение фтористый водород. Все реакции с фтористым водородом для предотвращения побочных реакций проводят около 0°. Несмотря на низкие температуры, скорость реакции с фтористым водородом остается довольно высокой, и реакция практически заканчивается в течение 15–45 минут. Обычно для получения алкилфторсиланов из алкилсилоксанов используют безводный фтористый водород в присутствии концентрированной серной кислоты<sup>82, 93, 94</sup>, однако наличие серной кислоты не является обязательным<sup>80, 95</sup>.

Бут и Фридман<sup>95</sup> использовали HF для изучения строения силоксанов, так как при его действии на силоксаны рвутся только связи Si—O с количественным образованием кремнийалкилфторидов:



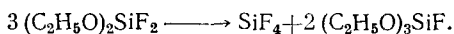
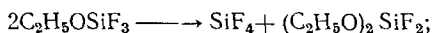
Безводный фтористый водород взаимодействует с алкилалкоксисиланами<sup>75, 91, 96, 97</sup>, давая кремнийалкилфториды. Для разделения фенилтрихлорсилана и фенилметилдихлорсилана их фторируют спиртовым раствором HF<sup>75, 97</sup>, или сначала смесь хлорсиланов обрабатывают абсолютным спиртом, а затем пропускают через нее HF<sup>96</sup>. Полученные таким образом фториды легко разделяются ректификацией.

Маранс, Зоммер и Уитмор<sup>98</sup> установили, что хорошим фторирующим агентом для алкилалкоксисиланов является 48%-ный водный раствор фтористого водорода. Эти исследования в дальнейшем нашли свое подтверждение в работах Андерсона<sup>35</sup> и Зоммера<sup>99</sup>.

Иборн<sup>100</sup> для получения алкилкремнийфторидов из различных кремнийорганических соединений использовал водно-спиртовой раствор фтористого водорода. Этот метод интересен тем, что позволяет применять более разбавленные растворы фтористого водорода без сни-

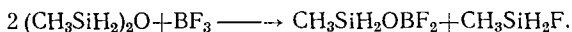
жения выхода фторированных продуктов. Кроме того, становится возможным использование стеклянной аппаратуры.

Пеппард, Браун и Джонсон<sup>101</sup> исследовали возможность получения алкилкремнийфторидов из алкилалкоксисиланов действием  $\text{SbF}_3$  в присутствии  $\text{SbCl}_5$ . Было установлено, что протекание этой реакции сильно зависит от природы алкильных и алкоксильных групп, связанных с кремнием. Так, если  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  легко фторируется до  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiF}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiF}_2$ , то тетраалкоксисилан и триалкоксисилан совсем не взаимодействуют с  $\text{SbF}_3$  даже в присутствии  $\text{SbCl}_5$ . Хил<sup>63</sup> показал, что  $\text{SbF}_3$  не затрагивает этоксигруппы в отсутствие  $\text{SbCl}_5$  и энергично замещает атомы хлора на фтор в этоксисиланах, причем из трех этоксифторсиланов наиболее стойким является  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiF}$ . Образующиеся при этом трифторэтокси- и дифтордиэтоксисиланы подвергаются диспропорционированию, даже при низких температурах, по схеме:

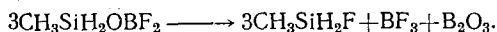


Хорошим фторирующим агентом оказался также  $\text{BF}_3$ <sup>102</sup>. Фтористый бор энергично реагирует с метилметоксисиланами, давая метилсиланфториды с полным или частичным замещением на фтор метоксигрупп. Гексаметилдисилоксан с избытком  $\text{BF}_3$  дает триметилфторсилан и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Эти исследования в дальнейшем нашли свое развитие в работах Зоммера и Ансула<sup>103, 104</sup>, которые брали для фторирования алкилсилоксанов спиртовые растворы  $\text{BF}_3$  при 50–60°. Выходы продуктов фторирования достигали 95%.

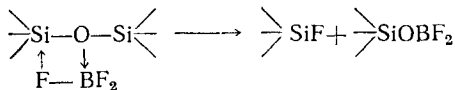
Эмелеус и Онищук<sup>105</sup>, изучая реакцию 1,2-диметилдисилоксана и 1,2,2,2-тетраметилдисилоксана с  $\text{BF}_3$ , установили, что она идет в две стадии:



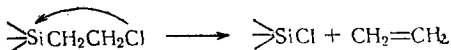
Уже при –78° образующийся  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{OBF}_2$  начинает разлагаться. При комнатной температуре этот процесс быстро завершается:



Авторы предложили следующий механизм этой реакции:



Этот механизм является наиболее достоверным, если учесть комплексобразующую способность атомов бора и кремния. Сама реакция распада промежуточного комплекса и промежуточных продуктов напоминает известную реакцию β-распада β-галоидалкилсиланов:



На этом вопросе мы еще остановимся ниже.

Фторсульфоновая кислота<sup>106</sup> и ацетилфторид<sup>107</sup> также могут быть использованы для замены алкоксигрупп на фтор в алкилалкоксисиланах.

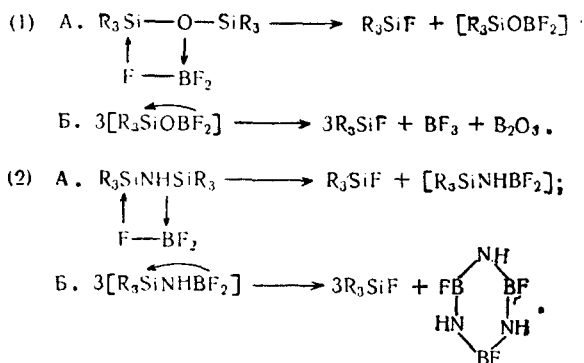
**Замещение азота связи Si–N на F.** По данным Берга и Кульяна<sup>108</sup>, трисилиламин и фтористый бор, взятые в соотношении 1 : 1, в интервале температур от –78 до –40° образуют нестойкие аддукты, которые при повышении температуры необратимо разлагаются с образованием  $\text{H}_2\text{SiF}_2$ ,

$\text{HSiF}_3$  и других веществ. Тщательное изучение реакции  $\text{BF}_3$  с  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  и  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  показало<sup>109</sup>, что образующиеся при  $-80^\circ$  белые твердые аддукты медленно разлагаются с выделением  $\text{H}_3\text{SiF}$  и, соответственно  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ ,  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{BF}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ . Силиламинобордифториды в свою очередь являются нестойкими соединениями и при повышении температуры разлагаются дальше с образованием производных боразола и  $\text{H}_3\text{SiF}$ . Так, в случае  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{BF}_2$  образуется  $\text{N,N',N''}$ -триметил-В,В',В''-трифторборазол и  $\text{H}_3\text{SiF}$ , а в случае  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$  —  $\text{N,N',N''}$ -трисилил-В,В',В''-трифторборазол и  $\text{H}_3\text{SiF}$ .

Три(метилсилил)амин, диметил(метилсилил)амин и диметил(триметилсилил)амин<sup>110</sup> с  $\text{BF}_3$  при  $-78^\circ$  образуют кристаллические аддукты, которые в присутствии избытка  $\text{BF}_3$  разлагаются с образованием в первом случае метилфторсилана и ди(метилсилил)аминобордифторида, во втором — метилфторсилана и диметиламинобордифторида и в последнем — триметилфторсилана и диметиламинобордифторида.

По аналогии с силиламинами гексаметилдисилазан образует с  $\text{BF}_3$  комплекс<sup>102</sup>  $[(\text{SH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$ , который распадается при нагревании на  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHBf}_2$ .

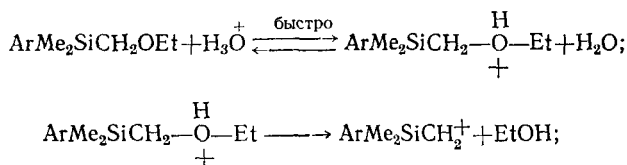
Детальное рассмотрение реакций силиламинов и силоксанов с  $\text{BF}_3$  позволяет найти между ними много черт сходства. Очевидно, и механизмы этих реакций близки:



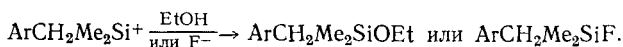
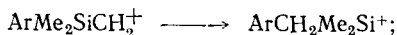
Бейли, Зоммер и Уитмор<sup>111</sup> нашли, что при действии на триалкиламиносилан концентрированной  $\text{HF}$  также можно заменить азот связи  $\text{Si}-\text{N}$  на фтор и получить таким образом триалкилфторсиланы с выходами до 89%. Азот связи  $\text{Si}-\text{N}$  в тетраизоцианосилане довольно легко замещается на фтор также при действии  $\text{SbF}_3$ <sup>112</sup>.

$\text{SiF}_4$  способен заместить на фтор и изоцианатные группы. Так, при пропускании через стеклянную трубку при  $700^\circ$  эквимольной смеси  $\text{SiF}_4$  и  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  образуются все три возможных фторизоцианосилана<sup>56</sup>.

Расщепление связи  $\text{Si}-\text{C}$ , приводящее к образованию связи  $\text{Si}-\text{F}$ . Известно несколько случаев замены углерода связи  $\text{Si}-\text{F}$  на фтор. Иборн и Джеффери<sup>113</sup>, изучая взаимодействие водно-спиртового раствора  $\text{HF}$  с  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  и  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  обнаружили, что реакция протекает по схеме:







При этом было установлено, что в вышеуказанных условиях  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  расщепляет только связь Si—C-аром., давая анизол и  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2)\text{SiF}$ .

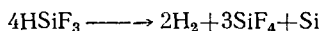
При исследовании взаимодействия различных реагентов с триэтилсиланом, Андерсон<sup>114</sup> открыл интересное свойство фтористого серебра, фторирующего не только связь Si—H, но и одну из связей Si—C с образованием триэтилфторсилана и диэтилфторсилана.

Исследуя превращения различных кремнийорганических соединений под действием галогидных солей серебра и других металлов, Иборн<sup>5</sup> установил ряд превращений связи Si—C.

Алкилфторсиланы можно получить и реакцией между  $\text{R}_4\text{Si}$  и  $\text{SiF}_4$ <sup>115</sup>. Так,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$  и  $\text{SiF}_4$  в соотношении 1:1, после трехчасового нагревания в автоклаве при 300—350° и давлении 13—44 атм дали 22%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$ ; 46,6%  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ ; 23,7%  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$  и 7,5% непрореагировавшего  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ .

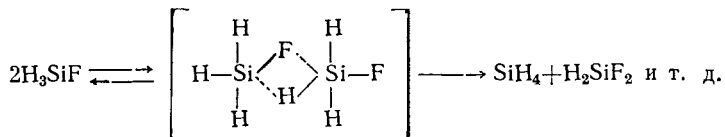
Все перечисленные выше методы замещения связи Si—C на связь Si—F могут иметь пока только ограниченное препаративное значение.

**Замещение водорода связи Si—H на F.** В 1905 г. Руфф и Алберт<sup>45</sup> при попытке получения смешанных фторидов из трихлорсилана действием  $\text{SbF}_3$  или  $\text{AsF}_3$  заметили, что единственным продуктом реакции является  $\text{SiF}_4$ . Ими же было установлено, что  $\text{HSiF}_3$  весьма нестойкое соединение, при высоких температурах разлагающееся по уравнению:



Так, по-существу, впервые была обнаружена реакция диспропорционирования кремнийфторгидридов.

Диспропорционирование кремнийгалогидгидридов<sup>116</sup> обусловлено, очевидно, способностью их давать за счет  $3d$ -орбит кремния активированные комплексы, распад которых приводит к образованию новых продуктов по схеме:



Так как с увеличением электроотрицательности атомов галогенов, связанных с кремнием, склонность к образованию активированных комплексов повышается, то увеличивается и тенденция к диспропорционированию при переходе от кремнийодгидридов к кремнийфторгидридам.

Замещение связи Si—H на связь Si—F возможно не только при действии  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$  или при диспропорционировании, но и при действии фтористого серебра, как уже отмечалось выше<sup>114</sup>.

**Расщепление связи Si—Si, приводящее к образованию связи Si—F.** Заканчивая обзор методов получения кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора у кремния, укажем еще на два метода получения их, исходя из соединений, содержащих связи Si—Si. В первом случае смешанные фторхлорсиланы были получены Шумбом и сотрудниками<sup>117, 118</sup> действием хлора или брома на гексафтордисилан. Основными продуктами реакции были  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$  и  $\text{SiBrF}_3$ ,  $\text{SiBr}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiBr}_3\text{F}$ .

Во второй работе<sup>80</sup> указывается на возможность получения фторхлорсиланов кипячением гексахлордисилана с  $\text{NH}_4\text{F}$ .

## 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

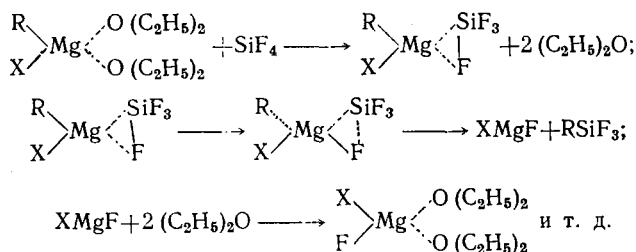
Все известные реакции кремнийфторидов можно свести к следующим основным типам: а) замещение фтора связи Si—F на элементы IV группы; б) замещение фтора связи Si—F на элементы V группы; в) замещение фтора связи Si—F на элементы VI группы; г) замещение фтора связи Si—F на элементы VII группы и водород, д) реакции, в которых связь Si—F не затрагивается.

*Замещение фтора связи Si—F на элементы IV группы.* К этому типу реакций замещения относятся все реакции органических и неорганических кремнийфторидов с магнием-, натрий-, литий-, алюминийорганическими соединениями и другими алкилирующими агентами.

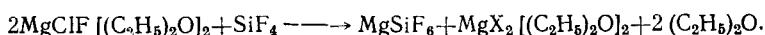
В 1936 г. Герут, Сова и Ньюланд<sup>119</sup>, исследуя реакцию этилмагнийхлорида и этилмагнийбромида с четырехфтористым кремнием, впервые обнаружили, что атомы фтора в нем способны замещаться органическими радикалами с образованием триэтилфторсилана. Такие же результаты были получены с пропил-, бутил- и амилмагнийгалогенидами. В случае этилмагнийбромида был получен с 5% выходом также тетраэтилсилан. Алкилмагнийхлориды по сравнению с алкилмагнийбромидами дают лучшие выходы триалкилфторсиланов.

Образование триалкилфторсиланов в этих реакциях связано в основном со стерическим эффектом органических радикалов. В трибутил- и триамилфторсиланах связь Si—F настолько экранирована, что не вступает во взаимодействие ни с реактивом Гриньяра, ни даже с натрием в жидком аммиаке. Такие же результаты были получены Медокс и Котелковым<sup>120</sup> при реакциях фенилмагнийбромида с SiF<sub>4</sub> в эфирном растворе при комнатной температуре. Основным продуктом реакции и в этом случае оказался трифенилфторсилан.

После тщательного исследования этой реакции Медокс<sup>121</sup> предложил следующую схему взаимодействия реактива Гриньяра в эфире с SiF<sub>4</sub>



Возникший RSiF<sub>3</sub> реагирует аналогичным образом с новой молекулой RMgX. Учитывая сильно выраженную у SiF<sub>4</sub> склонность к комплексобразованию, автор допускает параллельно с вышеуказанными реакциями также взаимодействие SiF<sub>4</sub> с эфиратом XMgF, протекающее в соответствии с уравнением:



Такое допущение вполне оправдано, так как MgSiF<sub>6</sub> действительно присутствует в продуктах реакции. Следует попутно отметить, что сами соли кремнийфтористоводородной кислоты (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), как показала Сошественская<sup>122, 123</sup>, способны реагировать с реактивами Гриньяра при 160—170° с образованием тетраалкил(арил)силанов. MgSiF<sub>6</sub> в этих условиях разлагается с выделением SiF<sub>4</sub>.

Как мы уже отмечали выше, стерические препятствия существенно влияют на ход реакции SiF<sub>4</sub> с RMgX. Иборн<sup>124, 125</sup>, изучая взаимодейст-

вие изопропилмагнийхлорида с  $\text{SiF}_4$  получил в основном диизопропилфторсилан. Еще большие пространственные препятствия были обнаружены у  $\alpha$ -нафтильного радикала. По данным Петрова и Чернышевой<sup>126–129</sup>, в реакции между  $\alpha$ -нафтилмагнийбромидом и  $\text{SiF}_4$  образуются два продукта —  $\alpha$ -нафтилтрифторсилан и ди- $\alpha$ -нафтилдифторсилан. Три- $\alpha$ -нафтилфторсилан образуется лишь при нагревании. Авторы показали также, что одновременное использование в синтезе тетразамещенных силанов  $\text{RLi}$  вместо  $\text{RMgX}$  и  $\text{SiF}_4$  вместо  $\text{SiX}_4$  позволяет преодолеть весьма значительные пространственные затруднения, вследствие большей ионизированности связей  $\text{R—Li}$  и  $\text{Si—F}$  по сравнению со связями  $\text{R—MgX}$  и  $\text{Si—X}$  (где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ). Эти выводы впоследствии подтвердились при синтезе трифенилвинилэтинилсилана<sup>130</sup> и трифенилвинилсилана<sup>131</sup>.

Преодолеть пространственные препятствия можно также применением избытка реактива Гриньяра, повышением температуры реакции, использованием вместо эфира других растворителей и рядом других мер<sup>132, 133</sup>. Когда пространственные препятствия не лимитируют процесс и желательно получить кремнийфториды типа  $\text{R}_2\text{SiF}_2$  ( $\text{R}=\text{фенил, бензил}$ ), прибегают обычно к понижению температуры ниже  $0^\circ$  и ускорению подачи  $\text{SiF}_4$  в реактив Гриньяра<sup>134–136</sup>. Для алкилирования  $\text{SiF}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  можно использовать не только магний- и литийорганические соединения, но и другие алкилирующие агенты. За последнее время в патентной литературе появилось несколько сообщений об успешном использовании для этой цели эфиратов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ <sup>137–139</sup> при  $200\text{—}250^\circ$  и смеси  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$  с  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ <sup>140</sup> при  $200\text{—}220^\circ$ . Этилфторсиланы<sup>115</sup> можно получить также взаимодействием эквимольных количеств  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$  и  $\text{SiF}_4$  в автоклаве при  $300\text{—}350^\circ$ , а метилтрифторсилан<sup>141</sup> — пропуская смесь  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{SiF}_4$  через смесь кремния и восстановленной меди, нагретых до  $300^\circ$ .

Все рассмотренные выше методы замещения фтора в  $\text{SiF}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  могут представлять не только препаративный, но и практический интерес для синтеза кремнийорганических мономеров, так как  $\text{SiF}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  доступные промышленные продукты.

*Замещение фтора связи  $\text{Si—F}$  на элементы V группы.* В литературе есть только две небольшие работы<sup>56, 142</sup>, в которых показана возможность замены фтора связи  $\text{Si—F}$  на азот или азотсодержащие группы. На одной из них<sup>56</sup> мы уже останавливались выше. В другой Чугуновым<sup>142</sup> было исследовано взаимодействие трифенилфторсилана с дифениламином в присутствии металлического лития. Трифенилфторсилан в толуольном растворе при кипячении с дифениламином в присутствии металлического лития образует с 20%-ным выходом трифенилсилилдифениламин, кристаллический продукт с т. пл.  $224\text{—}225^\circ$ .

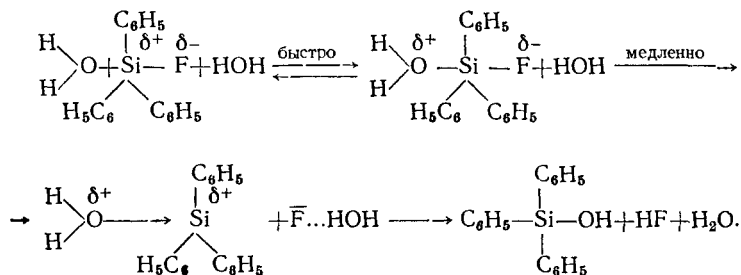
*Замещение фтора связи  $\text{SiF}_4$  на элементы VI группы.* К этому типу реакций относятся реакции алкоголиза, гидролиза и некоторые другие. Скорость реакции алкоголиза в значительной степени зависит от структуры кремнийфторида и спирта. Так, уже первые работы<sup>39</sup> показали, что если метиловый и этиловый спирты реагируют с  $\text{SiF}_4$  количественно, то пропиловый, изопропиловый и изобутиловый спирты — только на 20—60%. Кроме того оказалось, что соединения, содержащие одновременно атомы фтора и этоксигруппы, не только легко подвергаются диспропорционированию<sup>63, 78</sup>, но и очень легко вступают в обменные реакции со спиртами более высокого молекулярного веса ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и др.) с образованием во всех случаях триалкоксифторсиланов<sup>101</sup>.

Взаимодействие фенилтрифторсилана с этиловым спиртом также приводит к образованию только фенилдиэтоксифторсилана. Третий атом фтора при этом совершенно не затрагивается<sup>64</sup>. Такая же картина наблюдается при действии воды на фенилтрифторсилан<sup>143</sup> при  $70^\circ$ ;

и в этом случае одна связь Si—F сохраняется. Трифенилфторсилан при кипячении с безводным метиловым спиртом подвергается алкоголизу только на 80%<sup>100</sup>.

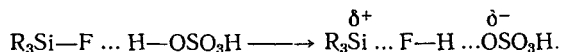
В некоторых случаях для ускорения реакции алкил(алкоксифтор)силанов и SiF<sub>4</sub> со спиртами, фенолами, *о*-, *т*- и *р*-крезолами в реакцию вводят этилат алюминия<sup>144</sup> или аммиак<sup>145</sup>.

Под влиянием щелочей все алкил(арил, алкокси)фторсиланы гидролизуются очень легко<sup>76, 87, 88, 136</sup>. В 1949 г. Суэйн и его сотрудники<sup>146</sup> в результате тщательного кинетического исследования скорости гидролиза трифенилфторсилана предложили следующий механизм взаимодействия (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiF с водой:



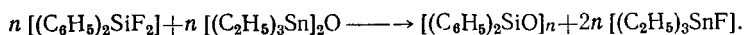
Такое объяснение механизма гидролиза вполне допустимо и для других органических и неорганических кремнийгалогенидов. В его основе лежит идея о способности атомов кремния образовывать устойчивые или неустойчивые донорно-акцепторные связи за счет своих 3 *d*-орбит.

При действии серной кислоты на алкил-, арил- и бензилфторсиланы картина является более сложной, так как при этом в ряде случаев наряду с гидролизом связи SiF происходит и расщепление связи Si—C<sup>147</sup>. На основании экспериментальных данных Сзмант и сотрудники<sup>147</sup> предполагают, что и в этом случае имеет место нуклеофильная атака анионом серной кислоты атома кремния. Однако при этом не исключается возможность протекания реакции также по схеме:



Природа радикалов, связанных с кремнием, существенно влияет на поведение кремнийфторидов в химических реакциях. Зоммер и сотрудники<sup>87, 148</sup> при исследовании устойчивости кремнийорганических соединений с  $\alpha$ - и  $\beta$ -положением атомов галогена к действию различных реагентов установили, что кремнийорганические соединения, содержащие атомы галогенов в  $\beta$ -положении нестойки, и под действием растворов щелочей, воды, ацетата калия, CH<sub>3</sub>MgBr и других распадаются с расщеплением связи Si—C. Соединение (CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SiF подвергается более быстрому распаду, чем соединение (CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.

Замещение фтора связи Si—F на кислородсодержащие группы возможно не только при реакциях алкоголиза и гидролиза. Андерсон<sup>149</sup> обнаружил, что при взаимодействии гексаэтилдистаноксана с дифенилдифторсиланом имеет место следующая реакция:



[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>O в подобную реакцию не вступает.

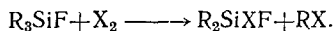
Замещение фтора связи Si—F на элементы VII группы и водород. К этому типу реакций относятся все реакции галоидного обмена, а также реакции фтора связи Si—F на водород.

Шумб и его сотрудники<sup>150</sup> исследовали замещение фтора связи Si—F на другие галогены при действии безводных хлоридов алюминия, магния, железа, кальция, бора и бария на различные фторсодержащие соединения, в том числе на SiF<sub>4</sub> и алкилфторсиланы. Они показали, что SiF<sub>4</sub> взаимодействуют со всеми указанными хлоридами, за исключением BaCl<sub>2</sub>, при атмосферном давлении. При этом образуются SiCl<sub>4</sub> (основной продукт) и все промежуточные фторхлорсиланы. При хлорировании SiF<sub>4</sub> хлористым алюминием под давлением 8—9 атм при 195—250° был получен только SiCl<sub>4</sub>. Это объясняется тем, что под давлением и в присутствии AlCl<sub>3</sub> происходит диспропорционирование промежуточных фторхлорсиланов до SiCl<sub>4</sub> и SiF<sub>4</sub>.

Алкилфторсиланы также хорошо хлорируются безводным хлористым алюминием. Эти исследования в дальнейшем нашли развитие в работах Иборна<sup>124, 151</sup>, установившего, что безводные бромиды, хлориды и йодиды алюминия являются хорошими агентами для замещения фтора в алкил-, арил- и алкиларилфторсиланах. Одновременное замещение атомов фтора связей SiF на хлор и водород достигается пропусканием смеси HCl и SiF<sub>4</sub> через размельченный кремний или кремнийсодержащий материал при 385—525° в соотношении 1:1 или 3:1<sup>152</sup>. Основные продукты реакции: HSiClF<sub>2</sub> и HSiCl<sub>2</sub>F.

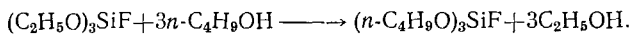
Алкилкремнийгидриды, содержащие более чем одну связь Si—H, получают нагреванием смеси диэтилалюминийгидрида (80%) и триэтилалюминия (20%) с SiF<sub>4</sub> в автоклаве при 260°<sup>153</sup>. В этой реакции наряду с SiF<sub>4</sub> можно использовать также SiCl<sub>4</sub> и Si(OR)<sub>4</sub>.

*Реакции, в которых связь Si—F не затрагивается.* Исключительно высокая прочность связи фтора с кремнием приводит к тому, что в ряде химических реакций она, в отличие от связей кремния с другими галогенами или другими атомами, может совершенно не затрагиваться. Еще в 1933 г. Флуд и сотрудники<sup>86, 154</sup> установили, что при действии воды на триэтилфторсилан связь Si—F не гидролизует, а при действии брома или йода фтор не обменивается на бром и йод. В последнем случае очень легко отщепляется одна этильная группа с образованием диэтилбром(йод)фторсилана и бромистого (йодистого) этила по схеме:



В дальнейшем было показано, что в фенилфтор-, фенилхлорфтор-, алкилфенилфтор- и алкилхлорфторсиланах<sup>64</sup> одна связь Si—F весьма стабильна и не подвергается действию ни воды, ни спиртов. Такая высокая устойчивость связи Si—F в этих соединениях позволила получить алкил- и фенилполисилоксаны, содержащие связи Si—F<sup>143, 155</sup>.

В одном из сообщений<sup>156</sup> указано на весьма высокую стойкость связей Si—F в диэтилдифторсилане к действию на них 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в эфире при температуре от —20 до —35°. При этом в небольшой степени (21—23%) окисляются только связи Si—C с образованием C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)SiF<sub>2</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>. Триэтоксифторсилан при взаимодействии с *n*-бутиловым или аллиловым спиртами<sup>101</sup> обменивает только этоксигруппы на *n*-бутокси- или аллоксигруппы. Атомы фтора при этом также не затрагиваются:

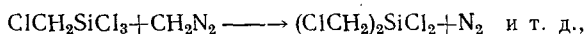
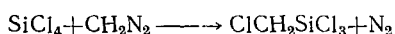


Хлор в смешанных фторбром- и фторйодсиланах также замещает только бром и йод и не затрагивает фтор<sup>49</sup>, а в алкил(арил) фторсиланах хлорирует алкильные и арильные радикалы<sup>83</sup>. Недавно Пономаренко и Снегова<sup>65</sup> обнаружили, что при хлорировании, особенно бромировании, фенилтрифторсилана в присутствии порошкообразного железа расщепляются связи Si—C. Связи Si—F при этом не затрагиваются.

Такое поведение  $C_6H_5SiF_3$  в этих реакциях резко отличается от поведения  $C_6H_5SiCl_3$ . Оно объясняется повышенной электрофильностью атома Si в случае  $C_6H_5SiF_3$  и меньшим стерическим эффектом атомов фтора по сравнению с атомами хлора. Систематическое изучение ориентирующей способности фторсилильных групп при радикальном и электрофильном хлорировании и бромировании этил- и фенилсиланхлоридов позволило Пономаренко и Снеговой<sup>36, 65</sup> установить, что постепенная замена алкильных радикалов на атомы фтора приводит к резкому возрастанию ориентирующей способности этих групп. При фотохимическом хлорировании этилсиланхлоридов это проявляется в значительно большем образовании  $\beta$ -изомеров, чем при хлорировании соответствующих этилсиланхлоридов. В случае  $C_6H_5SiF_3$  группа  $F_3Si$  является сильным мета-ориентантом. Фторсилильные группы оказывают также сильное стабилизирующее влияние на связи  $C-Cl$ , находящиеся в алкильных радикалах при дегидрохлорировании хинолом, причем  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлориды ведут себя различно.

Меркаптиты щелочных металлов, магниорганические соединения и спирты при  $-78^\circ$  взаимодействуют с дихлордифторсиланом, замещая селективно только атомы хлора<sup>157, 158</sup>. Эти реакции во многих случаях наиболее удобны для получения соединений типа  $R_2SiF_2$ ,  $(RS)_2SiF_2$  и  $(RO)_2SiF_2$ .

По данным Якубовича и Гинсбурга<sup>159</sup>,  $SiCl_4$  и  $SiBr_4$  энергично реагируют с 2,5—3% растворами диазометана в эфире при температуре от  $-45$  до  $-55^\circ$  по схеме:



в то время как  $SiF_4$  разлагает диазометан, не образуя кремнийфторорганических соединений. По мнению авторов, такое поведение  $SiF_4$  обусловлено весьма высокой энергией активации метилирования связи  $Si-F$ .

Рассмотрение химических реакций органических и неорганических кремнийфторидов позволяет прийти к выводу, что по сравнению с другими галогенами, фтор в связях с кремнием обладает рядом специфических особенностей, согласующихся с физическими особенностями связи  $Si-F$ , рассмотренных нами в разделе II.

Хотя в настоящее время получено значительное число кремнийфторорганических соединений с атомами фтора у кремния и в какой-то степени изучены их физические и химические свойства, очень мало известно с практическим применением их в технике. Значительно более обещающими в этом отношении являются кремнийорганические соединения, содержащие атомы фтора в органических радикалах.

#### IV. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ФТОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

##### 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В настоящее время известны следующие основные методы получения кремнийфторорганических соединений, содержащих фтор в органических радикалах: а) элементоорганический; б) реакции замещения водорода связи  $Si-H$  на органические радикалы; в) реакция Свартса; г) прямой синтез; д) реакции алкенилсиланов; е) прочие реакции.

*Элементоорганический метод.* Первое кремнийфторорганическое соединение, содержащее атом фтора в органическом радикале, этим методом было получено в 1949 г. Робертсом и его сотрудниками<sup>160</sup> из  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

Интерес к этому методу определялся тем, что он позволяет сравнительно легко получать крайне важные для исследований фторсодержащие кремнийорганические мономеры. Так были получены  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiF}$  и  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Si}$  из  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  и  $\text{SiFe}_4$ <sup>161</sup>,  $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$  из  $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  и  $\text{HSiCl}_3$ <sup>162</sup>;  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  и  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$  из  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  и  $\text{SiCl}_4$ <sup>163, 164</sup>. Особенно большое количество производных было получено на основе трифторметилфенилмагнийдбромид и  $\text{SiCl}_4$ <sup>165–168</sup>,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>169–171</sup>,  $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ <sup>171</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ <sup>172</sup> и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ <sup>66</sup>. Гилман, Брук и Миллер<sup>173</sup> синтезировали  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}$  из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  и  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ . Миндлин и Андрианов<sup>174</sup> разработали метод синтеза  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  из  $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  в одну стадию с выходами до 30%.

В реакциях с тетрахлорсиланом и алкилхлорсиланами были использованы и более сложные реагенты Гриньяра, а именно 3,5-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>· $\text{C}_6\text{H}_3\text{MgBr}$  и 2,5-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>· $\text{C}_6\text{H}_3\text{MgBr}$ <sup>166, 167</sup>, 4-Cl-3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{MgBr}$ <sup>175</sup>. Все они с хорошими выходами дают соответствующие кремнийфторорганические соединения.

В реакции фторсодержащих ароматических соединений с силанхлоридами можно использовать также литий. Через фторорганические соединения лития из  $\text{SiCl}_4$ <sup>176</sup> или алкил(арил)хлорсиланов<sup>177, 178</sup> были получены:  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Si}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CF}_3\text{-}m)_2$  и другие фторсодержащие арилсиланы. Применение лития вместо магния позволило проводить реакции при более низких температурах, а также повысить выходы продуктов взаимодействия, однако широкого применения для синтеза фторкремнийорганических соединений литийорганические соединения пока еще не нашли.

Кремнийорганические мономеры были получены также из алифатических фторсодержащих соединений, способных давать реактивы Гриньяра. Так, в 1951 г. Хенне и Фрэнсис<sup>179</sup> опубликовали первое краткое сообщение о получении реагента Гриньяра из гептафторйодпропана в эфирном растворе при  $-80^\circ$  в атмосфере сухого азота. Вслед за этим сообщением Хасцельдин опубликовал ряд своих работ<sup>180–182</sup> по получению перфторметилхлорсиланов на основе  $\text{CF}_3\text{MgJ}$  и  $\text{SiCl}_4$ .

В дальнейшем эти исследования были развиты в работах Мак-Би и его сотрудников<sup>183–185</sup> и других исследователей<sup>186–187</sup>, синтезировавших разнообразные кремнийфторорганические соединения —  $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Si}$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и другие как через реактивы Гриньяра, так и через некоторые фторуглеродные соединения лития.

При помощи магнийорганических соединений удается получить не только ароматические и алифатические кремнийфторорганические соединения. Непредельные полифториды могут также реагировать с хлорсиланами в условиях реакции Гриньяра. Недавно Кнуянц и его сотрудники<sup>188</sup> обнаружили, что  $\text{CF}_2=\text{CFMgJ}$  реагирует с тетрахлорсиланом с образованием единственного продукта реакции —  $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Si}$ . Провести реакцию перфторвинилмагнийдодида с  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  авторам не удалось. Эти особенности реакции они объясняют изменением электронной плотности у атома кремния под влиянием связанных с ним атомов и групп. Реакция протекает, по их мнению, легко с теми соединениями, где электронная плотность у центрального атома наименьшая. Поэтому из приведенных галогенидов кремния  $\text{CF}_2=\text{CFMgJ}$  реагирует только с  $\text{SiCl}_4$ . Замещение одного хлора в  $\text{SiCl}_4$  на перфторвинильную группу приводит к еще большему уменьшению электронной плотности у кремния. Таким образом облегчаются последующие замещения.

Реакции замещения водорода связи Si—H на органические радикалы. Возможность присоединения кремнийгидридов к фторсодержащим ненасыщенным соединениям под влиянием гетерогенных катализаторов была впервые установлена в 1954 г. Вагнером<sup>189</sup>, Маккензи, Спидлером и Шоффманом<sup>190</sup>. Указанные авторы присоединяли  $\text{HSiCl}_3$  к  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , правда, с очень небольшими выходами.

В 1956 г. Пономаренко, Соколов и Петров<sup>191</sup> описали синтезы ряда кремнийфторорганических соединений на основе  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}=\text{CF}_2$  в присутствии 1% платинированного угля. Выходы продуктов присоединения доходили до 23%.  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$  с  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  в этих условиях давали как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -хлориды. Указанные кремнийгидриды давали с  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  и  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  не только продукты присоединения, но и продукты теломеризации<sup>192</sup>.

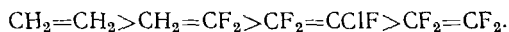
В дальнейшем для синтеза кремнийфторорганических мономеров Таррантом и его сотрудниками<sup>193</sup> был использован 5% платинированный уголь. Оказалось, что структура фторолефина существенно влияет на выход продуктов присоединения. Если такие фторолефины как  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  и другие с хорошими выходами (до 72%) присоединяют  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  в присутствии 5% платинированного угля при 250°, то  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  и другие присоединяют те же кремнийгидриды значительно хуже (до 25%). Авторы отмечают, что в случае присоединения кремнийгидридов к  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  в вышеприведенных условиях имели место сильные взрывы. Кремнийгидриды  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{HSiCl}_3$  присоединяются к фторолефинам типа  $\text{CH}_2=\text{CHR}^F$  в этих условиях по схеме:



где  $\text{R}^F = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  и др.

Реакция присоединения кремнийгидридов к фторолефинам в присутствии платинированного угля оказалась удобным методом синтеза разнообразных кремнийфторорганических соединений. Были синтезированы  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  и многие другие<sup>194–196</sup>.

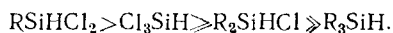
Однако наиболее активным инициатором присоединения на основе платины оказалась платинохлористоводородная кислота, превосходные каталитические свойства которой впервые были установлены Слейером, Вебстером и Барнесом<sup>197</sup>. Пономаренко, Черкаев, Петров и Задорожный<sup>198</sup> впервые использовали  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  для синтеза кремнийфторорганических мономеров. Ими было показано, что если  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  взаимодействует с  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  в присутствии 10%  $\text{Pt/SiO}_2$  после 11 часов нагревания при 160° лишь на 11%, то в присутствии 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте в тех же условиях после однократного нагревания выход продуктов присоединения достигает 34%. Оказалось, что и в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  выход продуктов присоединения также в значительной степени зависит от структуры фторолефина. Скорость присоединения кремнийгидридов к фторолефинам падает по мере накопления атомов фтора у кратной связи:



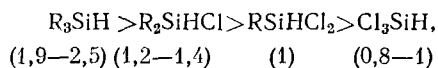
И в случае иницирования реакции присоединения кремнийгидридов к олефинам платинохлористоводородной кислотой также имеет место образование теломерных продуктов. В дальнейшем высокая каталитическая активность  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  была подтверждена на ряде примеров также Щуковской и Петровым<sup>199</sup>.



Петров, Пономаренко и Одабашян<sup>200–204</sup> показали, что значительное влияние на скорость присоединения в присутствии платинированного угля и платинохлористоводородной кислоты оказывает структура кремнийгидрида. Например, при присоединении кремнийгидридов к фторэтилаллиловым эфирам в присутствии 1% платинированного угля при 160°  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CFCiH}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  они располагаются по выходам продуктов присоединения в следующий ряд:

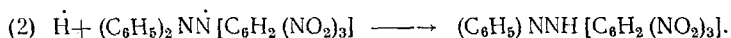
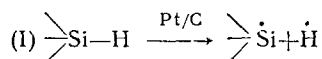


При «конкурирующем» присоединении выбранных пар кремнийгидридов к вышеуказанным эфирам, они располагаются уже в иной ряд убывающей относительной активности:

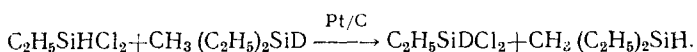


который соответствует ряду возрастающей электроотрицательности силлильных групп.

Эти особенности реакции присоединения кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии платинированного угля привели Петрова, Пономаренко и Одабашяна, вопреки распространенному в литературе мнению о ее гетеролитическом характере<sup>197, 205–207</sup>, к выводу, что она, очевидно, в основном специфическая гомолитическая реакция<sup>208</sup>. Специфичность реакции заключается в том, что она протекает на поверхности гетерогенного катализатора. Различие в скоростях при обычном и «конкурирующем» присоединениях обуславливается влиянием адсорбционной способности кремнийгидридов на поверхности катализатора, скоростью образования и активностью сильных радикалов. Активность сильных радикалов в свою очередь зависит от индукционного и стерического эффектов заместителей, связанных с кремнием. Гомолитический характер процесса присоединения был доказан тем, что платинированный уголь существенно облегчает гомолитическое гидрирование дифенилпикрилгидразила при температуре начала реакции:



В пользу этой схемы говорит также наличие дейтерообмена под влиянием платинированного угля при температуре реакции:

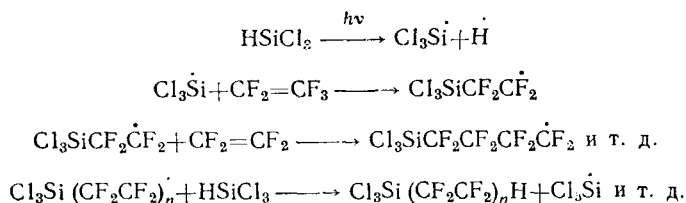


В результате проведенных исследований Петров, Пономаренко и Одабашян синтезировали ряд фторсодержащих кремнийфторорганических мономеров:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Cl}_2)\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFCiH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$  и других.

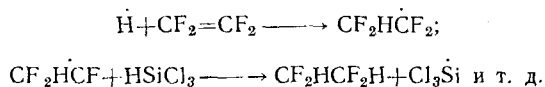
Реакция присоединения под влиянием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  значительно сложнее хотя бы потому, что  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в ходе реакции может восстанавливаться до Pt. Однако и в этом случае гомолитический механизм лучше объясняет экспериментальные факты, чем гетеролитический.

Наряду с платиной для инициирования присоединения кремнийгидридов к фторолефинам широко применяется ультрафиолетовый свет. Эти исследования принадлежат Хасцельдину и его сотрудникам<sup>209–211</sup>. При УФ-облучении  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  почти количественно присоеди-

няются к  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  в течение 60—110 часов. По мнению Хасцельдина, реакция протекает по следующему радикально-цепному механизму:



Длину цепи  $n$  можно регулировать соотношением реагентов. Отсутствие даже следов водорода в продуктах реакции объясняется следующей, параллельно идущей реакцией:



В случае кремнийгидридов типа  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  и  $\text{RSiH}_3$  реакция идет ступенчато, сначала по одной, а затем по другой связи  $\text{Si}-\text{H}$ <sup>211,212</sup>.

Опыты по присоединению  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  к  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$  и  $\text{CF}_3(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$  под действием ультрафиолетового света<sup>213</sup> показали, что эти олефины присоединяют кремнийгидриды с высокими выходами и не образуют теломеров. В случае дихлорсилана были получены с хорошими выходами продукты присоединения как по одной, так и по обоим связям  $\text{Si}-\text{H}$ .

Хорошими инициаторами присоединения кремнийгидридов к фторолефинам в ряде случаев оказываются перекиси. Мак-Би и его сотрудники<sup>214</sup>, изучая сравнительную активность иницирования реакции присоединения кремнийгидридов к ненасыщенным фторсодержащим соединениям в присутствии перекиси третичного бутила и под влиянием ультрафиолетового света, обнаружили, что во многих случаях перекись третичного бутила является намного более активным инициатором, чем облучение. Например, присоединение метилдихлорсилана к  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  при 90-часовом облучении дает  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  с выходом только 3,6%, а в присутствии перекиси третичного бутила за более короткий промежуток времени — 69,5%.

Хорошими инициаторами реакций присоединения  $\text{HSiCl}_3$  к  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  являются также 5 и 10%-ные растворы озона в  $\text{CCl}_3\text{F}$ <sup>215,216</sup>. Выходы продуктов присоединения при этом достигали 40%, в то время как в присутствии платинированного угля максимальный выход тех же продуктов составлял не более 23%<sup>191</sup>.

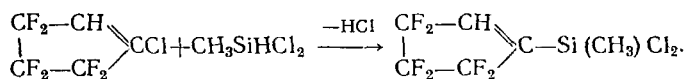
В 1958 г. Эль-Аббади и Андерсон<sup>217</sup> доказали возможность использования для иницирования реакции присоединения кремнийгидридов к фторолефинам  $\gamma$ -лучей. Источником  $\gamma$ -лучей служил  $\text{Co}^{60}$  с мощностью излучения в 3 килоюри. Выходы продуктов присоединения зависели от строения фторолефина и достигали в ряде случаев 52%. Так были получены  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{Si} \cdot (\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$  и др.

Присоединение под давлением  $\gamma$ -лучей и присоединение при помощи УФ-света, перекисей и озона, является свободнорадикальным<sup>209-217</sup>. Механизм этих реакций можно изобразить приведенными выше схемами. Подобие механизмов присоединения подтверждается одинаковым порядком присоединения кремнийгидридов под влиянием всех этих инициаторов (применимость правила Фармера), одинаковым влиянием структуры кремнийгидридов на выход продуктов присоединения ( $\text{Cl}_3\text{SiH}$  лучше чем  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ) и другими аналогиями.

Следует указать, что реакция присоединения кремнийгидридов к фторолефинам — один из наиболее удобных для лабораторной и промышленной практики методов получения многих кремнийфторорганических соединений.

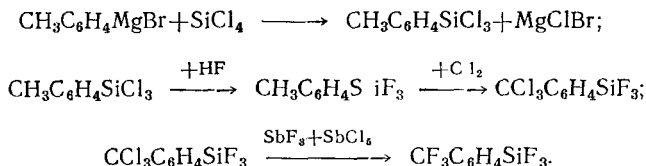
Имеется еще один метод замещения водорода связи Si—H на органические радикалы, содержащие фтор, — реакции высокотемпературной конденсации. При взаимодействии  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  в присутствии  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{B}_2\text{O}_3$  в автоклаве при  $232\text{--}260^\circ$  образуется смесь изомерных фторфенилметилдихлорсиланов с выходами до 18%<sup>218, 219</sup>. Реакцию можно проводить и без катализаторов. Так,  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  при продолжительном нагревании с фторолефинами  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$  и другими при  $200\text{--}250^\circ$  взаимодействуют и в отсутствие каких-либо катализаторов<sup>220, 221</sup> с образованием продуктов замещения —  $\text{CF}_2=\text{CFSiCl}_3$ ,  $\text{CFCl}=\text{CFSiCl}_3$ ,  $(\text{CF}_2=\text{CF})(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  и других. При этом наблюдается также реакция присоединения, приводящая к образованию  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SiCl}_3$  и  $\text{HCF}(\text{Cl})\text{CF}_2\text{SiCl}_3$ .

Значительный теоретический и практический интерес представляет реакция высокотемпературной конденсации кремнийгидридов с фторолефинами, содержащими атомы хлора у двойной связи, при атмосферном давлении. Эта реакция протекает при  $350\text{--}600^\circ$ . Один из примеров такого типа реакции описан Мироновым, Петровым и Писаренко<sup>222</sup>. Из  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  при  $500^\circ$  в пустой трубке ими был получен с небольшим выходом  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCF}=\text{CF}_2$ . Есть указания<sup>223</sup>, что в этой реакции при  $350\text{--}600^\circ$  можно использовать и другие более сложные ненасыщенные фторсодержащие соединения, например:



Этот интересный метод получения кремнийфторорганических мономерных соединений еще не получил более широкого развития.

**Реакция Свартса.** Как уже было отмечено выше, реакция Свартса является одним из удобных методов синтеза кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора у кремния. Но реакцию Свартса можно с успехом применить и для получения кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора в органическом радикале. В 1954 г. Фрост<sup>66</sup> показал, что из *m*- и *p*- $\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  действием смеси  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbCl}_5$  можно получить с хорошими выходами *m*- и *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ . В дальнейшем, с целью уменьшения расхода  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ , он предложил следующую общую схему синтеза орто-, мета- и паратрифторметилфенилтрифторсиланов<sup>83</sup>:



Позднее этой схемой воспользовались Моцарев и Якубович<sup>224</sup> для получения *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ . Реакция Свартса была перенесена также на алифатические галогидированные кремнийорганические соединения. Было установлено<sup>67, 68</sup>, что при действии смеси  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbCl}_5$  на  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$  или на  $\text{CBr}_3\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{CHBrSi}(\text{Cl}_2)\text{C}_6\text{H}_5$  при  $120\text{--}130^\circ$  как в первом, так и во втором случае замещаются на фтор все атомы галогенов, за исключением атома брома в  $\alpha$ -положении.

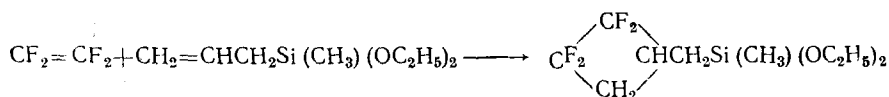
Необходимо отметить, что возможности реакции Свартса для получения кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора в органическом радикале, пока еще недостаточно изучены.

*Прямой синтез.* Первая попытка осуществить прямое получение кремнийфторорганических соединений из  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и сплава кремний—медь или чистого кремния при  $360\text{--}700^\circ$  по Рохову<sup>225</sup>, предпринятая Изардом и Колеком<sup>226</sup> в 1951 г., была безуспешной. Первые кремнийфторорганические мономеры этим методом удалось получить в том же году Хасцельдину<sup>181</sup>, который использовал  $\text{CF}_3\text{J}$  вместо  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

Позднее в реакцию прямого синтеза были вовлечены также перфторалкилбромиды —  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ <sup>227, 228</sup> и перфторалкилхлориды —  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ <sup>229</sup>. Интересно, что вопреки утверждениям Изарда и Колека<sup>226</sup> о невозможности получения кремнийфторорганических соединений прямым синтезом исходя из  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , авторам патента<sup>229</sup> удалось при пропускании указанных выше перфторалкилхлоридов при  $400\text{--}500^\circ$  над сплавом кремний—медь (в соотношении 90—99%/1—10%) получить ряд перфторалкилкремнийорганических соединений —  $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{SiCl}_2$  и др. Одним из существенных недостатков прямого метода получения кремнийфторорганических соединений является низкий выход целевых продуктов.

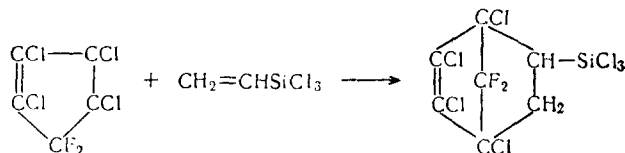
*Реакции алкенилсиланов.* В настоящее время известны следующие реакции алкенилсиланов, приводящие к получению фторсодержащих кремнийорганических соединений: сополимеризация алкенилсиланов с перфторолефинами, реакция Дильса—Альдера и присоединение перфторбром (йод) алканов.

В 1953 г. Фрост<sup>230</sup> показал, что алкенилсиланы могут взаимодействовать с перфтор- и перфторхлоролефинами при нагревании в автоклаве выше  $100^\circ$  в присутствии органических перекисей и озонидов или в их отсутствие



В настоящее время эта реакция изучена на примере  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$  и других алкенилсиланов и следующих перфторолефинов:  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CF}_2$ <sup>230–232</sup>.

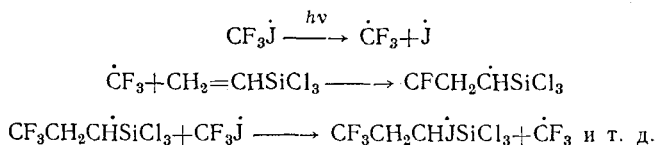
Логическим развитием этих работ явились исследования по синтезу кремнийфторорганических соединений реакцией Дильса—Альдера<sup>37, 233</sup>. 5,5-Дифтортетрахлорциклопентадиен, как показали Пономаренко и Снегова<sup>37</sup>, значительно легче, чем гексахлорциклопентадиен, вступает в реакцию диенового синтеза с винил- и аллилсиланами:



Довольно высокий выход продуктов диенового синтеза (до 60%) и простота проведения реакции дают основания считать, что реакция Дильса—Альдера является удобным методом синтеза кремнийфторорганических соединений.

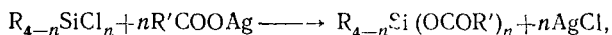
Алкенилсиланы вступают во взаимодействие в присутствии радикальных инициаторов с перфторалкилбромидами и перфторалкилйодидами<sup>213, 234</sup>. Так, Хасцельдин и его сотрудники<sup>213</sup> осуществили присоеди-

нение  $\text{CF}_3\text{J}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClCFCI}$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}$  к  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$  и  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ . Реакция, очевидно, протекает по следующей схеме:



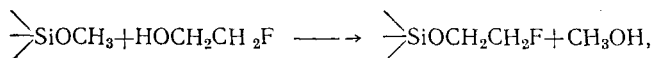
Рассмотренные в этом разделе методы синтеза кремнийфторорганических соединений могут иметь также практическое значение.

*Прочие реакции.* Андерсон и сотрудники<sup>235, 236</sup> разработали удобный метод получения разнообразных сложных кремнийфторорганических эфиров на основе алкил (арил) хлорсиланов и серебряных солей перфторорганических кислот:

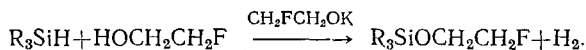


где  $n=1, 2, 3$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$  и др.;  $\text{R}'=\text{CHF}_2, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$ .

Простые кремнийфторорганические эфиры образуются при действии на галоидсиланы фторсодержащими спиртами или солями<sup>237, 238</sup>. Например, при взаимодействии  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  с  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$  получаются  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$  и  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_2\cdot\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ . Образование последнего продукта довольно трудно объяснить. По данным Воронкова и Долгова<sup>238</sup>,  $\beta$ -фторэтоксисиланы можно легко получить обменной реакцией по схеме:

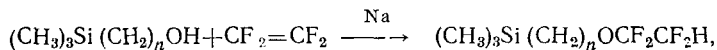


или же взаимодействием кремнийгидридов с  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ :



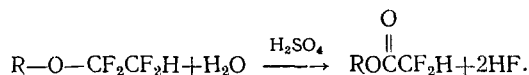
Наконец, фторкремнийорганические соединения можно получить, по данным одной из патентных работ<sup>228</sup>, пропусканием смеси  $\text{F}_2$  и  $\text{SiF}_4$  над  $\text{CaC}_2$  при высоких температурах. При этом образуется сложная смесь перфторалкилкремнийфторидов, из которых удалось выделить  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SiF}_3$  и другие кремнийфторорганические соединения.

Петров, Пономаренко и Одабашян<sup>201, 204</sup> установили, что кремнийорганические спирты, как и обычные органические спирты, под влиянием алкоголятов натрия легко присоединяются к тетрафторэтилену:



где  $n=1, 2$  и  $3$ .

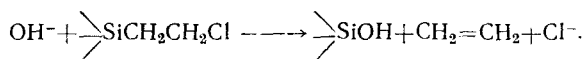
В отличие от эфиров типа  $\text{R}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ , кремнийсодержащие эфиры не перегруппировываются под влиянием 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по схеме:



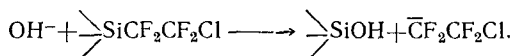
## 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Известные в настоящее время реакции кремнийфторорганических соединений, содержащих атомы фтора в органических радикалах, можно разбить на следующие группы: а) реакции, в которых имеет место расщепление связи  $\text{Si}-\text{C}$ ; б) действие кислот и щелочей на фторсодержащие полисилоксаны; в) реакции кремнийфторорганических гидридов; г) реакции кремнийфторорганических галогенидов.

*Реакции, в которых имеет место расщепление связи Si—C.* При рассмотрении химических свойств кремнийфторорганических соединений, содержащих связи Si—F, уже отмечалась нестойкость ряда кремнийорганических β-галогенидов, которые под действием различных электрофильных и нуклеофильных реагентов или при нагревании могут распадаться с разрывом связи Si—C<sup>87, 148</sup> по схеме:



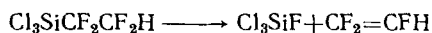
Под влиянием нуклеофильных реагентов распаду подвергаются и кремнийфторорганические соединения, содержащие атомы хлора в β-положении. Однако продукты распада, как показали Хасельдин и его сотрудники<sup>209, 211</sup>, при этом образуются уже иные:



Атомы фтора в этом случае действуют стабилизирующе на атомы хлора, препятствуя образованию аниона хлора в водном растворе. Вместе с тем полифторалкильная группа, являющаяся псевдогалогеном, усиливает чувствительность атома кремния к нуклеофильной атаке, о чем, в частности, свидетельствует наблюдение Кнунянца и его сотрудников<sup>188</sup>. По их данным, тетраперфторвинилсилан —  $\text{Si}(\text{CF}=\text{CF}_2)_4$  при взаимодействии с водными растворами щелочей количественно расщепляет все связи Si—C с образованием  $\text{CF}_2=\text{CFH}$ .

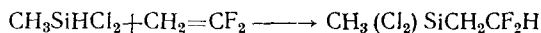
Необходимо отметить, что если обычные β-хлориды нестойки к нуклеофильной атаке, например, к действию реактива Гриньяра, то β-атомы фтора в  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCH}_2\text{SiSiCl}_3$ , наоборот, не взаимодействуют даже с избытком реактива Гриньяра<sup>214</sup>.

При термическом воздействии такие перфторалкилхлорсиланы, как  $\text{Cl}_3\text{SiCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  при температуре выше 200° начинают разлагаться по схеме:



т. е. подвергаются β-распаду. В отличие от них полисилоксаны  $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_{1,5}]_n$ , полученные из этих мономерных соединений, являются более стойкими<sup>209, 211</sup>.

Пономаренко, Черкаев, Петров и Задорожный<sup>198</sup> обнаружили, что и в случае каталитического присоединения  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  к  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  в присутствии 10% Pt на  $\text{SiO}_2$  при 160°, наряду с основной реакцией присоединения:



имеет место образование и побочных продуктов  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_3$  и сложной смеси продуктов теломеризации. Образование этих продуктов (особенно  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{F}$ ) можно объяснить лишь реакцией β-распада образующегося продукта присоединения.

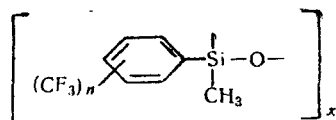
Устойчивость кремнийфторорганических соединений к действию водных растворов щелочей повышается с удалением атомов фтора от кремния. Кремнийалкилфториды —  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ , содержащие атомы фтора в γ-положении и далее, не распадаются под действием щелочей<sup>214</sup>. Полисилоксаны, полученные из таких кремнийалфторидов  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_n$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiO}]_n$  — также обладают высокой термостойкостью и не разлагаются при продолжительном нагревании при 250°<sup>213</sup>.

Кремнийарилфториды, содержащие в пара-положении атом фтора, например  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , намного медленнее расщепляют связи Si—C-аром, под действием водно-метанольного раствора  $\text{HOCl}$  по сравнению с другими замещенными арилсиланами, за исключением хлор- и бромпроизводных<sup>239</sup>. Парафторфенилалкилхлорсиланы под действием азотной кислоты количественно расщепляются по связи Si—C-аром.<sup>163, 164</sup>

По данным Монарева и Якубовича<sup>224</sup>, трифторметильная группа в пара-положении сильно дезактивирует ароматическое ядро и стабилизирует связи Si—C-аром. Это выражается в том, что  $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$  не хлорируется при продолжительном действии на него хлора в присутствии  $\text{FeCl}_3$  и не расщепляется по связи Si—C-аром, в то время как  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  и  $p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  не только хлорируются, но и частично расщепляются в тех же условиях по связи Si—C-аром.

**Действие кислот и щелочей на фторсодержащие полисилоксаны.** Действие кислот и щелочей на фторсодержащие полисилоксаны мы уже затрагивали в предыдущем разделе. Здесь следует указать, что устойчивость их к действию кислот, щелочей и других реагентов в значительной степени зависит от структуры фторалкильных или фторарильных радикалов, связанных с кремнием. Например, полисилоксаны, полученные из  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$  и  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$ , являются термостойкими, не поддаются действию кислот и не разлагаются при продолжительном нагревании с 10%  $\text{KOH}$ <sup>187</sup>. Полисилоксаны же, полученные из  $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SiCl}_3$  и  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{SiCl}_3$ , наоборот, быстро разлагаются под действием растворов щелочей даже без нагревания<sup>209</sup>.

Наиболее стойкими в термическом и химическом отношении полисилоксанами из кремнийарилфторидов являются полисилоксаны общей формулы:



где  $n$  = не более 3 и  $x$  = от 3 до 10.

Эти полисилоксаны не разлагаются даже при продолжительном кипячении с дымящей серной и азотной кислотами<sup>167, 170</sup>.

Фторсодержащие циклические полисилоксаны строения  $[\text{R}_\text{F}=\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{SiO}]_{3-4}$ , где  $\text{R}_\text{F}=\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ , реагируют при нагревании с твердыми щелочами с раскрытием циклов и подвергаются дальнейшей полимеризации с образованием полифторалкилсилоксанов типа  $[\text{R}_\text{F}=\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{SiO}]_n$ , где  $n=5000\text{—}6000$ <sup>240</sup>.

**Реакции кремнийфторорганических гидридов.** Как мы видели выше, трифторметильная группа оказывает значительное влияние на свойства кремнийфторорганических соединений, в которые она входит; при этом решающее значение имеет положение ее в молекуле кремнийфторида по отношению к атому кремния. Это особенно наглядно было показано недавно Стюардом и Пирсом<sup>186</sup>, которые изучили сравнительную скорость гидролиза связи Si—H ряда кремнийфторорганических гидридов. Ими было установлено, что относительная скорость гидролиза связи Si—H в  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$  в 59 раз, а в  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$  в 8,3 раза больше, чем в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ . Скорость гидролиза во много раз увеличивается, если атом кремния связан с двумя органическими радикалами, содержащими группы  $\text{CF}_3$ . Например, относительная скорость гидролиза связи Si—H в  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{SiH}$  в 2100 раз

больше, чем в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$  <sup>186</sup>. Увеличение скорости гидролиза при этом связано с усилением чувствительности атома кремния к нуклеофильной атаке под влиянием группы  $\text{CF}_3$ .

Возможно, что с индуктивным, а не только с пространственным эффектом групп  $\text{CF}_3$  связано то, что соединение  $(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$  не взаимодействует с литийорганическими соединениями <sup>178</sup>.

**Реакции кремнийфторорганических галогенидов.** Как и обычные алкил(арил)галоидсиланы, фторалкил(арил)галоидсиланы при гидролизе дают полисилоксаны. Наиболее распространен метод получения полифторорганосилоксанов водным или кислотным гидролизом кремнийфторорганических мономеров, содержащих атомы хлора у кремния, и поликонденсация продуктов гидролиза. Связи  $\text{Si}-\text{Cl}$  как в кремнийфторалкилхлоридах <sup>181, 187, 195, 209, 211, 213, 221</sup>  $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cl})_2$ , в кремнийфторарилхлоридах <sup>165, 166, 170, 175</sup>  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$ ,  $[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{SiCl}_2$  и в других кремнийфторорганических мономерах <sup>231-233, 241</sup>, легко гидролизуются. Если гидролиз этих мономеров идет довольно легко, то поликонденсация продуктов гидролиза, даже в случае мономеров, содержащих простые фторалкильные радикалы, идет с трудом. Например, соединение  $[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SiOH}$  не димеризуется даже при высоких температурах, а только плавится <sup>167</sup>.

Полифторорганосилоксаны можно получать и гидролизом этоксипроизводных кремнийфторорганических соединений —  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si} \cdot (\text{CH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и других <sup>230</sup>. Однако этот путь получения полифторорганосилоксанов не имеет особых преимуществ перед вышеприведенными методами.

Фторсодержащие кремнийорганические мономеры можно превращать в полисилоксаны, не прибегая к гидролизу. Так, в одном из патентных сообщений <sup>242</sup> приводится способ получения полифторорганосилоксанов из кремнийфторорганических соединений, содержащих связи  $\text{Si}-\text{Cl}$  действием окислов металлов ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  или  $\text{Zn}$ ) в присутствии органических нитрилов при кипячении. Реакция значительно ускоряется при добавлении  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{HgCl}_2$ .

## V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙФТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Развитие химии кремнийфторорганических соединений за последнее десятилетие определялось в основном практическими потребностями — стремлением сочетать ценные свойства фторорганических полимеров с кремнийорганическими с целью придания последним новых свойств — повышения стойкости к маслам, топливам, термостойкости, маслянистости, адгезии и многих других.

Об этом говорят многочисленные патенты, а также выпуск в продажу новых фторкремнийорганических полимеров.

На основе фторполиорганосилоксанов предлагают получать термостойкие каучуки и резины <sup>187, 195, 232, 243-246</sup>, термостойкие смазки и гидравлические жидкости <sup>91, 143, 165, 230-234, 247, 248</sup>, диэлектрики и электроизоляционные материалы <sup>133, 175, 224, 242</sup>.

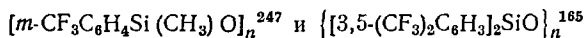
Вот один из примеров <sup>244</sup>. В 1957 г. американская фирма «Ду-Кор-LS-53». Свойства резины на основе этого нового каучука видны из табл. 3, в которой проведено сопоставление их со свойствами резин из обычного полидиметилсилоконового каучука.

Этот фторсилоконовый каучук имеет температуру хрупкости  $-68^\circ$  и температуру жесткости  $-61^\circ$ ; он практически не изменяется при старе-



нинг» выпустила на рынок новый фторсиликоновый каучук «силастик нии» в течении 16 недель при 200°, стоек к топливам, маслам и гидравлическим жидкостям. Резина из этого каучука используется для изготовления авиационных прокладок. «Силастик LS-53» является сополимером диметилдихлорсилана с метил(трифторпропил)дихлорсиланом<sup>249</sup>.

Фторсиликоновые масла, полученные из  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ , обладают высокой термостойкостью и являются хорошими смазками с коэффициентом трения (сталь по стали) 0,167<sup>230</sup>. Повышенными смазывающими свойствами обладают также фторсиликоновые масла общей формулы:



Негидролизующиеся триалкил(арил)фторсиланы, содержащие фтор у кремния, предлагается использовать как добавки к маслам<sup>91</sup> и резинам<sup>250, 251</sup>, работающим при высоких температурах.

Соединения типа  $\text{R}_3\text{SiF}$ , где R — алкильный радикал с 4—18 атомами углерода, циклический радикал с 5—8 атомами углерода, фенильный, фенилэтильный или бензильный радикал, — рекомендуются также как смазки и гидравлические жидкости. Указывается, что они химически инертны, обладают высоким индексом вязкости, низким коэффициентом трения, достаточной маслянистостью<sup>252, 253</sup>.

Триамилфторсилан  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiF}$  рекомендуется для наполнения оружейных амортизаторов отдачи<sup>253</sup>.

Такие мономеры, как  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiF}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{F}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiClF}$ , которые при гидролизе сохраняют одну связь Si—F, предлагаются использовать для получения инсектицидов<sup>64</sup>.

Из комплексных кремнийфторорганических соединений типа  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2\text{SiF}_6$  можно получать некоторые гербициды<sup>254</sup>.

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические показатели	Полидиметилсиликоновая резина	Полифторсиликоновая резина
Сопротивление к разрыву, кг/см <sup>2</sup>	49	56
Сопротивление к раздиру	посред.	удовлетв.
Остаточное сжатие при 150° в %	20	7
Точка стеклования в °C	—60	—65
Набухание в течение		
в керосине	>100 (при 100°)	18 (при 150°)
четырёх суток в %		
в эфирной смазке	10 (при 100°)	7 (при 150°)
в минеральном масле	5 (при 100°)	0 (при 150°)

В приведенной на стр. 966—976 табл. 4 представлены физические свойства (температуры кипения и плавления, плотность и показатель преломления) всех известных в настоящее время кремнийфторсодержащих соединений.

ТАБЛИЦА 4

## Физические свойства кремнийфторорганических соединений

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
HSiClF <sub>2</sub>	HSiClF <sub>2</sub>	—50	—144	—	—	46
HSiCl <sub>2</sub> F	HSiCl <sub>2</sub> F	—18,4	—149,5	—	—	46
HSiF <sub>3</sub>	HSiF <sub>3</sub>	—97,5	—131,2	—	—	45,46,51
H <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	—77,5	—119,1	—	—	50,51
H <sub>3</sub> SiF	H <sub>3</sub> SiF	—88,1	—	—	—	109,51
SiClBr <sub>2</sub> F	SiClBr <sub>2</sub> F	59,5	—99,3	—	—	49
SiClF <sub>3</sub>	SiClF <sub>3</sub>	—70	—142	—	—	48,55,117
SiCl <sub>2</sub> BrF	SiCl <sub>2</sub> BrF	35,4	—112,3	—	—	49
SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	—32,2	—139,7	—	—	48,55,117
SiCl <sub>3</sub> F	SiCl <sub>3</sub> F	12,2	—120,8	—	—	47,48,55,79
SiF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	—95,7	—	—	—	1,2,45,48
SiBrF <sub>3</sub>	SiBrF <sub>3</sub>	—41,7	—70,5	—	—	118
SiBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SiBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	—13,7	66,9	—	—	118
SiBr <sub>3</sub> F	SiBr <sub>3</sub> F	83,8	—82,5	—	—	118
SiFJ <sub>3</sub>	SiFJ <sub>3</sub>	188(752)	—	3,164 <sup>30</sup>	—	56
SiF <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	SiF <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	84—85(756)	—	2,41 <sup>25</sup>	—	56
SiF <sub>3</sub> J	SiF <sub>3</sub> J	—24	—	—	—	56
CSiF <sub>3</sub> NO	SiF <sub>3</sub> (NCO)	—6	—	—	—	112
CSiBrF <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> SiBrF <sub>2</sub>	12—13	—	—	—	227
CSiF <sub>6</sub>	CF <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub>	—42	—	—	—	227
CH <sub>3</sub> SiClF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SiClF <sub>2</sub>	—0,5	—110	—	—	59
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> F	29,5	—98,7	—	—	59,198
CH <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub>	—30,2	—72,8	—	—	59, 72,74,81,95
CH <sub>3</sub> SiClF	CH <sub>3</sub> SiHClF	1,2	—	—	—	170
CH <sub>3</sub> SiF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SiHF <sub>2</sub>	—35,6	—	—	—	69
CH <sub>3</sub> SiF	CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> F	—44	—	—	—	105
C <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> =CFSiCl <sub>3</sub>	74—76(746)	—	—	—	221
C <sub>2</sub> SiCl <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	CFCl=CFSiCl <sub>3</sub>	116—117(746)	—	—	—	221
C <sub>2</sub> SiCl <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	CF <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	102	—	—	—	209
C <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(OCN) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	68,6	—75	1,437	1,3536	112
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	CF <sub>2</sub> HCF <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	84,2	—	—	1,367	209,215,216,220
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>4</sub> F <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> HClF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	123	—	—	—	214,215,216
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	91,7—92(749)	—	1,5007	1,3750	36
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> HCH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	104—105,5	—	1,43	1,4050	189

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_2H_3SiF_3$	$CH_2=CHSiF_3$	-25	—	—	—	77
$C_2H_4SiClF_3$	$CH_3CHClSiF_3$	39—39,5(749)	—	1,2606	1,3180	36
$C_2H_4SiClF_3$	$CH_3ClCH_2SiF_3$	68,5(749)	—	1,3661	1,3418	36
$C_2H_5SiClF_2$	$C_2H_5SiClF_2$	27,2	—	1,103	—	57,64
$C_2H_5SiCl_2F$	$C_2H_5SiCl_2F$	62,2	—	1,151	—	57,64
$C_2H_5SiF_3$	$C_2H_5SiF_3$	-4,4	-105	—	—	36,57,64,71,107
$C_2H_5SiF_3$	$C_2H_5OSiF_3$	-7	-122	—	—	63,78
$C_2H_6SiCl_2$	$(CH_3)_2SiClF$	36,4	-85,1	—	—	60
$C_2H_6SiF_2$	$(CH_3)_2SiF_2$	2,7	-87,5	—	—	60,72,74,81
$C_2H_7SiF_3$	$(CH_3)_2SiHF$	-9	-115	—	—	105
$C_3SiCl_5F_3$	$CCl_2=C(CF_3)SiCl_3$	77,5—78,5(35)	—	—	—	214
$C_3SiCl_7F_3$	$CCl_3CCl(CF_3)SiCl_3$	118—120(8,5)	—	—	—	214
$C_3SiFN_3O_3$	$(OCN)_3SiF$	134,3	-29,2	1,456	1,4161	112
$C_3HSiCl_6F_3$	$CHCl_2CCl(CF_3)SiCl_3$	78—78,5(3,8)	—	—	—	214
$C_3H_3SiCl_2F_3$	$CH_3(CF_2=CF)SiCl_2$	97—100	—	1,3311	1,3904	221,222
$C_3H_3SiCl_2F_3$	$CH_3(CClF=CF)SiClF$	94(740)	—	—	—	221
$C_3H_3SiCl_3F_2$	$CH_3(CClF=CF)SiCl_2$	121(741)	—	—	—	221
$C_3H_3SiCl_3F_3J$	$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$	79(25)	—	—	—	213
$C_3H_4SiCl_2F_4$	$CH_3(CHF_2CF_2)SiCl_2$	96	—	1,3879	1,3689	191,211
$C_3H_4SiCl_3F_3$	$CH_3(CHF_2CClF)SiCl_2$	124,5(734)	—	1,4211	1,4000	191,193
$C_3H_4SiCl_3F_3$	$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$	114	—	1,3951 <sup>28</sup>	1,3845 <sup>28</sup>	187,193,213,214
$C_3H_5SiCl_2F_3$	$CF_3CH_2CH_2SiHCl_2$	90—91	—	—	—	213
$C_3H_5SiCl_2F_2$	$CH_3(CHF_2CH_2)SiCl_2$	113—113,5(743)	—	1,2790	1,3941	198
$C_3H_5SiCl_3F$	$CH_3CHFCH_2SiCl_3$	123—124	—	1,1924 <sup>21,5</sup>	1,4348 <sup>21,5</sup>	193
$C_3H_7SiClF_2$	<i>n</i> - $C_3H_7SiClF_2$	55—57(745)	—	—	—	58
$C_3H_7SiClF_2$	<i>i</i> - $C_3H_7SiClF_2$	48,8	—	—	—	61
$C_3H_7SiCl_2F$	<i>i</i> - $C_3H_7SiCl_2F$	84	—	—	—	61
$C_3H_7SiF_3$	<i>n</i> - $C_3H_7SiF_3$	24,9	—	—	—	58
$C_3H_7SiF_3$	<i>i</i> - $C_3H_7SiF_3$	24,9	-127,6	—	—	61
$C_3H_9SiF$	$(CH_3)_3SiF$	16,4	-74,3	—	—	60,72,74,89,92,95,98,99
$C_4HSiCl_5F_5$	$CF_2=CFCHFCH_2SiCl_3$	146	—	—	—	221
$C_4HSiCl_3F_8$	$CHF_2CF_2CF_2CF_2SiCl_3$	90(195)	—	—	—	209
$C_4H_3SiCl_3F_6$	$CF_3CF_2CHFCH_2SiCl_3$	127—127,8(758)	—	—	—	214
$C_4H_3SiCl_4F_3$	$CH_3[CCl_2=C(CF_3)]SiCl_2$	76—76,5(32)	—	—	—	214
$C_4H_3SiCl_5F_3J$	$CClF_2CClFCH_2CH_2SiCl_3$	124(1)	—	—	—	213
$C_4H_4SiCl_3F_5$	$CF_3CF_2CH_2CH_2SiCl_3$	120	—	—	1,3705 <sup>25</sup>	217

(Продолжение табл. 4)

968

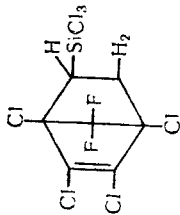
Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко и А. Д. Петров

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_4H_8SiClBrF_4$	$CH_3(CClF_2CH_2CHBr)SiF_2$	67,5—68(50)	—	1,631 <sup>25</sup>	1,4000 <sup>25</sup>	67,68
$C_4H_8SiCl_2F_4$	$C_2H_5(CHF_2CF_2)SiCl_2$	119,7(748)	—	1,3527	1,3819	191
$C_4H_8SiCl_3F_3$	$C_2H_5(CHF_2CClF)SiCl_2$	154(754)	—	1,4170	1,4120	191
$C_4H_8SiBrF_5$	$CH_3(CF_3CH_2CHBr)SiF_2$	114—115(736)	—	1,579 <sup>25</sup>	1,3680 <sup>25</sup>	67,68
$C_4H_7SiCl_2F_3$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2)SiCl_2$	122	—	1,2611	1,3946	186,193,195,213,214
$C_4H_8SiCl_2F_3$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2)SiHCl$	96,5(746)	—	1,1565	1,3651	203
$C_4H_8SiCl_2F_2$	$C_2H_5(C_2H_5Cl_2)SiF_2$	148,2(751)	—	1,3099	1,4207	36
$C_4H_8SiF_2$	$C_2H_5(CH_2=CH)SiF_2$	56(742)	—	0,9578	1,3346	36
$C_4H_8SiF_4$	$(CH_3)_2(CHF_2CF_2)SiH$	62,3	—	—	—	212
$C_4H_8SiClF_2$	$n-C_4H_9SiClF_2$	84,5	—	—	—	62
$C_4H_8SiClF_2$	$C_2H_5(CH_3CHCl)SiF_2$	103,2(753)	—	1,1155	1,3790	36
$C_4H_8SiClF_2$	$C_2H_5(CH_2ClCH_2)SiF_2$	125,5(751)	—	1,1467	1,3900	36
$C_4H_8SiCl_2F$	$n-C_4H_9SiCl_2F$	116,1	—	—	—	62
$C_4H_8SiF_3$	$n-C_4H_9SiF_3$	52,4	—93,9	1,006 <sup>26,5</sup>	—	63,81,106
$C_4H_8SiF_3$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2)SiH_2$	58,2(759)	—	0,9802	1,3408	30
$C_4H_{10}SiClF$	$(C_2H_5)_2SiClF$	96—97(758)	—	—	—	79
$C_4H_{10}SiF_2$	$(C_2H_5)_2SiF_2$	61—62	—	0,9289 <sup>27</sup>	1,3393 <sup>23</sup>	5,36,38,71,79,94,100,93, 106,107
$C_4H_{10}SiF_2O_2$	$(C_2H_5O)_2SiF_2$	83—83,5	—	—	—	101
$C_4H_{10}SiF_2S$	$(C_2H_5S)_2SiF_2$	163—164	—	—	—	157,158
$C_4H_{11}Si$	$(CH_3)_2(C_2H_5)SiF$	51	—	—	1,3570 <sup>15</sup>	100,124
$C_5H_8Si$	$CH_3(CHF_2CF_2CF_2CF_2)SiCl_2$	138(753)	—	1,5119	1,3570	192,211
$C_5H_8Si$	$CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2SiCl_2$	62—64(49)	—	—	1,3626 <sup>25</sup>	217
$C_5H_8Si$	$CF_3CF_2CHFCH_2SiCl_2$	128—129,1(746)	—	—	—	214
$C_5H_8Si$	$CF_3CH(CH_3)CH_2SiCl_2$	64—65(28)	—	—	1,3812 <sup>25</sup>	217
$C_5H_8SiCl_2$	$CH_3(CClF_2CClFCH_2CH_2)SiCl_2$	116,5(33)	—	1,846 <sup>25</sup>	1,4895 <sup>25</sup>	68,213,234
$C_5H_8SiCl_2F_3$	$CH_3(CF_3CF_2CH_2CH_2)SiCl_2$	13	—	1,3136 <sup>26</sup>	1,3691 <sup>25</sup>	193,195
$C_5H_7SiCl_3F_4O$	$CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$	186(751)	—	1,4335	1,3994	201
$C_5H_7SiCl_4F_3O$	$CHClFClF_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$	213(753)	—	1,4563	1,4230	200
$C_5H_7SiCl_2F_4O$	$CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2SiHCl_2$	165,2(742)	—	1,3693	1,4001	204
$C_5H_7SiCl_3F_3O$	$CHClFClF_2OCH_2CH_2CH_2SiHCl_2$	188(746)	—	1,3886	1,4171	202
$C_5H_8SiCl_2F_3$	$CH_3[CH_2CH(CF_3)CH_2]SiCl_2$	139	—	1,2322 <sup>26</sup>	1,3936	193,213,248
$C_5H_8SiF_3O_2$	$(CH_3)_3SiOCOCF_3$	90,2	—	1,077	1,338	235
$C_5H_{10}SiClF_3$	$(CH_3)_2(CF_3CH_2CH_2)SiCl$	118	—	1,113 <sup>25</sup>	1,3727 <sup>25</sup>	186
$C_5H_{10}SiClF_3$	$(CH_3)_3(C_2HClF_3)Si$	43—44(43)	—	1,134	1,3887 <sup>22</sup>	214
$C_5H_{10}SiF_4O_3$	$CHF_2CF_2Si(OCH_3)_3$	98(190)	—	—	—	209

(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_{4}^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_6H_{11}SiF_3$	$n-C_6H_{11}SiF_3$	77	—	1,0023 <sup>26,5</sup>	—	81,91,106
$C_6H_{11}SiF_3$	$(CH_3)_2(CF_3)CH_2CH_2SiH$	80(748)	—	0,954 <sup>25</sup>	1,3485 <sup>25</sup>	186
$C_6H_{13}SiF$	$CH_3(C_2H_5)_2SiF$	80—82(754)	—	—	1,3820 <sup>17</sup>	124
$C_6H_{13}SiFO$	$(CH_3)_2(C_2H_5)OCH_2SiF$	88—89	—	—	1,3710	113
$C_6H_8SiCl_3F_{12}$	$CH_3CF_2CF_2CF_2CF_2SiCl_3$	128(205)	—	—	—	209
$C_6H_3SiCl_3F_6$	$CH_3(CF_2CF_2CF_2CCl=O)SiCl_2$	161(740)	—	—	—	221
$C_6H_4SiCl_3F_3$	$o-ClC_6H_4SiF_3$	150—150,5(747)	—	1,3856	1,4460	65
$C_6H_4SiCl_3F_3$	$m-ClC_6H_4SiF_3$	139,5—140,4(759)	—	1,3684	1,4430	65
$C_6H_4SiCl_2F_6$	$CH_3(CF_2CF_2CF_2CH=O)SiCl_2$	144(740)	—	1,481 <sup>26</sup>	—	221
$C_6H_4SiCl_3F$	$p-FC_6H_4SiCl_3$	194,5(738)	—	—	—	163,164
$C_6H_4SiF_6$	$CF_3C_6H_4SiF_3$	116,5—117(747)	—	1,400 <sup>25</sup>	1,3778	67
$C_6H_5SiCl_2F_2$	$C_6H_5SiCl_2F$	130—135	—	1,200 <sup>27</sup>	—	64,85
$C_6H_6SiCl_2F_2$	$C_6H_6SiCl_2F$	163—166	—	1,274 <sup>28</sup>	—	64,85
$C_6H_6SiCl_2F$	$p-FC_6H_4SiHCl_2$	177(747)	—	1,2936	1,5030	202
$C_6H_5SiCl_2F_7$	$CH_3(CF_3CF_2CF_2CH=CH)SiCl_2$	144	—	1,481	—	223
$C_6H_5SiF_3$	$CaH_5SiF_3$	102	—18	1,2169	1,4110	38,64,65,71,75,81,91
$C_6H_6SiCl_3F_7$	$CF_3CF_2CF_2CH(CH_3)CH_2SiCl_3$	53—54(24)	—	—	1,3722 <sup>25</sup>	217
$C_6H_6SiF_6O_4$	$(CH_3)_2Si(OCOCF_3)_2$	128,2	—	—	1,361	235
$C_6H_7SiCl_2F_7$	$CH_3(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)SiCl_2$	147	—	1,3707	1,3136	193,195,213,217
$C_6H_8SiCl_2F_6$	$(CF_3CH_2CH_2)_2SiCl_2$	162—163	—	1,3843	1,3810	187,202,213
$C_6H_8SiF_8$	$(CH_3)_2(CHF_2CF_2)_2Si$	120	—	—	—	212
$C_6H_9SiCl_2F_3$	$(CH_3)_3CCl_2=C(CF_3)Si$	157(756)	—	1,243	1,4322	214
$C_6H_9SiCl_2F_5$	$CH_3CF_3CF_2CH(CH_3)CH_2SiCl_2$	65(52)	—	—	1,3884 <sup>25</sup>	217
$C_6H_{10}SiCl_2F_5$	$(CH_3)_2(CF_3CF_2CH_2CH_2)SiCl$	129(750)	—	1,499 <sup>25</sup>	1,3608 <sup>25</sup>	186
$C_6H_{10}SiCl_2F_4O$	$CH_3CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_2$	190,4(750)	—	1,3140	1,3960	201
$C_6H_{10}SiCl_2F_3O$	$CH_3CHClCF_2C_6H_4CH_2CH_2SiCl_2$	215(753)	—	1,3395	1,4160	200
$C_6H_{10}SiF_2$	$(CH_2=CHCH_2)_2SiF_2$	46,5(20)	—	—	—	134
$C_6H_{10}SiF_6$	$(CF_3CH_2CH_2)_2SiH_2$	45,5(33)	—	1,1928	1,3446	30
$C_6H_{11}SiBrF_2$	$(CH_3)_3(CBrF_2CH=CH)Si$	66—68(52)	—	—	—	213
$C_6H_{11}SiF_3$	$CaH_{11}SiF_3$	105,3	—	—	—	35,106
$C_6H_{11}SiF_5$	$(CH_3)_2(CF_3CF_2CH_2CH_2)SiH$	94(743)	—	1,113	1,3717	186
$C_6H_{10}SiCl_3F_3$	$CH_3(C_2H_5)_2(CF_3CH_2CH_2)SiCl$	140(758)	—	1,078 <sup>25</sup>	1,3387 <sup>25</sup>	203
$C_6H_{12}SiCl_2F_2O$	$(CH_3)_3(CHClCF_2OC_6H_4)Si$	141(751)	—	1,1044	1,3871	204
$C_6H_{12}SiBr_2F_2$	$(CH_3)_3(CBrF_2CH_2CHBr)Si$	95(25)	—	1,0966	1,3810	213

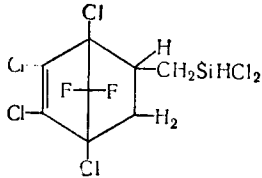
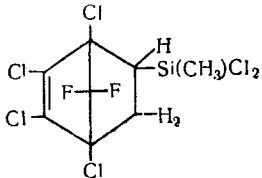
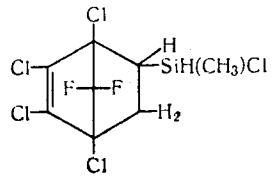
(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кпл., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_6H_{12}SiF_3J$	$(CH_3)_3(CF_3CH_2CH_2)Si$	72(20)	—	—	—	213
$C_6H_{13}SiF$	$C_6H_{11}SiH_2F$	118,1	—	0,925	1,4207	35
$C_6H_{13}SiF_3$	$(CH_3)_2(CF_3CH_2CH_2CH_2)SiH$	105(756)	—	0,950 <sup>25</sup>	1,3612 <sup>25</sup>	186
$C_6H_{13}SiF_3$	$(CH_3)_3(CF_3CH_2CH_2)Si$	94,3—95,1(750)	—	0,896	1,3576	214
$C_6H_{13}SiF_3O_2$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2CH_2)Si(OCH_3)_2$	96,5—96,8(751)	—	1,095 <sup>4</sup>	1,3576	185,213
$C_6H_{13}SiF_3O_3$	$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	144	—	1,137	1,3547	185,213,214
$C_6H_{14}SiClF$	$(n-C_3H_7)_2SiClF$	140—144	—	—	—	158
$C_6H_{14}SiClF$	$(C_2H_5)_2(CH_3CHCl)SiF$	152	—	0,9955	1,4208	87,111
$C_6H_{14}SiClF$	$(C_2H_5)_2(CH_2ClCH_2)SiF$	171	—	1,0100	1,4277	87
$C_6H_{14}SiF_2$	$(n-C_3H_7)_2SiF_2$	111—113	—	0,9113	—	98,158
$C_6H_{14}SiF_2$	$(i-C_3H_7)_2SiF_2$	102	—	—	1,3663	100,124
$C_6H_{14}SiF_2O_2$	$(CH_3CH_2CH_2O)_2SiF_2$	35(16)	—	0,8692	1,3830	42
$C_6H_{16}SiF$	$(C_2H_5)_3SiF$	109—110	—	0,8360	1,3900	5,27,38,86,92,98,100,111, 119,124,238
$C_6H_{15}SiFO_3$	$(C_2H_5)_3SiF$	133—133,5	—	—	—	63,78,101
$C_6H_{16}SiFS_3$	$(C_2H_5S)_3SiF$	114—115(10)	—	—	—	157,158
$C_7H_5SiCl_7F_2$		130(10)	—	1,7010	1,5141	37
$C_7H_7SiCl_3F_3$	$o-CCl_3C_6H_4SiF_3$	229	—9	1,562 <sup>25</sup>	1,4997 <sup>25</sup>	83
$C_7H_7SiCl_3F_3$	$m-CF_3C_6H_4SiCl_3$	108(47,4)	—	—	1,4678 <sup>25</sup>	66,166,167
$C_7H_7SiCl_3F_3$	$p-CCl_3C_6H_4SiF_3$	212,2	5—5,5	1,510 <sup>25</sup>	1,4833 <sup>25</sup>	83

(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_{20}^4$	$n_D^{20}$	Ссылка на литературу
$C_7H_4SiCl_6F_2$		88(16)	—	1,4474	1,4326	37
$C_7H_4SiF_6$	$o\text{-CF}_3C_6H_4SiF_3$	138	—36	1,435 <sup>25</sup>	1,3876 <sup>25</sup>	83
$C_7H_4SiF_6$	$m\text{-CF}_3C_6H_4SiF_3$	118,2	—34	1,3985 <sup>25</sup>	1,3783 <sup>25</sup>	66
$C_7H_4SiF_6$	$p\text{-CF}_3C_6H_4SiF_3$	118,6	—3	1,399 <sup>25</sup>	1,3783 <sup>25</sup>	66,83,224
$C_7H_7SiF_3$	$o\text{-CH}_3C_6H_4SiF_3$	130,8	—78	1,190 <sup>25</sup>	1,4278 <sup>25</sup>	83
$C_7H_7SiF_3$	$CH_3(C_6H_5)SiF_3$	141—142	—	1,0993	—	64,75,96—99
$C_7H_9SiCl_4F_7$	$CH_3(CF_3CF_2CF_2CH(CH_3)CH_2)SiCl_2$	65(26)	—	—	1,3748 <sup>25</sup>	217
$C_7H_9SiCl_4F_7$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2CH_2)_2SiCl$	45,5—47(6)	—	1,2791	1,3699	186,203
$C_7H_{11}SiCl_4F_3$	$(CH_3)_3CClF_2CClFCH=CH)Si$	57—59(15)	—	—	—	213
$C_7H_{11}SiF_3$	$(CH_3)_3CF_2=CFCH=CH)Si$	25(25)	—	—	—	213
$C_7H_{11}SiCl_3F_4O$	$C_6H_5(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)SiCl_2$	207,2(749)	—	1,2837	1,4033	201
$C_7H_{12}SiCl_2F_3O$	$(CH_3)_3CClF_2CClFCH_2CH_2)Si$	99—100(9)	—	—	—	213
$C_7H_{12}SiCl_2F_3O$	$C_6H_5(CHClFCH_2CF_2OCH_2CH_2)SiCl_2$	231,5(751)	—	1,3155	1,4249	200
$C_7H_{12}SiF_6$	$(CH_3)_3(CF_3CF_2CHFCH_2)Si$	109,8—111,5(747)	—	1,133	1,3441	214
$C_7H_{12}SiF_6$	$CH_3(CF_3CH_2CH_2)_2SiH$	64(40)	—	1,163 <sup>25</sup>	1,3500 <sup>25</sup>	186
$C_7H_{12}SiF_6$	$(CH_3)_3(CF_3CF_2CH_2CH_2)Si$	100—101	—	—	1,3000	217
$C_7H_{14}SiF_4O$	$(CH_3)_3(CHF_2CF_2OCH_2CH_2)Si$	137(746)	—	—	1,3670	204
$C_7H_{14}SiF_4O$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}SiF_3$	127	—	1,0550	1,3606	70
$C_7H_{14}SiF_4O$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}SiH_2F_2$	132,6	—	0,983	1,3759	70
$C_7H_{14}SiF_4O$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}SiH_2F$	138,1	—	0,916	1,3997	70
$C_7H_{14}SiF_4O$	$CH_3(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2SiF$	130,2	—	0,828	1,3942 <sup>19</sup>	124
$C_7H_{14}SiF_4O$	$CH_3(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2SiF$	124,5	—	—	1,3958 <sup>21</sup>	124
$C_7H_{14}SiF_4O$	$(CH_3)_2[CH_2CH(CH_3)O]SiF$	127(750)	—	0,8745	1,3803	76
$C_7H_{14}SiF_4O$	$(CF_2=CF)_2Si$	119—120	—	1,6182	1,3621	188
$C_8SiF_{12}$	$2,5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3SiCl_3$	80(25)	—	—	—	166,167
$C_8H_3SiCl_3F_6$	$3\text{--}5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3SiCl_3$	55—57,2(4,7)	—	1,532 <sup>80</sup>	1,4322	166,167
$C_8H_6SiCl_3F_3$	$CH_2Cl(CF_3C_6H_4)SiCl_3$	86(3,6)	—	1,4663 <sup>25</sup>	1,4839 <sup>25</sup>	171

(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_8H_6SiCl_6F_2$		102—103(2,5)	—	1,5483	1,5110	37
$C_8H_6SiCl_6F_2$		130(8)	—	1,6041	1,5121	37
$C_8H_7SiCl_2F_3$	$CH_3(m-CF_3C_6H_4)SiCl_2$	115,5(50)	—	1,3436 <sup>25</sup>	1,4639 <sup>25</sup>	166,169,170
$C_8H_7SiCl_5F_2$		122(8)	—	1,5355	1,5066	37
$C_8H_8SiF_{11}O_4$ $C_8H_9SiF_3$ $C_8H_{10}SiClF$ $C_8H_{10}SiF_2$ $C_8H_{11}SiF$	$(CF_3CH_2O)_4Si$ $CH_3(m-CF_3C_6H_4)SiH_2$ $(CH_3)_2(p-ClC_6H_4)SiF$ $C_2H_5(C_6H_5)SiF_2$ $(CH_3)_2(C_6H_5)SiF$	165—166(750) 43(15) 198 163—164 161—162	— — — — —	— 1,1042 — — —	— 1,4460 1,4930 <sup>25</sup> — 1,4712 <sup>25</sup>	237 30 113 96,97 113



(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структура: формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_8H_{11}SiClF_3$	$(CH_3)_2(CH_2=CH)(CH_2CF_2CClFCH)Si$	82(30)	—	1,144 <sup>±5</sup>	1,4220 <sup>25</sup>	196
$C_8H_{13}SiF_3$	$CH_3(CH_2=CH)_2(CF_3CH_2CH_2)_2Si$	134	—	—	1,395 <sup>±6</sup>	196
$C_8H_{13}SiF_7$	$(CH_3)_3(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si$	36(30)	—	—	1,3390 <sup>26</sup>	217
$C_8H_{14}SiCl_2F_2O$	$n-C_3H_7(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	101(11)	—	1,2484	1,4062	201
$C_8H_{14}SiCl_2F_3O$	$n-C_3H_7(CHClCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	115,5(8)	—	1,2763	1,4270	200
$C_8H_{14}SiF_6O_2$	$(CF_3CH_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$	175—176	—	1,256	1,3531	185,213
$C_8H_{15}SiClF_4O$	$CH_3(C_2H_5)(CH_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl$	199(749)	—	1,1681	1,3936	201
$C_8H_{15}SiCl_2F_2O$	$CH_3(C_2H_5)(CHClCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl$	223(746)	—	1,1918	1,4175	200
$C_8H_{15}SiCl_2F_3O$	$(CH_3)_3CHClCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	182(746)	—	1,0866	1,3985	200
$C_8H_{16}SiClF_3O$	$(CH_3)_3(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	156(746)	—	1,0453	1,3732	201
$C_8H_{16}SiF_4O$	$(CH_2FCH_2O)_4Si$	258(766)	—	1,2750	1,3891	238
$C_8H_{16}SiF_4O_4$	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2SiF_3$	50—54(24)	—	—	—	106
$C_8H_{17}SiF_3$	$(n-C_4H_9)_2SiF_2$	156(733)	—	0,8999	1,4049 <sup>±5</sup>	81,98,99,106
$C_8H_{18}SiF_2$	$(i-C_4H_9)_2SiF_2$	145	—	—	—	125
$C_8H_{18}SiF_2$	$(n-C_4H_9)_2SiF_2$	58—59(13)	—	—	—	157,158
$C_8H_{18}SiF_2O_2$	$(C_2H_5)_3SiOCH_2CH_2F$	173,5—(764)	—	0,9062	1,4129	238
$C_8H_{19}SiFO$	$m-CF_3C_6H_4(CH_2=CH)SiCl_2$	91—92(10)	—	—	1,4755	172
$C_9H_7SiCl_2F_3$	$n-C_3H_7Si(OCOCF_3)_3$	157	—	1,434	1,3277	236
$C_9H_7SiF_9O_6$	$p-FC_6H_4(CF_3CH_2CH_2)_2SiCl_2$	101—103(10)	—	1,3641	1,4145	202
$C_9H_8SiCl_2F_4$	$C_6H_5(CF_3CH_2CH_2)_2SiCl_2$	99—100(10)	—	1,3048	1,4737	202
$C_9H_8SiCl_2F_3$	$CH_3(CH_2Cl)(CF_3C_6H_4)_2SiCl$	130,8(25)	—	1,3411	1,4796 <sup>±5</sup>	171
$C_9H_8SiCl_3F_3$	$(CH_3)_2(o-CF_3C_6H_4)_2SiCl$	78(12)	—	—	—	66
$C_9H_{10}SiClF_3$	$n-C_3H_7Si(OCOCF_3)_3$	230	—	1,440	1,3771	236
$C_9H_{10}SiF_6O_6$	$(CH_3)_2(p-C_6H_4CH_2)_2SiF$	217	—	—	1,4955 <sup>±5</sup>	113
$C_9H_{13}SiF$	$(CH_3)_3(p-FC_6H_4)Si$	170,1(745)	—	—	1,4751	100,163,164
$C_9H_{15}SiF_3$	$(C_2H_5)_2(CCl_3=C_7)(CF_3)Si$	119(28)	—	0,9353	1,4751	214
$C_9H_{16}SiCl_2F_3$	$(CH_2=CHCH_2)_3SiF$	67(20)	—	1,193	1,4532	134
$C_9H_{15}SiF$	$(CH_2=CHCH_2O)_3SiF$	99—99,5(32)	—	—	—	101
$C_9H_{15}SiFO_3$	$(CH_3)_2(C_2Cl_2F_2CH_2CHCH_2)_2SiOC_2H_5$	220	<—75	—	1,159 <sup>±5</sup>	230
$C_9H_{16}SiCl_2F_2O$	$CH_3(C_2H_5)_2(CF_3CF_2CHFCH_2)_2Si$	151—155(747)	—	1,115	1,3687	214
$C_9H_{16}SiF_6$						
$C_9H_{16}SiF_4O$	$(CH_3)_2(CF_3CF_2CH_2CHCH_2)_2SiOC_2H_5$	176	<—75	1,092 <sup>±5</sup>	—	200
$C_9H_{18}SiClF_3O$	$(CH_3)_2(C_2H_5)(CHClCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	204(740)	—	1,0771	1,4073	200

(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кпл., °C	Т. пл., °C	$d_{20}^4$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_6H_{18}SiF_4O$	$(CH_3)_2(C_2H_5)(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	176(739)	—	1,0402	1,3830	201
$C_6H_{11}SiF_3$	$(C_2H_5)_3(CF_3CH_2CH_2)_2Si$	166,4—167,8(753)	—	0,961	1,3962	214
$C_6H_{21}SiF$	$(n-C_3H_7)_3SiF$	174,5	—	0,8384	1,4117	92,98,99,119,124
$C_6H_{21}SiF$	$(i-C_3H_7)_3SiF$	170	—	—	1,4185	124,125
$C_{10}H_{23}SiF_{15}O_6$	$CH_3Si(OCOC_2F_5)_3$	159	—	1,589	1,3033	236
$C_{10}H_8SiCl_3F_8$	$C_6H_5(CClCF_2CH_2CH)_2SiCl_2$	135(21)	—	1,385 <sup>25</sup>	1,500 <sup>25</sup>	231
$C_{10}H_{10}SiF_{14}$	$(C_2H_5)_2(CF_3CF_2CF_2)_2Si$	79(12)	—	—	1,3380	184
$C_{10}H_{10}SiF_{14}O_2$	$(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si(OH)_2$	—	64,5—65	—	—	183
$C_{10}H_{12}SiCl_2F_3$	$(CH_3)_3[4-Cl-5-(CF_3)C_6H_4]Si$	213,9	—34,1	1,466 <sup>25</sup>	1,4663 <sup>25</sup>	83,175
$C_{10}H_{13}SiF_3$	$(CH_3)_3(o-CF_3C_6H_4)Si$	185,5	<—78	1,089 <sup>25</sup>	1,4561 <sup>25</sup>	83
$C_{10}H_{13}SiF_3$	$(CH_3)_3(p-CF_3C_6H_4)Si$	175,4	<—78	1,053 <sup>25</sup>	1,4413 <sup>25</sup>	83
$C_{10}H_{13}SiF_3$	$(CH_3)_3(m-CF_3C_6H_4)Si$	180,7	—23	1,052 <sup>25</sup>	1,4403 <sup>25</sup>	83
$C_{10}H_{14}SiCl_2F_5O_2$	$(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	122(3)	—	1,4222	1,3960	204
$C_{10}H_{14}SiCl_4F_6O_2$	$(CHClFCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	151—152(6)	—	1,4296	1,4240	202
$C_{10}H_{15}SiF$	$(CH_3)_2(p-CH_3C_6H_4CH_2)_2SiF$	201	—	—	1,4775 <sup>25</sup>	113
$C_{10}H_{15}SiFO_2$	$C_6H_5(C_2H_5O)_2SiF$	64—75(200)	—	1,038 <sup>28</sup>	—	64
$C_{10}H_{17}SiF_7O_2$	$CH_3(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$	82—83(28)	—	—	1,3502	185,213
$C_{10}H_{18}SiF_8$	$(C_2H_5)_3(CF_3CF_2CH_2CH_2)_2Si$	173,1(753)	—	1,4110	1,3800	214
$C_{10}H_{18}SiF_8O_2$	$CH_3CF_3CF_2CH_2CHCH_2Si(OC_2H_5)_2$	201	<—70	1,096 <sup>25</sup>	—	230
$C_{10}H_{20}SiF_4O$	$CH_3C_6H_5_2(CH_2CHCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	94(7)	—	1,0776	1,4149	200
$C_{10}H_{20}SiF_4O$	$CH_3C_6H_5_2(CH_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	196,5(749)	—	1,0422	1,3930	201
$C_{10}H_{20}SiF_4O$	$(CH_3)_3(C_3H_7)(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2Si$	193(751)	—	1,0267	1,3886	201
$C_{10}H_{22}SiF_2$	$(n-C_6H_{11})_2SiF_2$	193	—	0,8972 <sup>25,5</sup>	—	81,91
$C_{10}H_{22}SiF_2$	$C_6H_5Si(OCOC_2F_5)_2$	169	—	1,545	1,3091	236
$C_{10}H_{22}SiF_2$	$p-FC_6H_4(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	137—137,5(8)	—	1,3695	1,4560	204
$C_{10}H_{22}SiF_2$	$n-C_6H_{11}Si(OCOCF_3)_2$	181	—	1,363	1,4560	204
$C_{10}H_{22}SiF_2$	$C_6H_5(CHF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	118,5(4)	—	1,3204	1,4650	204
$C_{10}H_{22}SiCl_2F_3O$	$C_6H_5(CHClFCF_2OCH_2CH_2CH_2)_2SiCl_2$	145(16)	—	1,3417	1,4825	204
$C_{10}H_{22}SiCl_2F_3O$	$(CH_3)_2(4-Cl-5-CF_3C_6H_4)SiOC_2H_5$	65—67(1—2)	—	—	—	175
$C_{10}H_{22}SiCl_2F_3O$	$(CH_3)_3(m-CF_3C_6H_4CH_2)_2Si$	195,6	<—78	1,034 <sup>25</sup>	1,4451 <sup>25</sup>	83
$C_{10}H_{22}SiF_3$	$CH_3(CH_2=CH)(CF_3CH_2CH_2CH)(CF_3)CH_2Si$	89(30)	—	—	1,3903 <sup>25</sup>	196
$C_{10}H_{22}SiF_3$	$CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	47(3)	—	—	—	183,185

$C_{11}H_{12}SiCl_2F_3O$	116,8—117,2(3)	1,1377	1,4286	204
$C_{11}H_{12}SiF_3O$	114—115(22)	1,0342	1,4291	199
$C_{12}H_8SiF_9O_3$	198	1,481	1,3784	236
$C_{12}H_7SiF_9O_6$	178	1,510	1,3156	236
$C_{12}H_8SiF_6O_6$	293,4(738)	—	—	163,164
$C_{12}H_8SiF_6O_6$	248	1,494	1,4290	236
$C_{12}H_8SiF_6O_4$	293,4(738)	—	—	237
$C_{12}H_8SiF_6O_4$	81—82(10)	—	—	64
$C_{12}H_{10}SiF_2$	123—125(5,5)	1,181 <sup>25,5</sup>	—	256
$C_{12}H_{10}SiF_2$	247—248	1,151 <sup>25,5</sup>	—	256
$C_{12}H_{10}SiF_2$	200	1,418	4,3583	204
$C_{12}H_{11}SiF_2$	118,5—119(3,5)	1,2286	1,4600	174
$CH_3(C_6H_5)_3Si(OC_2H_5)_2$	105—108(13)	1,086	—	174
$(CH_2=CHCH_2)(CF_2CF_2CHCH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$	103(10)	1,096 <sup>25</sup>	—	230
$C_{12}H_{12}SiF_3$	98—102(6—7)	0,9403 <sup>23</sup>	1,3910 <sup>23</sup>	91
$CH_3(CH_3)_3SiF_3$	101—110(3—4)	0,9376 <sup>23</sup>	—	146
$(n-C_4H_9)_3SiF$	225,3	0,8404	1,4238	81,92,98,99,100,119
$(i-C_4H_9)_3SiF$	205,5(750)	—	1,4218	125
$(n-C_4H_9)_3SiF$	133—134(32)	0,9383	—	101,107,158
$m-CF_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	190	1,12	—	66,174
$C_2H_5Si(OCOC_2F_7)_3$	499	1,624	1,3114	236
$(4-Cl-5-CF_3C_6H_4)_2SiCl_2$	112—115(1)	—	—	175
$m-CF_3C_6H_4)_2SiCl_2$	124,7(3,4)	1,4274 <sup>25</sup>	1,4884 <sup>25</sup>	66,166,167
$(m-CF_3C_6H_4)_2SiH_2$	125—126(12)	1,2927	1,4806	30
$C_6H_{11}Si(OCOC_2F_5)_3$	197	1,441	1,3267	236
$(o-CH_3C_6H_4)_2SiF_2$	285—289	—	—	125
$(CH_3)_2(p-F-C_6H_4)_2Si$	184—185(60)	1,1121	1,5331	163,164
$(C_6H_5)_2SiF_2$	289—291(657)	—	—	134,136
$(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$	117,5—118(25)	—	—	183
$(CF_3CF_2CH_2CHCH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$	117(3)	1,259 <sup>25</sup>	—	230
$C_6H_5Si(OCOC_2F_7)_3$	215	1,546	1,3551	236
$n-C_2H_5Si(OCOC_2F_7)_3$	208	1,584	1,3164	236
$CH_3(4-Cl-5-CF_3C_6H_4)_2SiCl$	128—129(1)	—	—	175
$(CH_2Cl)(CF_3C_6H_4)_2SiCl$	152(3,5)	1,4407 <sup>25</sup>	1,4987 <sup>25</sup>	171
$CH_3(m-CF_3C_6H_4)_2SiCl$	123(4)	1,3535 <sup>25</sup>	1,4841 <sup>25</sup>	166,170
$C_6H_{11}Si(OCOC_2F_5)_3$	216	—	—	236
$(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_3SiCl$	133—134(15)	—	—	183
$(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_3SiOH$	151—153	—	1,3378	183
$(n-C_6H_{11})_3SiF$	267(745)	0,8389 <sup>25</sup>	1,4305 <sup>25</sup>	81,119

(Продолжение табл. 4)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ссылки на литературу
$C_{16}H_6SiCl_2F_{12}$	$[2,5-(CF_3)_2C_6H_3]_2SiCl_2$	109,5—110(3)	—	—	1,4248 <sup>30</sup>	166,167
$C_{16}H_6SiCl_2F_{12}$	$[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_2SiCl_2$	116,6(214)	—	1,567 <sup>30</sup>	1,4424 <sup>30</sup>	165,166,167
$C_{16}H_6SiF_{12}O_2$	$[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_2Si(OH)_2$	—	220	—	—	167
$C_{16}H_{12}SiCl_2F_6$	$(CH_3)_3(4-Cl-5-CF_3C_6H_3)_2Si$	326,2	45,4	—	—	83,175
$C_{16}H_{13}SiClF_6$	$CH_3(CH_2Cl)(CF_3C_6H_4)_2Si$	130,8—131,8(1,5)	—	1,3434 <sup>25</sup>	1,4925 <sup>25</sup>	171
$C_{16}H_{33}SiF_3$	$n-C_{16}H_{33}SiF_3$	171(45)	—	0,9221	—	98,99
$C_{18}H_5SiF_{21}O_6$	$C_6H_5Si(OCOC_3F_7)_3$	245	—	1,617	1,3495	236
$C_{18}H_{11}SiF_{21}O_6$	$C_6H_{11}Si(OCOC_3H_7)_3$	243	—	1,566	1,3370	236
$C_{18}H_{15}SiF$	$(C_6H_5)_3SiF$	200—210(10)	64	—	—	38,100,120,130,132,135,146
$C_{18}H_{18}SiF_6O_2$	$(m-CF_3C_6H_4)_2Si(OC_2H_5)_2$	104—115(1)	20	—	—	66
$C_{18}H_{33}SiF$	$(C_6H_{11})_3SiF$	160—170(5)	45—46	—	—	100,125,133
$C_{20}H_{14}SiF_2$	$(\alpha-C_{10}H_7)_2SiF_2$	210—213(3)	79—81	—	—	126
$C_{20}H_{16}SiF_{18}$	$(CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_4Si$	71—72(25)	—	—	—	183
$C_{21}H_{12}SiClF_9$	$(m-CF_3C_6H_4)_3SiCl$	174,2(0,7)	—	—	1,5018 <sup>25</sup>	166,167
$C_{21}H_{12}SiF_{10}$	$(m-CF_3C_6H_4)_3SiF$	168—174(1—2)	—	1,4008 <sup>25</sup>	1,4858 <sup>25</sup>	161
$C_{21}H_{13}SiF_9$	$(m-CF_3C_6H_4)_3SiH$	322—325	—	1,3500	1,4948	178
$C_{21}H_{13}SiF_9$	$(p-CF_3C_6H_4)_3SiH$	—	82—83	—	—	162
$C_{21}H_{21}SiF$	$(o-CH_3C_6H_4)_3SiF$	—	86,5	—	—	100
$C_{21}H_{21}SiF$	$(p-CH_3C_6H_4)_3SiF$	324—327	108—109	—	—	132,146
$C_{21}H_{21}SiF$	$(C_6H_5CH_2)_3SiF$	235,5(7,5)	79	—	—	121,136
$C_{22}H_{15}SiF_9$	$CH_3(p-CF_3C_6H_4)_3Si$	—	106—107,5	—	—	162
$C_{24}H_9SiClF_{18}$	$[2,5-(CF_3)_2C_6H_3]_3SiCl$	155—160(3)	—	—	1,4549 <sup>30</sup>	166,167
$C_{24}H_9SiClF_{18}$	$[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_3SiCl$	186—188(20)	—	1,5523 <sup>30</sup>	1,4445 <sup>30</sup>	165,166,167
$C_{24}H_{31}SiF$	$(n-C_8H_{17})_3SiF$	177—180(0,5—1)	—	—	1,4455 <sup>25</sup>	133
$C_{25}H_{19}SiF_3$	$(C_6H_5)_3(m-CF_3C_6H_4)Si$	—	101	—	—	173
$C_{26}H_{18}SiF_6$	$(C_6H_5)_2(m-CF_3C_6H_4)Si$	375—378	97—98	—	—	178
$C_{27}H_{17}SiF_9$	$C_6H_5(m-CF_3C_6H_4)_2Si$	370—374	81	—	—	178
$C_{28}H_{16}SiF_{12}$	$(m-CF_3C_6H_4)_4Si$	362	102—103	—	—	161,178
$C_{30}H_{21}SiF$	$(\alpha-C_{10}H_7)_3SiF$	290—292(3)	224	—	—	127,128
$C_{36}H_{75}SiF$	$(n-C_{12}H_{25})_3SiF$	275—295(2)	18,6	—	1,4530 <sup>25</sup>	133
$C_{42}H_{87}SiF$	$(n-C_{14}H_{29})_3SiF$	310—330(3)	61—62	0,834	—	133
$C_{54}H_{111}SiF$	$(n-C_{18}H_{37})_3SiF$	—	64—66	—	—	133

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Simons, Фтор и его соединения, том I, Москва, ИЛ, 1953, стр. 17, 96.
2. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, М., Госхимиздат, 1956.
3. H. Gilman, G. E. Dunn, Chem. Revs., **52**, 77 (1953).
4. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Изд. XII, Москва, Госхимиздат, 1955, стр. 288, 425.
5. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1950**, 3077.
6. L. O. Brockway, F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2373 (1934).
7. R. Spitzer, W. J. Howell, мл., V. Schomaker, Там же, **64**, 62 (1942).
8. R. L. Livingston, L. O. Brockway, Там же, **66**, 94 (1944).
9. C. J. Wilkins, L. T. Sutton. Trans. Faraday Soc., **50**, 783 (1954); C. E., **49**, 2796 (1955).
10. H. T. Minden, J. M. Nays, B. P. Dailey, Phys. Revs., **76**, 172 (1949); C. A., **45**, 6053 (1951).
11. A. H. Sharbaugh, V. G. Thomas, B. S. Pritchard, Phys. Revs., **78**, 64 (1950) C. A., **44**, 6213 (1950).
12. J. Sheridan, W. Gordy. Phys. Revs., **77**, 719 (1950); C. A., **44**, 5709 (1950)).
13. B. Bak, J. Bruhn, J. Rostrup-Andersen, J. Chem. Phys., **21**, 752 (1953).
14. R. C. Guntton, J. F. Ollom, H. N. Rexroad, Там же, **22**, 1942 (1954).
15. L. G. Thomas, J. S. Heeks, J. Sheridan, Ztschr. Elektrochem., **61**, 935 (1957); РЖХим, **1958**, 69819.
16. J. Sheridan, W. Gordy, J. Chem. Phys., **19**, 965 (1951); C. A., **46**, 345 (1951).
17. B. Bak, J. Bruhn, J. Rostrup-Andersen, Acta Chem. Scand., **8**, 367 (1954); C. A., **48**, 10437 (1954).
18. G. A. Heath, L. F. Thomas, J. Sheridan. Trans. Faraday Soc., **50**, 779 (1954); C. A., **49**, 2872 (1955).
19. J. D. Swalen, B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys., **28**, 671 (1958); РЖХим., **1958**, 76354.
20. V. W. Laurie, J. Chem. Phys., **26**, 1359 (1957).
21. A. L. Smith, N. C. Angelotti, Spectrochimica Acta, **1959**, No. 6, 412.
22. E. A. V. Ebsworth, M. Onyszczuk, N. Sheppard, J. Chem. Soc., **1958**, 1453.
23. F. A. Andersen, B. Bak, Acta Chem. Scand., **8**, 738 (1954); C. A., **48**, 13427 (1954).
24. R. L. Collins, J. R. Nielsen, J. Chem. Phys., **23**, 351, (1955).
25. Р. Ш. Малкович, В. А. Колесова, ЖФХ, **28**, 5, 926 (1954).
26. H. Murata, Sci. and Ind. (Japan), **30**, 164 (1956); C. A., **50**, 12655 (1950).
27. Я. И. Рыскин, М. Г. Воронков, Труды II Всесоюз. конференции по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Ленинград, 1958, вып. 3, стр. 42.
28. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., **62**, 1033 (1958); РЖХим., **1959**, 41346.
29. В. А. Пономаренко, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1133.
30. В. А. Пономаренко, Е. П. Захаров, Н. А. Задорожный, А. Д. Петров ДАН, **132**, 619 (1960).
31. E. Schnell, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4178 (1956).
32. E. Schnell, E. G. Rochow, J. Inorg. and Nucl. Chem., **6**, 303 (1958).
33. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., **36**, 936 (1940).
34. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2455 (1946).
35. H. H. Anderson, Там же, **81**, 4785 (1959).
36. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, ЖОХ, **27**, 2067 (1957).
37. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 135.
38. C. Curran, R. M. Witucki, P. A. McCusker, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4471 (1950).
39. J. A. Gierut, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland, там же, **58**, 786 (1936).
40. T. S. Piper, E. G. Rochow, Там же, **76**, 4318 (1954).
41. W. C. Schumb, P. S. Cook, Там же, **75**, 5133 (1953).
42. L. Holzapfel, E. Borchers, H. Ketter, Silicium, Schwefel, Phosphate, Colloq. Sek. Anorg. Chem. Intern. Union Reine and Angew. Chem. Münster, 1954, стр. 63; C. A., **51**, 13746 (1957).
43. F. T. Fitch, Ам. пат. 2759958 (1956); C. A., **51**, 3655 (1957).
44. D. C. Pease, Ам. пат. 2840588 (1958); C. A., **52**, 19245 (1958).
45. O. Ruff, K. Albert, Ber., **38**, 53 (1905).
46. H. S. Booth, W. D. Stillwell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1531 (1934).
47. H. S. Booth, C. F. Swinehart, Там же, **54**, 4750 (1932).
48. H. S. Booth, C. F. Swinehart, Там же, **57**, 1333 (1935).
49. W. C. Schumb, H. H. Anderson, Там же, **59**, 651 (1937).
50. A. G. Maddock, C. Reid, H. J. Emeleus, Nature, **144**, 328 (1939).
51. H. J. Emeleus, A. G. Maddock, J. Chem. Soc., **1944**, 293.
52. H. S. Booth, R. A. Osten, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1092 (1945).
53. W. C. Schumb, E. L. Gamble, Там же, **54**, 583 (1932).
54. J. W. Hill, R. V. Lindsey, мл., R. H. Wiley, Ам. пат. 2395826 (1946); C. A., **40**, 2947 (1946).
55. J. W. Hill, R. V. Lindsey, мл., R. H. Wiley, Брит. пат. 597366 (1948); C. A., **42**, 3918 (1948).

56. H. H. Anderson J. Am. Chem. Soc., **72**, 2091 (1950).
57. H. S. Booth, P. H. Carnell, Там же, **68**, 2650 (1946).
58. H. S. Booth, H. S. Halbedell, Там же, **68**, 2652 (1946).
59. H. S. Booth, W. F. Martin, Там же, **68**, 2655 (1946).
60. H. S. Booth, J. F. Suttle, Там же, **68**, 2658 (1946).
61. H. S. Booth, D. R. Spessard, Там же, **68**, 2660 (1946).
62. H. S. Booth, A. A. Schwartz, Там же, **68**, 2662 (1946).
63. H. G. Heal, Nature, **158**, 672 (1946).
64. D. E. Pletcher, H. S. Nutting, Ам. пат. 2436777 (1948); С. А., **42**, 4199 (1948).
65. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 244.
66. L. W. Frost, Ам. пат. 2636896 (1953); С. А., **48**, 4002 (1954).
67. Брит. пат. 769500 (1957); С. А., **51**, 13918 (1957).
68. A. G. Gordon, Ам. пат. 2715113 (1955); С. А., **50**, 7131 (1956).
69. H. S. Booth, R. L. Jarry, J. Am. Chem. Soc., **71**, 971 (1949).
70. H. H. Anderson, A. Hendifar, Там же, **81**, 1027 (1959).
71. H. Emeleus, C. J. Wilkins, J. Chem. Soc., **1944**, 454.
72. A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2736 (1946).
73. A. E. Newkirk, Ам. пат. 2449815 (1948); С. А., **43**, 1051 (1949).
74. Брит. пат. 630724 (1949); С. А., **44**, 3518 (1950).
75. R. O. Sauer, E. M. Hadsell, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3590 (1948).
76. P. A. McCusker, C. E. Greene, Там же, **70**, 2807 (1948).
77. E. Schnell, Monatsh. Chem., **88**, 1004 (1957).
78. H. J. Emeleus, H. G. Heal, J. Chem. Soc., **1949**, 1696.
79. C. J. Wilkins, Там же, **1951**, 2726.
80. D. S. Payne, Там же, **1954**, 2143.
81. W. H. Pearson, T. J. Brice, J. T. Simons, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1769 (1945).
82. B. A. Bluestein, Там же, **70**, 3068 (1948).
83. L. W. Frost, Там же, **78**, 3855 (1956).
84. A. J. Barry, Ам. пат. 2626266 (1953); С. А., **48**, 7636 (1954).
85. A. J. Barry, J. W. Gilkey, D. E. Hook, Ind. Eng. Chem., **51**, 131 (1959).
86. E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1735 (1933).
87. L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, Там же, **68**, 1881 (1946).
88. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, Там же, **68**, 2282 (1946).
89. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. DiGiorgio, F. C. Whitmore, Там же, **70**, 433 (1948).
90. R. O. Sauer, Ам. пат. 2491833 (1949); С. А., **44**, 2547 (1950).
91. F. J. Sowa, Ам. пат. 2527233 (1950); С. А., **45**, 2497 (1951).
92. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 517.
93. B. A. Bluestein, Ам. пат. 2519879 (1950); С. А., **45**, 2017 (1951).
94. Брит. пат. 657152 (1951); С. А., **46**, 7113 (1952).
95. H. S. Booth, M. L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2847 (1950).
96. R. O. Sauer, Ам. пат. 2647136 (1953); С. А., **48**, 8252 (1954).
97. R. O. Sauer, Ам. пат. 2730540 (1956); С. А., **50**, 12108 (1956).
98. N. S. Marans, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5127 (1951).
99. L. H. Sommer, ФРГ, пат. 957214 (1957); С. А., **53**, 15979 (1959).
100. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1952**, 2846.
101. D. F. Peppard, W. G. Brown, W. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **68**, 76 (1946).
102. H. Grosse-Ruyken, Angew. Chem., **66**, 754 (1954).
103. L. H. Sommer, G. R. Ansul, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2482 (1955).
104. L. H. Sommer, Ам. пат. 2713063 (1955); С. А., **50**, 5742 (1956).
105. H. J. Emeleus, M. Onyszchuk, J. Chem. Soc., **1958**, 604.
106. F. J. Sowa, Ам. пат. 2477704 (1949); С. А., **44**, 3008 (1950).
107. А. А. Якубович, С. П. Марков, В. А. Гинсбург, ЖОХ, **28**, 1036 (1958).
108. A. B. Burg, E. S. Kuljian, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3103 (1950).
109. S. Sujishi, S. Witz, Там же, **79**, 2447 (1957).
110. E. A. Ebsworth, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., **1958**, 2150.
111. D. L. Bailey, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 435 (1948).
112. G. S. Forbes, H. H. Anderson, Там же, **69**, 1241 (1947).
113. C. Eaborn, J. C. Jeffery, J. Chem. Soc., **1957**, 137.
114. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5083 (1958).
115. H. Jenkner, ФРГ пат. 965328 (1957); С. А., **53**, 13055 (1959).
116. A. C. McDiarmaid, Quart. Revs., **10**, 2, 208 (1956).
117. W. C. Schumb, E. L. Gamble, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3943 (1932).
118. W. C. Schumb, H. H. Anderson, Там же, **58**, 994 (1936).
119. J. A. Gierut, F. J. Sowa, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc., **58**, 897 (1936).
120. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, **7**, 2007 (1937).
121. Г. В. Медокс, Там же, **8**, 291 (1938).
122. Е. М. Сошестввенская, Там же, **8**, 294 (1938).

123. Е. М. Сошественская, Там же, **10**, 1689 (1940).  
124. С. Eaborn, J. Chem. Soc., **1949**, 2755.  
125. С. Eaborn, Там же, **1952**, 2840.  
126. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 820.  
127. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ДАН, **84**, 3, 515 (1952).  
128. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ЖОХ, **24**, 1189 (1954).  
129. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ДАН, **89**, 1, 73 (1953).  
130. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 181.  
131. D. Seyferth, M. A. Weiner, S. O. Grimm, N. Kahlen, Angew. Chem., **71**, 414 (1950).  
132. В. С. Чугунов, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 860.  
133. Брит. пат. 642139 (1950); С. А., **45**, 3864 (1951).  
134. C. Shaw, W. E. Langrich-Smith, G. A. Page, Брит. пат. 637739 (1950); С. А., **44**, 8362 (1950).  
135. Г. В. Медокс, Е. М. Сошественская, ЖОХ, **26**, 116 (1956).  
136. Г. В. Медокс, Е. М. Сошественская, Там же, **26**, 3310 (1956).  
137. Брит. пат. 756612 (1956); С. А., **51**, 8776 (1957).  
138. H. Jenkner, пат. ФРГ 948975 (1956); С. А., **53**, 4133 (1959).  
139. H. Jenkner, Z. Naturforsch., **12b**, 809 (1957); С. А., **53**, 1122 (1959).  
140. H. Brown, Ам. пат. 2762824 (1956); РЖХим., **1958**, 71686.  
141. F. I. Fitch, Брит. пат. 804068 (1958); С. А., **53**, 11226 (1959).  
142. В. С. Чугунов, ЖОХ, **26**, 2474 (1956).  
143. Брит. пат. 627800 (1949); С. А., **44**, 4023 (1950).  
144. M. Schmeisser, H. Jenkner, J. Naturforsch., **7b**, 191 (1952); С. А., **46**, 7451 (1952).  
145. H. Jenkner, Z. Naturforsch., **10b**, 721 (1955); С. А., **50**, 6996 (1956).  
146. С. С. Swain, R. M. Esteve мл., R. H. Jones, J. Am. Chem. Soc., **71**, 965 (1949).  
147. H. H. Szmant, O. M. Devlin, G. A. Brost, Там же, **73**, 3059 (1951).  
148. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, Там же, **70**, 2869 (1948).  
149. H. H. Anderson, J. Org. Chem., **19**, 1766 (1954).  
150. W. C. Schumb, D. W. Breck, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1754 (1952).  
151. С. Eaborn, J. Chem. Soc., **1953**, 494.  
152. W. R. Groce, Брит. пат. 793670 (1958); С. А., **52**, 2092 (1959).  
153. Брит. пат. 781533 (1957); С. А., **52**, 2049 (1958).  
154. E. A. Flood, L. Horvitz, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2534 (1933).  
155. M. S. Cohen, D. Grafstein, R. Dudak, J. Green, Angew. Chem., **71**, № 14, 470 (1959).  
156. H. Jenkner, Z. Naturforsch., **11b**, 606 (1956).  
157. R. S. Schreiber, Ам. пат. 2465339 (1949); С. А., **43**, 6220 (1949).  
158. R. V. Lindsey, мл., J. Am. Chem. Soc., **73**, 371 (1951).  
159. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, ЖОХ, **22**, 1783 (1952).  
160. J. D. Roberts, E. A. McElhill, R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2933 (1949).  
161. H. H. Szmant, J. F. Anzenberger, Там же, **72**, 5346 (1950).  
162. R. A. Benkeser, F. J. Riel, Там же, **73**, 3472 (1951).  
163. V. Chvalovsky, V. Bažant, Coll. Czechoslov. chem. commun., **16**, No 5—6, 580 (1951).  
164. V. Chvalovsky, V. Bažant, Chem. listy, **46**, 158 (1952); С. А., **47**, 8030 (1953).  
165. Брит. пат. 659439 (1951); С. А., **46**, 4855 (1952).  
166. С. F. Kohl, мл., Брит. пат. 655105 (1951); С. А., **46**, 11239 (1952).  
167. С. F. Kohl, мл., Ам. пат. 2640063 (1953); С. А., **48**, 3391 (1954).  
168. Швейц. пат. 287216 (1953); РЖХим., **1955**, 30079.  
169. А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, Химич. наука и промышл., **2**, 535 (1957).  
170. С. F. Kohl, мл., Ам. пат. 2571090 (1951); С. А., **46**, 4569 (1952).  
171. С. F. Kohl, мл., Ам. пат. 2530202 (1950); С. А., **45**, 1815 (1951).  
172. L. Goodman, R. M. Silverstein, C. W. Gould, J. Org. Chem., **22**, 596 (1957).  
173. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3757 (1953).  
174. Я. И. Миндлин, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 899.  
175. L. W. Frost, G. C. Gainer, D. W. Lewis, Ам. пат. 2802017 (1957); С. А., **52**, 5465 (1958).  
176. Брит. пат. 679418 (1952); С. А., **47**, 11244 (1953).  
177. Франц. пат. 102248 (1953); РЖХим., **1955**, 22531.  
178. H. Gilman, J. J. Goodman, J. Org. Chem., **22**, 45 (1957).  
179. A. L. Henne, W. C. Francis, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3518 (1951).  
180. R. N. Haszeldine, Nature, **167**, 139 (1951).  
181. R. N. Haszeldine, Nature, **138**, 1028 (1951).  
182. R. N. Haszeldine, Angew. chem., **66**, 693 (1954).  
183. O. R. Pierce, E. T. McBee, R. E. Cline, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5618 (1953).  
184. O. R. Pierce, E. T. McBee, G. F. Judd, Там же, **76**, 474 (1954).  
185. E. T. McBee, C. W. Roberts, G. F. Judd, T. S. Chao, Там же, **77**, 1292 (1955).

186. O.W. Steward, O.R. Pierce, Там же, **81**, 1983 (1959).
187. Брит. пат. 805028 (1958); С. А., **53**, 9059 (1959).
188. Р.Н. Стерлин, И.Л. Кнунианц, Л.Н. Пинкина, Р.Д. Яценко, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1492.
189. G.H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (1953); С. А., **48**, 8254 (1954).
190. С.А. Mackenzie, L. Spialter, M. Schoffmann, Брит. пат. 684597 (1952); С. А., **48**, 2761 (1954).
191. В.А. Пономаренко, Б.А. Соколов, А.Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 628.
192. А.Д. Петров, В.А. Пономаренко, Б.А. Соколов, Г.В. Одабашян, Там же, **1957**, 1206.
193. P. Tarrant, G.W. Dyckes, R. Dunmire, G.V. Butler, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6536 (1957).
194. А.Д. Петров, В.Ф. Миронов, В.А. Пономаренко, С.И. Садых-Заде, Е.А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 954.
195. Брит. пат. 809317 (1959); С. А., **53**, 13055 (1959).
196. D.D. Smith, Ам. пат. 2884434 (1959); С. А., **53**, 16586 (1959).
197. J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., **79**, 974 (1957).
198. В.А. Пономаренко, В.Г. Черкаев, А.Д. Петров, Н.А. Задорожный, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 247.
199. Л.Л. Шуковская, А.Д. Петров, Там же, **1958**, 1011.
200. А.Д. Петров, В.А. Пономаренко, Г.В. Одабашян, ДАН, **121**, 307 (1958).
201. А.Д. Петров, В.А. Пономаренко, Г.И. Одабашян, С.И. Крохмалев, ДАН, **124**, 838 (1959).
202. А.Д. Петров, В.А. Пономаренко, Г.В. Одабашян, ДАН, **126**, 1009 (1959).
203. В.А. Пономаренко, Г.В. Одабашян, А.Д. Петров, ДАН, **130**, 333 (1960).
204. В.А. Пономаренко, Г.В. Одабашян, И. Лифанова, А.Д. Петров, ЖПХ **33**, 2751 (1960).
205. J.C. Saam, J.L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4104 (1958).
206. L. Goodman, R.M. Silverstein, A. Benitez, Там же, **79**, 3073 (1957).
207. R.A. Benkeser, R.A. Hickner, Там же, **80**, 5298 (1958).
208. В.А. Пономаренко, Г.В. Одабашян, А.Д. Петров, ДАН, **131**, 321 (1960).
209. R.N. Haszeldine, R.J. Marklow, J. Chem. Soc., **1956**, 962.
210. A.M. Geyer, R.N. Haszeldine, Nature, **178**, 808 (1956).
211. A.M. Geyer, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1957**, 3925.
212. A.M. Geyer, R.N. Haszeldine, Там же, **1957**, 1038.
213. A.M. Geyer, R.N. Haszeldine, K. Leedham, R.J. Marklow, Там же, **1957**, 4472.
214. E.T. McBee, C.W. Roberts, G.W. Puerckhauer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2329, (1957).
215. A. Zarrei, ФРГ пат. 949659 (1956); РЖХим., **1957**, 58619.
216. Брит. пат. 764288 (1956); С. А., **51**, 14786 (1957).
217. A.M. El-Abbad, L.C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1737 (1958).
218. Г.Н. Мальнова, Е.П. Михеев, А.Л. Клебанский, Н.П. Филимонова, ДАН, **123**, 693 (1958).
219. Е.П. Михеев, Г.Н. Мальнова, Авт. свид. СССР, 110975 (1958); С. А., **52**, 18316 (1958).
220. Брит. пат. 746510 (1956); С. А., **51**, 7402 (1957).
221. L.A. Haluska, Ам. пат. 2800494 (1957); С. А., **51**, 17982 (1957).
222. В.Ф. Миронов, А.Д. Петров, В.В. Писаренко, ДАН, **124**, 102 (1959).
223. Брит. пат. 807235 (1959); С. А., **53**, 14936 (1959).
224. Г.В. Модарев, А.Я. Якубович, ЖОХ, **28**, 2727 (1958).
225. E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945).
226. E.F. Izard, S.L. Kwolek, Там же, **73**, 1156, (1951).
227. J.H. Simons, R.D. Dunlap, Ам. пат. 2651651 (1953); С. А., **48**, 10056 (1954).
228. Брит. пат. 714846 (1954); РЖХим., **1956**, 55704.
229. H.J. Passino, L.C. Rubin, Ам. пат. 2686194 (1954); С. А., **49**, 1363 (1955).
230. L.W. Frost, Ам. пат. 2596967 (1952); С. А., **47**, 4365 (1953).
231. Брит. пат. 760201 (1956); С. А., **51**, 14796 (1957).
232. Брит. пат. 802358 (1958); С. А., **53**, 9100 (1959).
233. Брит. пат. 776706 (1957); С. А., **51**, 17993 (1957).
234. Брит. пат. 769499 (1957); С. А., **51**, 13903 (1957).
235. H.H. Anderson, H. Fischer, J. Org. Chem., **19**, 1296 (1954).
236. H.H. Anderson, T.C. Hager, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1584 (1959).
237. E.T. McBee, O.R. Pierce, Ам. пат. 2777870 (1957); С. А., **51**, 7403 (1957).
238. М.Г. Воронков, Б.Н. Долгов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1128.
239. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1956**, 4858.
240. O.R. Pierce, G.W. Holdbrook, O. K. Johansson, J. C. Saylor, Abstracts of Papers, № 136, Meetings A. C. S. 1959.
241. К.П. Гриневич, Н.Е. Родзевич, Г.В. Одабашян, В.А. Пономаренко, ЖПХ, **1960**, 957.
242. J.F. Hyde, Ам. пат. 2629725 (1953); С. А., **47**, 5720 (1953).



243. C. M. Blow, R. C. Cox, Rubber J., **133**, No 21, 738 (1957); РЖХим, **1959**, 17722.  
244. G. M. Konkle, Rubber Age, **84**, No 16, 975 (1959); Химия и техн. полимеров, **1959**, № 10, 63.  
245. P. A. J. Gate, J. E. Monaghan, Rubber J. and Internat. Plast., **135**, No. 21, 804 (1958); РЖХим., **1959**, 51886.  
246. T. D. Talcott, Ам. пат. 2759904 (1956); С. А., **51**, 4750 (1957).  
247. G. C. Cainer, Ind. and Eng. Chem., **46**, 2355 (1954).  
248. Брит. пат. 812252 (1959); С. А., **53**, 19880 (1959).  
249. W. Postelnek, Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958).  
250. F. T. Buckley, Ам. пат. 2746945 (1956); С. А., **50**, 12542 (1956).  
251. F. T. Buckley, Ам. пат. 2528337 (1950); С. А., **45**, 2267 (1951).  
252. F. J. Sowa, Ам. пат. 2449335 (1948); С. А., **42**, 9005 (1948).  
253. F. J. Sowa, Ам. пат. 2610949 (1952); С. А., **47**, 1872 (1953).  
254. F. J. Sowa, Ам. пат. 2769702 (1956); С. А., **51**, 6076 (1957).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР