

ЦИАНСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В. М. Вдовин и А. Д. Петров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	793
II. Соединения с циангруппой, связанной непосредственно с атомом кремния	794
1. Методы синтеза	794
2. Свойства	796
III. Кремнийорганические соединения с цианалкильными и цианарильными радикалами у атомов кремния	798
1. Методы синтеза	798
2. Химические свойства	808
3. Физические свойства	813
4. Практическое использование цианалкильных соединений кремния	814
IV. Цианалкоксипроизводные кремнийорганических соединений	816
2. Методы синтеза	816
2. Свойства	817

I. ВВЕДЕНИЕ

Алкил-(или арил-)полисилоксановые полимеры давно используются промышленностью в качестве смазок, гидравлических жидкостей, каучуков, покрытий и других материалов. Однако в настоящее время типичные полисилоксановые материалы не могут полностью удовлетворять возросшие требования со стороны техники. Перспективным и важным методом направленной модификации специфических свойств силоксановых полимеров *, в настоящее время является введение полярных заместителей в углеводородные радикалы, обрамляющие силоксановые цепи. В связи с этим задача синтеза кремнийорганических соединений с карбофункциональными группами представляется сейчас одной из важнейших задач в органической химии кремния.

Одной из наиболее полярных функциональных групп является циангруппа^{2, 3}. Будучи введенной в полимеры, не содержащие кремния, циангруппа сообщила этим полимерам ряд ценных технических свойств. В качестве примера можно указать на акрилонитрильные каучуки⁴. С другой стороны, известно, что нитрилы являются удобными исходными соединениями для получения разнообразных функциональных органических соединений⁵. Вероятно, этими обстоятельствами, главным образом, и вызвано быстрое развитие исследований в области синтеза и изучения свойств кремнийсодержащих нитрилов.

Хотя первые представители кремнийсодержащих нитрилов были получены еще 20 лет назад, систематические исследования в этом направлении начались лишь с 1955 г. как в СССР^{6, 7}, так и за рубежом⁸⁻¹⁰. К настоящему времени разработаны общие методы синтеза кремнийсодержащих нитрилов и детально изучены их свойства. Некоторые цианалкильные производные кремния сейчас уже производятся в промышленных масштабах, а материалы, полученные из них, находят применение в важных областях техники.

* Специфические свойства силоксанов во многом обусловлены низким «барьером» вращения вокруг $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ связи и чрезвычайно малыми межмолекулярными силами¹.

Оказалось, что полисилоксаны с β -цианэтил- и γ -цианпропильными радикалами, наряду с высокой маслостойкостью и морозостойкостью, обладают хорошей стабильностью к термоокислению. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение, так как опровергает распространенное мнение о том, что термостабильными алкилполисилоксанами являются лишь соединения с малым объемом обрамляющих радикалов (оптимально-метильных).

Широкую перспективу использования по-видимому, имеют кремнийорганические соединения с двумя нитрильными группами. Эти соединения, так же, как и их органические аналоги, могут быть легко превращены в α,ω -дикислоты, диамины, диэфиры и другие дифункциональные соединения, пригодные для получения содержащих кремний полиамидов, полиэфиров, полиуретанов и т. п. Среди таких кремнийорганических полимеров, принципиально отличных от полисилоксанов, можно ожидать получения материалов с ценными техническими свойствами¹¹.

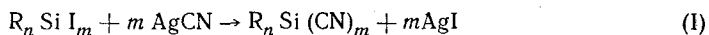
Кроме карбоцианалкильных (и-арильных) производных кремния в данном обзоре мы рассматриваем также соединения кремния с цианалкоксильными радикалами и силаны, в которых циангруппа связана непосредственно с атомом кремния: $\equiv \text{Si}-[\text{CN}]$. Последние соединения сейчас привлекают внимание большого числа ученых как интересный объект теоретических исследований, что объясняется легкостью таутомерных превращений в ряду этих соединений.

II. СОЕДИНЕНИЯ С ЦИАНГРУППОЙ, СВЯЗАННОЙ НЕПОСРЕДСТВЕННО С АТОМОМ КРЕМНИЯ

1. Методы синтеза

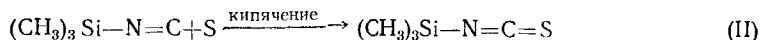
Еще в 1941 г. Эмелеус получил кремнийсодержащий нитрил взаимодействием H_3SiI и AgCN ¹². Приготовленному веществу без доказательств была приписана структура нитрила: $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}$. Позднее и алкилгидрид[циан]силаны, в частности $\text{CH}_3\text{SiH}_2[\text{CN}]$, были получены из алкилйодгидридсиланов — также обменными реакциями с цианидами металлов^{13, 14}.

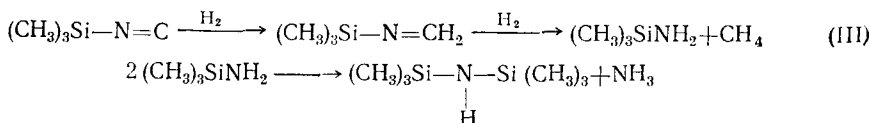
Иборн получил ряд алкил[циан]силанов¹⁵, которые кипели ниже, чем соответствующие йодиды; на этом основании он приписал им структуру изонитрилов — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(-\text{N}=\text{C})_2$. Одновременно он установил, что $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiCl}$ не реагирует с цианистым серебром в условиях реакции (I).



Позднее было найдено¹⁶, что в результате взаимодействия цианистого серебра с триалкилбромсилилами и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ также образуют соответствующие $\text{R}_3\text{Si}[\text{CN}]$.

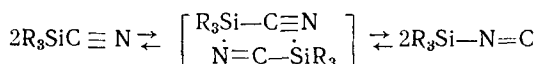
Считая аргументы Иборна относительно структуры полученных им соединений неубедительными Мак-Брайд и Бичел посвятили этому вопросу обстоятельное исследование¹⁷. Нужные им препараты они готовили из триметил- или диметилгалоидсиланов и цианистого серебра. В то же время они установили, что SiBr_4 и CH_3SiBr_3 в кипящем бензоле не реагируют с цианистым серебром. Характеристические частоты, обнаруженные ими в ИК-спектрах полученных препаратов, могли быть в равной степени отнесены как к структуре $\equiv \text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}$, так и к смеси нормальной и изо-структуры. Тем не менее, некоторые из химических реакций (II, III), по мнению авторов, подтверждали изонитрильное строение этих препаратов:





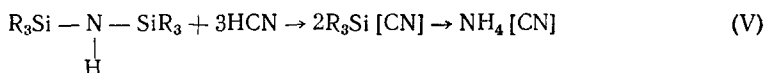
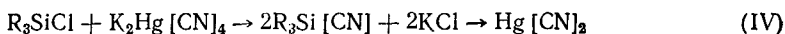
Правда, авторам не удалось провести термическую перегруппировку изонитрила в нормальный нитрил, что было объяснено особой термодинамической устойчивостью $\equiv \text{Si}-\text{N}=\text{C}$ группы.

На основании этой работы изо-структура циангруппы, связанной с кремнием, принималась исследователями вплоть до 1958 г.^{8, 18} В этом году Битер и сотрудники опубликовали работу¹⁹, в которой были проведены тщательные спектральные исследования соединений с $\equiv \text{Si}[\text{CN}]$ группой при различных температурах. Анализ ИК-спектров позволил этим авторам прийти к выводу о наличии таутомерного равновесия в соединениях с группами $\equiv \text{Si}[\text{CN}]$:



При 20° преобладает нормальная форма, тогда как при 80° — изо-форма. Недавно появилась работа Сейфертса²⁰, где сообщалось о наличии таутомерного равновесия и в случае триметилциангермана: $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}=\text{C} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{N}$. Выводы указанных работ хорошо согласуются с экспериментальными данными о химических свойствах этих нитрилов. Строение группировки $\equiv \text{Si}-[\text{CN}]$ обсуждается также в ряде работ^{14, 21-25}.

В последнее время были предложены новые обменные реакции (IV) — (V) для синтеза соединений с $\text{Si}-[\text{CN}]$ группами¹⁹



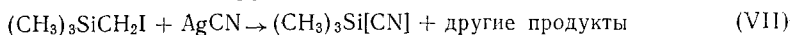
где R — алкил. Можно получать $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$ из HCN, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и металлического лития¹⁴.

Были также усовершенствованы ранее известные методы; в частности, было показано, что выход $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$ из $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и AgCN может быть повышен, если проводить реакцию под давлением^{18, 19} или удалять из реакционной смеси образующийся в реакции AgCl¹⁴.

Андерсон с сотрудниками²⁶⁻²⁹ обменными реакциями синтезировали соединения типа $\text{R}_n\text{M}[\text{CN}]_m$, где $m+n=4$, M = Si, Ge, Sn; строение полученных соединений авторы специально не доказывали.

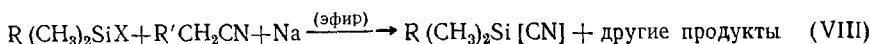
Мак-Брайд получал арилциансиланы и алкиларилциансиланы из AgCN и соответствующих арилгалогенидсиланов²³.

Триметилциансилан, как обнаружил Пробер, образуется по реакции (VII):



Механизм этой неожиданной реакции автор не обсуждает.

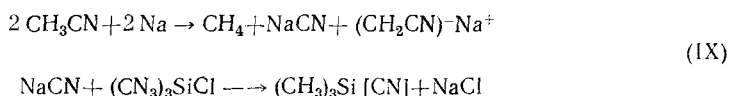
Позднее¹⁸ Пробер отметил образование $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$ и в результате взаимодействия $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Na с CH_3CN в эфире. Петров и Вдовин³¹ показали, что это наблюдение является примером общей реакции (VIII) для ряда триалкилгалогенидсиланов и нитрилов:



Интересно отметить, что выходы триалкилциансиланов в случае $R(CH_3)_2SiCl$ и ацетонитрила увеличивались с ростом R : при $R = -CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_4H_9$ выходы составляли, соответственно, 25, 37, 51%.

Поскольку для приготовления триалкилциансиланов обычно употреблялись труднодоступные триалкилийод(или бром)силаны и цианистое серебро, этот последний метод, позволяющий использовать более доступные реактивы, представляет препаративный интерес.

Пробер¹⁸ предложил следующую схему образования триметилциансилана из ацетонитрила:



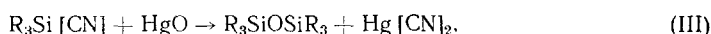
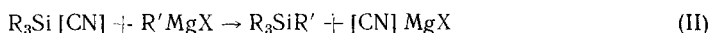
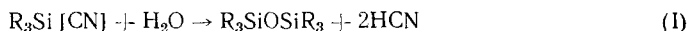
Автор считает, что $NaCN$, образующийся «in statu nascendi» активнее, чем порошкообразный $NaCN$, не взаимодействующий в этих условиях с $(CH_3)_3SiCl$. Эта схема, однако, встретила критику³¹, так как не согласовывалась с некоторыми экспериментальными данными. По-видимому, образование соединений типа $R_3Si[CN]$ в данном случае является результатом распада первоначально образующихся в реакции α -нитрилов $R_3Si-CH-CN$ которые, как известно, неустойчивы под

R

действием различных реагентов (см. гл. III, 2).

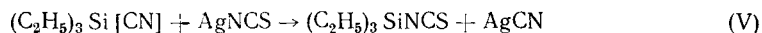
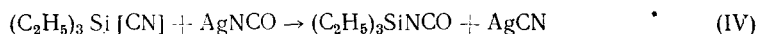
2. Свойства

Эмелеус установил¹², что циансилан очень нестойкое соединение, разлагающееся на воздухе с образованием цианистого водорода. Затем было обнаружено^{15,17,23}, что триалкил (и триарил)-циансиланы под действием воды, гриньяровых реагентов и окиси меди отщепляют циан-группу:

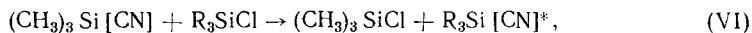


где $R, R' =$ алкил и арил.

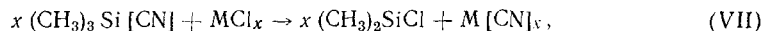
Аналогичные превращения происходят при действии серебряных солей¹⁶:



В обменную реакцию с $R_3Si [CN]$ могут быть вовлечены не только триалкилгалогидсиланы (VI), но и хлориды других элементов (VII)¹⁹:

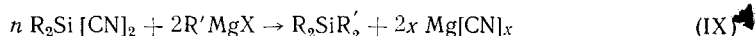
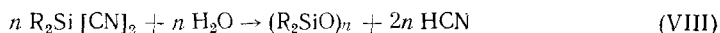


где $R =$ арил или высший алкил



где $M = As, Sb, Bi, Pb, Ge$; $x =$ валентность металла.

Еще легче проходят обменные реакции с циансилановыми производными, содержащими группировку $= Si [CN]_2$ ^{15,23}:



* Это превращение проходит настолько гладко, что Битер¹⁹ считает его наиболее удобным методом получения высших триалкилциансиланов и триарилциансиланов.

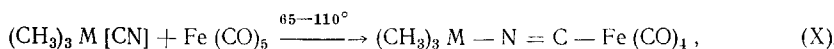
Отмеченные выше реакции, а также ряд других обменных реакций^{14,26-30} характерны для металлоорганических соединений, содержащих группировку $M-[CN]$ ($M = Si, Sn, Ge$ и др.).

Некоторые превращения, в которые группа $\equiv Si[CN]$ вступает без отщепления циангруппы упомянуты в разделе I. Интересно отметить, что гидрирование $(CH_3)_3Si[CN]$ в присутствии катализатора Адамса или скелетного никеля¹⁷ приводит к образованию силазана $(CH_3)_3Si-N-(CH_3)_3$,

тогда как восстановление $(CH_3)_3Si[CN]$ действием $LiAlH_4$ приводит к $(CH_3)_3SiH$ ¹⁹.

Исследована полимеризация $CH_3SiH_2[CN]$ ¹³; последний при температуре выше 40° быстро полимеризуется в отсутствие катализаторов, не изменяется в присутствии $Ni(CO)_4$ при 20° , а с каталитическим количеством BF_3 уже при 0° превращается в полимерную массу, не содержащую BF_3 .

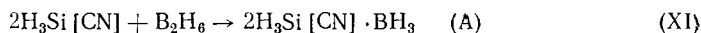
Изучена³⁰ реакция:



где $M = Si, Ge, Sn$.

Превращение проходит с высокими выходами аддуктов уже при $65-75^\circ$, если $M = Si$ (93%) и Ge (69%). При $M = Sn$ выход аддукта ничтожный, даже после нагревания при 110° .

Чарлс с сотрудниками изучил взаимодействие $(CH_3)_3SiCN$ и H_3SiCN с дибораном и дибутилборхлоридом^{14,32}. При температуре $-196 + 20^\circ$ проходит образование твердых комплексов (A) и (B):



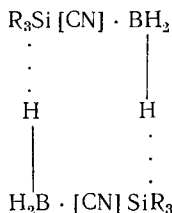
аналогично из $(CH_3)_3Si[CN]$ получен $(CH_3)_3Si[CN] \cdot BH_3$ (B).

При температуре выше 70° комплекс (A) разлагается:

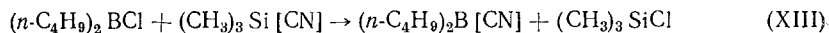


Аналогично, но в более жестких условиях, проходит разложение комплекса (B) с образованием $(CH_3)_3SiH$ и $H_2B[CN]$.

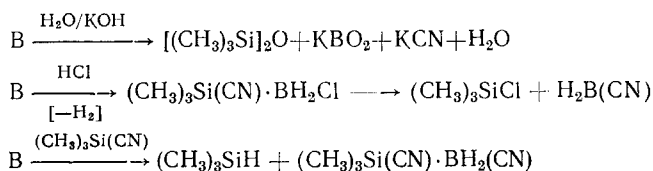
Легкость, с которой проходит восстановление $R_3Si[CN]$ до R_3SiH объясняется наличием у атома кремния вакантных $3d$ -орбит, причем процесс восстановления, по-видимому, происходит в новом комплексе AA или BB:



где $R = H$; CH_3 . Аналогичным образом осуществляют обменную реакцию с диалкилборхлоридом:



Изучены следующие превращения комплекса (B):



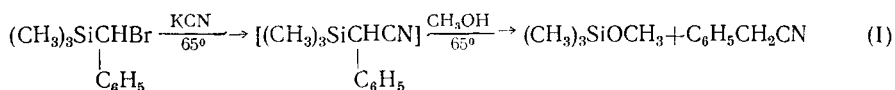
Некоторые физические свойства соединений с группами $\equiv\text{Si}[\text{CN}]$ в том числе ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния, молекулярные рефракции и др. приведены и обсуждаются в ряде работ^{14, 17, 19, 21–25}. Резкий и неприятный запах является характерным свойством этих кремнийорганических соединений. Вещества с группами $\equiv\text{Si}[\text{CN}]$ хорошо растворяются в обычных органических растворителях.

В заключение этого раздела целесообразно отметить следующее. Вследствие легкости отщепления $[\text{CN}]$ -группы, связанной непосредственно с атомом кремния, до сих пор не получены полисилоксаны, содержащие группировку $\equiv\text{Si}-[\text{CN}]$. Однако, если бы это и удалось, такие материалы вряд ли представили бы интерес из-за неустойчивости $\text{Si}-[\text{CN}]$ связи. В то же время, вследствие высокой реакционной способности $[\text{CN}]$ -группы, эти соединения имеют перспективу использования в качестве исходных веществ для синтеза полимеров, состоящих из кремний—азот—углеродных цепей. Такие полимеры в настоящее время приобретают значительный интерес сами по себе и как компоненты для приготовления хелатных полимеров^{33, 34}.

III. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ЦИАНАЛКИЛЬНЫМИ И ЦИАНАРИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ

1. Методы синтеза

а. *Замещение галоида на циан-группу в галоидалкильных и галоидарильных производных кремния.* Обменные реакции галоидалкилов и галоидариллов с цианидами металлов являются классическим методом получения цианалкилов и цианариллов. Естественно, что именно этим путем исследователи пытались воспользоваться в первых попытках получить кремнийорганические карбонитрилы. Так, Крибл и Элиот еще в 1946 г. ввели в реакцию с цианистым натрием хлорметилпентаметилциклотрисилоксан³⁵. Однако при кипячении смеси в водно-спиртовом растворе происходило отщепление от атома Si метильного радикала, связанного с заместителем. Хаусер и Харлес изучили взаимодействие α -галоидметильных производных кремния с цианистым калием в кипящем метаноле³⁶. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HBr}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiC} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$ реагировали с цианистым калием, однако нормальных продуктов обменной реакции выделено не было. Наличие триметоксисилана и не содержащих кремния нитрилов позволило авторам предполагать, что здесь идет распад первоначально образующихся α -цианметильных производных кремния:

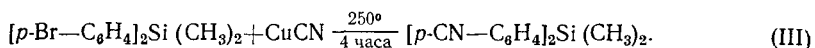
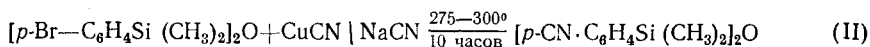


В пользу того, что в рассмотренных выше случаях α -цианметильные соединения кремния образуются, свидетельствует и то обстоятельство, что α -галоидметильные соединения кремния весьма реакционноспособны в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения (см. например^{37–40}).

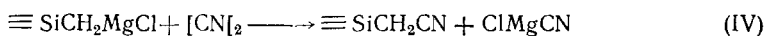
Пробер⁸ нагревал $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ с NaCN в отсутствие растворителей при 200° , однако ожидаемый цианметилтриметилсилан был получен с низким выходом; $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, где $\text{X}=\text{Cl}$, I ; в этих условиях взаимодействия с NaCN оказались вовсе не реакционноспособными. Хлорметильные соединения кремния не реагировали ни с AgCN , ни с CuCN при $150\text{--}200^\circ$, тогда как $\text{ICH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в подобных условиях образовывал аномальный продукт реакции: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$. Клебанский и Пономарев сообщают⁴¹, что хлор-(или бром-)метилгеп-

таметилциклотетрасилоксан не реагировали с CuCN и $\text{Hg}(\text{CN})_2$ при температурах до 170° . Выше этой температуры начиналось сильное осмоление продуктов.

В противоположность α -галогидметильным, p -галогидфенильные соединения кремния были успешно использованы для синтеза соответствующих цианфенильных силанов и силоксанов ⁴²⁻⁴⁴ по реакциям (II) и (III):

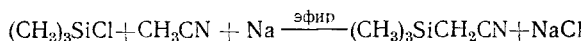


По реакции (II) динитрил был получен с выходом 24%, по реакции (III) — 82%. α -Цианметильные производные удалось получить Проберу по реакции (IV)⁸:

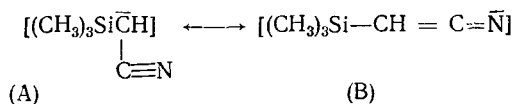


Взаимодействие осуществлялось при температуре от -40 до -50° , и, выходы α -нитрилов — цианметилтриметилсилана, цианметилпентаметилдисилоксана и цианметилгептаметилциклотетрасилоксана, полученных из соответствующих галогидметильных производных, составляли 38—52%. Правда, позднее ⁴¹ не удалось воспроизвести выходы цианметилгептаметилциклотетрасилоксана, указанные Пробером. В то же время при замене исходного хлорметильного циклического тетрасилоксана на бромметильное, производные этого α -нитрила составляли 85% ⁴¹.

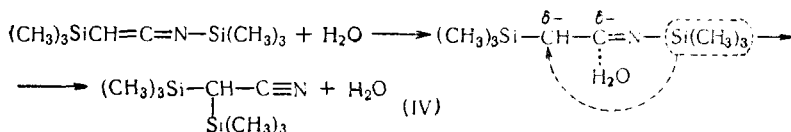
б. *Алкилирование нитрилов галогидсиланами.* Для синтеза α -цианметильных производных кремния Пробер ¹⁸ пытался использовать следующую реакцию:



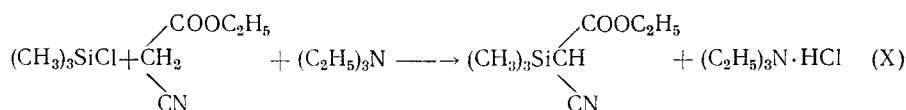
Однако, ожидаемый кремнийсодержащий нитрил был получен с выходом лишь 2%. Вместе с тем среди продуктов реакции были найдены продукты диалкилирования ацетонитрила $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHCN}$ (7%) и $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (25%) и ряд других. Появление кетеноимина автор объясняет резонансом структур анионов — (A) и (B) натрийорганического производного $[(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{HN}]^-\text{Na}^+$:



В силу определенного стерического эффекта, молекула $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ в основном реагирует с формой (B) (кетеноиминной). Под действием основных катализаторов (H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) кетеноимин легко изомеризуется в нитрил. Эта изомеризация, по-видимому, является следствием атаки молекулой основания центрального углеродного атома, после чего имеет место миграция $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группы от азота к углероду по схеме:



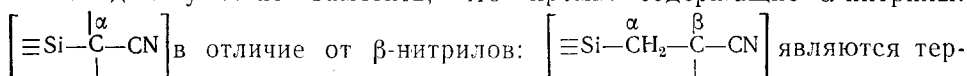
уксусной кислоты при помощи органических оснований по схеме (X):



Позднее⁵² они пришли к выводу, что по схеме (VIII) образуется изомерный продукт алкилирования $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CHCN}$.

Имеется патентное указание⁵³ о возможности конденсации изобутиронитрила с метилтрихлорсиланом под действием натрия, приводящей к α -нитрилу: $\text{NC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$.

Таким образом, реакция алкилирования нитрилов галоидсиланами R_3SiX в большинстве случаев не приводит к получению ожидаемых кремнийсодержащих α -нитрилов. В то же время алкилирование нитрилов галоидметильными (и, вероятно, другими галоидалкильными и арильными производными кремния) может служить препаративным методом синтеза кремнийсодержащих нитрилов, в которых циангруппа связана с β - (или далее отстоящим) углеродным атомом по отношению к Si. Здесь уместно заметить, что кремнийсодержащие α -нитрилы:

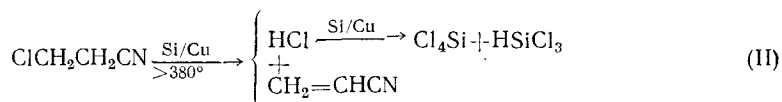


мически нестабильными соединениями. α -Нитрилы также не представляют интереса и в препаративном отношении, так как они легко отщепляют α -цианалкильный радикал от атома кремния под действием различных реагентов (см. гл. III, 2).

в. *Прямой метод синтеза цианалкилгалоидсиланов из ω -галоиднитрилов и кремния.* Петров, Садых-Заде и Вдовин изучили взаимодействие β -цианэтилгалогенидов со сплавами кремний — медь^{6, 31, 54-56}:



где $\text{X}=\text{Cl}$, Br. Реакция проводилась в стеклянной трубке, в статических условиях на техническом сплаве Si/Cu и проходила в узком интервале температур (обычно $370-380^\circ$), который, однако несколько перемещался при изменении состава сплава. При температурах $<370^\circ$ возвращался неизменный $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (в основном), а при температурах $>380^\circ$ преобладала иная реакция



Выходы $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ при $\text{X}=\text{Cl}$ достигали 20% от веса полученного конденсата, при $\text{X}=\text{Br}$ — 17%. В обоих случаях выходы $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ считая на использованные галогениды, составляли ~40%. Проведение реакции между β -хлорпропионитрилом и кремнием в кипящем слое позволило Голубцову с сотрудниками⁵⁶ улучшить выход $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ до 40% от веса конденсата и до 57%, считая на использованный хлорид.

Установлено⁵⁴, что нитрил хлоруксусной кислоты не реагирует со сплавом Si/Cu при температурах вплоть до 450° (и заметно не распадается в этих условиях).

в зависимости от примененных катализаторов и условий взаимодействия.

При нагревании эквимолекулярной смеси акрилонитрила и силикохлороформа до 180° в стеклянных ампулах реакция проходит с образованием β -изомера, но с небольшим выходом (до 10%)⁹. С перекисными катализаторами, также в стекле, при 160° выход β -изомера повышается до 46%⁹. Использование в качестве катализатора скелетного никеля позволяет получать β -цианэтилтрихлорсилан также с небольшим выходом⁶⁸. Платинированные асбест или уголь как в стекле, так и в металлической аппаратуре^{69, 70} при $100\text{--}200^\circ$ способствует образованию β -изомера с выходами 40—60%.

Эффективными катализаторами присоединения HSiCl_3 к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ оказались органические основания, впервые использованные для этой цели Нодзакура и Конотсуне⁹.

В табл. 1 приведены результаты взаимодействия эквимольной смеси акрилонитрила и силикохлороформа в стеклянных ампулах за время 5-часового нагревания (получался лишь β -изомер).

Та же реакция, проведенная с пиридином в качестве катализатора, в автоклавах дала смесь α - и β -изомерных аддуктов. Было установлено, что фактическим катализатором здесь являются комплексные соединения пиридина и хлоридов никеля, образующихся за счет материала стенок автоклава. Действительно, и в стеклянных ампулах с катализаторами: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ получался α -аддукт.

Предложенные позднее^{71, 72} катализаторы — трибутиламин и диэтиланилин — были уже настолько эффективными, что позволяли проводить эту реакцию при кипячении смеси реагентов в колбах, что приводило к образованию исключительно β -аддукта, с выходами 50% и более. По данным Саам и Спейра^{73, 74} высокой каталитической активностью (образование β -изомера) обладают N,N -замещенные амиды кислот: N,N -диметилформамид; N,N -диэтилформамид; N,N -дибутилацетамид; N,N -диэтилдеканамид; p -ацетотолуидин и др. (выходы аддуктов 38—43%). Несколько менее активным катализатором оказался ацетанилид (выход продукта присоединения 21%).

Интересно отметить, что хлористоводородные соли этих амидов не обладают каталитической активностью.

Эффективными катализаторами являются также и диалкилцианамиды и высшие фенолы^{75–78}.

Пайк и сотрудники^{77–82} применили в качестве катализаторов присоединения HSiCl_3 к акрилонитрилу некоторые элементоорганические соединения.

В табл. 2 приведены данные о каталитической активности некоторых из этих соединений и в табл. 3 — данные о влиянии температуры и концентрации катализатора на выход аддуктов⁸⁰.

Из табл. 3 видно, что решающее значение в этой реакции имеет температура, тогда как концентрация катализатора и время нагревания мало влияют на степень превращения.

ТАБЛИЦА 1

Катализатор*	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Выход $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, %
Пиридин	185	67
Пиридин	160	69
Пиридин	130	14
Триэтиламин	160	76
Пиперидин	160	69
Хинолин	160	40
Диметиланилин	160	0
Пиридин—гидрохлорид	160	35
Бензилтриэтиламинохлорид	160	70

* Использовались равные весовые количества катализаторов на вес смеси реагентов.

ТАБЛИЦА 2*

Катализатор	% конверсии	Аддукты
Без катализатора	42	α -аддукт
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	55	β -аддукт
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$	47	β -аддукт
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	39	β -аддукт
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	56	β -аддукт
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	29,8	смесь α - и β -аддуктов
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	30,7	β -аддукт
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$	25,8	в основном α -, немного β -аддукта
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$	10,5	смесь α - и β -аддуктов
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	Следы	смесь α - и β -аддуктов

* Использовалась смесь реагентов в эквимолярном соотношении; катализатора брали мол. 2%; нагревание осуществляли в стальном автоклаве в течение 2 часов при 200°.

Реакция присоединения алкилдихлорсиланов и некоторых других гидридов кремния к акрилонитрилу изучена значительно меньше, чем цианэтилирование силикохлороформа. До сих пор этим путем не удалось получить с удовлетворительным выходом промышленно важного β -аддукта: $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ *.

ТАБЛИЦА 3

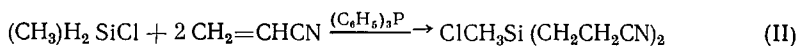
Весовые % катализатора	Температура, °C	Время нагревания, часы	% конверсии
2	200	2	56
2	150	2	65
1	150	2	67
0,5	150	2	59
1	100	0,5	71
1	100	2	70
1	75	2	13

* В качестве катализатора был взят $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$; реакцию эквимолекулярной смеси HSiCl_3 и $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ осуществляли в стальном автоклаве.

Петров и Вдовин⁸³, а также Гудман и сотрудники^{69, 70} изучали последнюю реакцию и установили, что и в случае пиридина, и в случае платинированного угля ожидавшийся $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ образуется с небольшим выходом, наряду с α -изомером.

Спейр не смог присоединить $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ к акрилонитрилу в присутствии платинохлористоводородной кислоты⁸⁴, а также фенилсиланы к акрилонитрилу (и цианистому аллилу) в присутствии перекисей⁸⁵. Имеются патентные данные⁸¹ о возможности при-

соединения $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ к акрилонитрилу в присутствии фосфорорганических катализаторов; в этом же патенте описано получение (II) интересного дифункционального соединения

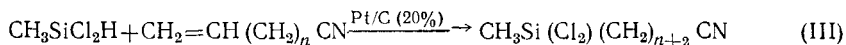


Фрейдлина и сотрудники⁸⁶ показали, что $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ и $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ гладко присоединяются к акрилонитрилу в присутствии комплексного катализатора — $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NiCl}_2$, причем образуются только α -аддукты (выходы до 70%).

К нитрилу метакриловой кислоты HSiCl_3 присоединяется в присутствии тех же катализаторов, что и к акрилонитрилу^{71, 81}. Различные неполнозамещенные силаны гладко присоединяются к цианосодержащим

* После сдачи в печать настоящего обзора появилась работа Блустайна¹⁵³, в которой была решена задача синтеза β -аддукта $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ — из акрилонитрила и метилдихлорсилана. Это удалось осуществить при помощи 3-компонентного катализатора: $(\text{CH}_3)_2\text{NC} \cdot \text{H}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 - (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$, достаточно эффективным уже при кипячении и смеси реагентов в условиях атмосферного давления (выход до 80%).

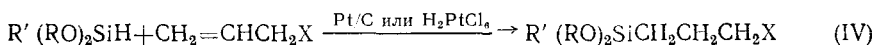
олефинам, в которых двойная связь не находится в сопряжении с CN-группой, под действием H_2PtCl_6 или Pt/C. Так, Соммер с сотрудниками⁸⁷ осуществил реакцию (III):



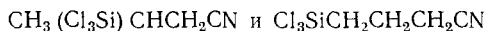
где $n=1,2$; и доказал порядок присоединения силильной группы (по правилу Фармера). Цианистый аллил и β -цианэтиловый эфир взаимодействуют с $HSiCl_3$ и алкилдихлорсиланами в присутствии платиновых катализаторов уже при атмосферном давлении^{72, 84, 88–90}.

Следует отметить, что с переходом от алкилдихлорсиланов к диалкилхлорсиланам реакция с цианистым аллилом заметно замедляется, а с тетраалкилдисилоксаном, $HR_2SiOSiR_2H$ при атмосферном давлении не имеет места⁷².

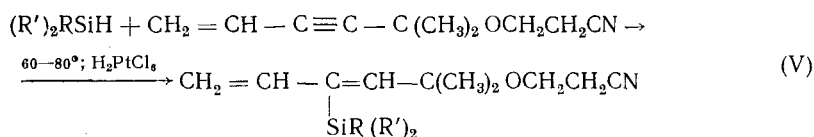
ω -Цианалкилалкоксиланы, пригодные для гидрирования в соответствующие ω -аминоалкилалкоксиланы удобно получать по реакции (IV)⁸⁸:



R' =алкил или алкокси и R =нижние алкилы; $X=CN$ или $-OCH_2CH_2CN$. С худшими выходами и в более жестких условиях силикохлороформ присоединяется к цианистому алилу, если брать в качестве катализаторов фосфорорганические соединения⁸¹ или $NiCl_2 \cdot 4C_5H_5N$ ⁹¹. При применении последнего катализатора образуется смесь двух изомерных аддуктов:



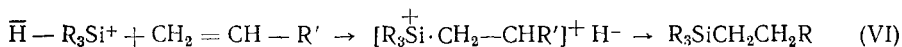
Изучена реакция присоединения цианциклогексена к силанам⁹⁰. При взаимодействии силанов с цианосодержащим винилэтильными соединениями присоединение проходит селективно^{92,93}:



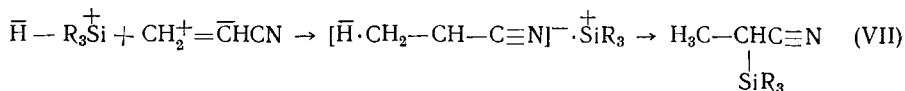
где R' =алкил или хлор; R =алкил. Полученные диены представляют определенный интерес как мономеры для полимеризации и сополимеризации. Сообщается о присоединении силикохлороформа к цианистому алилу под действием γ -излучения⁹⁴.

Механизм реакции присоединения силанов к акрилонитрилу и его аналогам обсуждаются в ряде работ. Гудман⁷⁰ считает, что в присутствии платинированного угля присоединение кремнийгидридов к акрилонитрилу (и другим олефинам) проходит по ионному механизму. В качестве аргументов в пользу ионного механизма приводятся следующие соображения: во-первых, реакция проходит в присутствии ингибиторов радикальной полимеризации; во-вторых,— при замене несопряженных олефинов сопряженными имеет место изменение ориентации присоединения. С точки зрения Гудмана, роль платины заключается в поляризации $Si-H$ связи в направлении $Si^{\delta+}-H^{\delta-}$.

В случае несопряженных олефинов проходит реакция электрофильного присоединения:

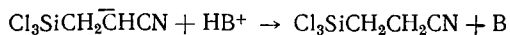
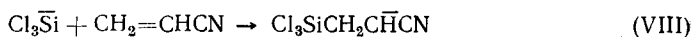
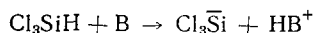


В сопряженных системах, где двойная связь поляризована соседней с ней электроотрицательной связью, — условия благоприятны для взаимодействия по нуклеофильному механизму:



Однако, уже Гудман заметил, что с увеличением отрицательного заряда на атоме водорода в группе $\equiv \text{Si} - \text{H}$ должна ускоряться как реакция (VI), так и (VII), чего не наблюдалось при переходе от Cl_3SiH к $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ *. Позднее взгляды Гудмана встретили еще более веские возражения^{75, 95, 96}.

Присоединение силикохлороформа к акрилонитрилу в присутствии органических оснований, по мнению Нодцакура и Коноцуне, также проходит по ионному механизму^{9, 10}:



где В — основной катализатор.

В пользу этого механизма приводятся следующие доказательства: реакция катализируется основаниями; не образуется теломеров акрилонитрила; полярные растворители (ацетонитрил) заметно активируют реакцию. Изменение ориентации присоединения HSiCl_3 к $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ в присутствии катализатора $4\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NiCl}_2$ эти авторы вынуждены объяснять изменением направления диссоциации $\text{Cl}_3\text{SiH}[\text{Cl}_3\text{Si}^+ + \bar{\text{H}}]$ под действием этого катализатора. Для случая присоединения $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ и $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к акрилонитрилу (с катализатором $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NiCl}_2$) Фрейдлина также придерживается ионного механизма⁸⁶.

В присутствии перекисей⁹ цианэтилирование HSiCl_3 (образуется β -аддукт) проходит несомненно по радикальному механизму, что подтверждается, в частности, образованием теломерных продуктов.

Саам и Спейр⁷³ полагают, что силикохлороформ образует комплексы с азотсодержащими соединениями, и в частности с N,N-замещенными амидами кислот за счет вакантных *d*-орбит кремния. Эти комплексные соединения и являются активными промежуточными соединениями в реакции с акрилонитрилом. Такая концепция позволяет, на наш взгляд, более правильно подходить к вопросу о механизме указанной реакции, хотя и не отвечает прямо на вопрос, по какому типу (гомо- или гетеролитической) происходит разрыв связи $\equiv \text{Si} - \text{H}$ в данной реакции. Действительно, если бы роль катализаторов сводилась к увеличению поляризации $\text{Si} - \text{H}$ связи, следовало бы ожидать получения только α -изомерных продуктов из $\text{Cl}_3\text{Si}^+ - \text{H}^-$ и $\text{CH}_2^+ = \text{CHCN}$. На самом деле образуются β -аддукты.

По-видимому, роль органических производных фосфора, мышьяка, висмута как катализаторов^{73, 74, 80}, сводится также к образованию с кремнийгидридами активных промежуточных соединений. Эти последние и являются как бы переносчиками силикохлороформа в реакции с акрилонитрилом. В химии цианэтилирования веществ, не содержащих кремния, подобный механизм реакции предполагался⁹⁷. Так, при цианэтилировании ароматических аминов (катализаторы — кислоты или соли меди и никеля) предполагается образование комплексов аминов с

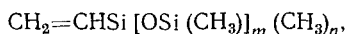
* При помощи ядерного магнитного резонанса автор экспериментально доказал, что при переходе от Cl_3SiH к $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ и к $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ электроотрицательность атома водорода, связанного с кремнием, растет (за счет уменьшения индуктивного эффекта $\text{Si} - \text{Cl}$ групп).

катализаторами, причем комплексообразователь вытесняется акрилонитрилом, после чего цикл повторяется.

То обстоятельство, что реакция проходит с промежуточным образованием комплексных соединений, а не путем образования кинетически независимых частиц, естественно накладывает свой отпечаток на весь процесс в целом. Поэтому при изучении механизма реакции вряд ли возможно использовать те критерии, которые служат доводами в пользу типично радикальных или ионных процессов.

Интересно отметить, что гидриды германия и олова, комплексообразующая способность которых выше, чем у кремнийорганических производных, присоединяются к акрилонитрилу в отсутствие всяких катализаторов⁹⁸⁻¹⁰⁰.

е. *Получение кремнийорганических соединений, содержащих циан-группу, реакциями сополимеризации.* Значительное число обстоятельных работ посвящено сополимеризации акрилонитрила с кремнийсодержащими олефинами¹⁰¹⁻¹⁰⁴. При помощи радикальных инициаторов — перекисей ацетила и бензоила — получены сополимеры акрилонитрила с силоксанами типа



где $m+n=3$, рассчитаны константы совместной полимеризации исходных соединений. Установлено, что увеличение концентрации кремнийолефина в мономерной смеси понижает скорость полимеризации и снижает молекулярный вес полимера. Изучено поведение кремнийолефинов типа $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ и $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (где R — алкенил, например $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$, циклоалкенил, а R' — низший алкил) в реакции сополимеризации с акрилонитрилом.

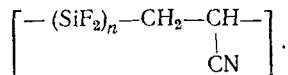
Принципиально интересен метод получения кремнийсодержащих нитрилов путем γ -облучения (Co^{60}) растворов акрилонитрила в полидиметилсилоксанах¹⁰⁵; в работе исследованы кинетические особенности этого случая γ -инициированной привитой полимеризации.

Перспективное направление в химии кремнийорганических соединений открывается работами с двухвалентным кремнием, получаемым, например по реакции (1)^{106, 107}:

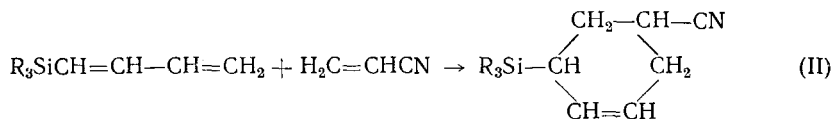


где X — галоид (1).

Есть указание в патенте¹⁰⁶ на то, что акрилонитрил реагирует при низких температурах с дифторсиленом, образуя полимеры со звеном, вероятно



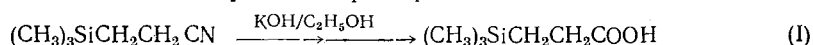
Кремнийсодержащие бутадиены легко реагируют с акрилонитрилом¹⁰⁸



ж. *Другие методы получения.* ω -Цианалкилтриалкилсиланы могут быть получены дегидратацией соответствующих ω -амидоалкилтриалкилсиланов при помощи, например, пятиоксида фосфора^{109, 110}. Джекс указывает в патенте¹¹¹ на возможность получения β -цианэтилтрихлорсилана из хлорполисиланов ($\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$; $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}_3$) и акрилонитрила.

2. Химические свойства

а. *Превращение циангруппы в другие функциональные группы.* Возможность омыления циангруппы в кремнийорганическом соединении была показана на следующем примере⁶:



Превращение проходило при кипячении в 40%-ном растворе KOH, с высоким выходом кислоты. Отщепления цианалкильного радикала не отмечалось.

В других работах^{42-44, 49, 65-67, 91, 154} было установлено, что индивидуальные нитрилы типа $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH})_n\text{CN}$ ($\text{R}=\text{H}$ или CH_3 ; $n \geq 2$) или



кремнийсодержащие динитрилы с ω -цианалкильными с p -цианарильными радикалами также омыляются без заметного расщепления Si—C связи. В случае индивидуальных α -нитрилов ($n=1$; $\text{R}=\text{H}$ или CH_3) при попытках омыления циангруппы наблюдалось отщепление цианалкильного радикала^{8, 10, 86}. В табл. 4 приведены данные, характеризующие прочность цианметильных радикалов⁸.

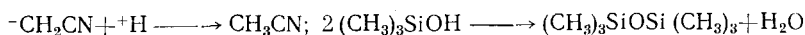
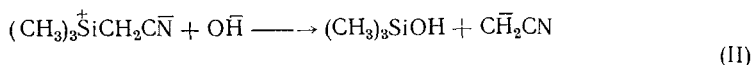
ТАБЛИЦА 4

Расщепление связи Si—C после 24-часового кипячения смеси (в %)

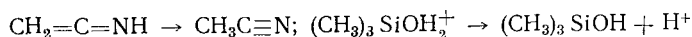
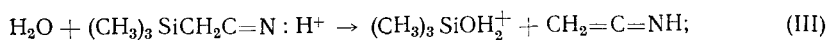
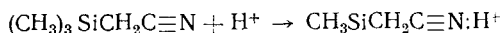
Нитрил	H ₂ O	5% HCl/H ₂ O	5% NaOH/H ₂ O
Цианметилтриметилсилан	100	100	100
Цианметилпентаметилдисилоксан	58	86	100
Цианметилгептаметилциклотетрасилоксан	0	38	100

Из табл. 4 видно, что с накоплением Si—O—Si связей в молекуле стабильность соединения несколько возрастает, однако остается низкой в кислых и особенно щелочных средах.

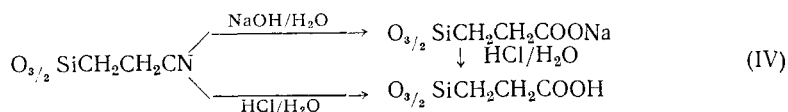
Такое различие в поведении α - и β -нитрилов объясняется индуктивными (—I) эффектом CN-группы, особенно сильно проявляющемся в случае α -нитрилов. Вследствие этого эффекта положительный заряд на атоме кремния увеличивается, и появляется возможность предпочтительной нуклеофильной атаки по атому кремния:



В кислой среде механизм расщепления представляется схемой (III):



β -Циангруппа омыляется и в том случае, когда она находится в полимерных соединениях — как трехмерных^{6, 80, 112}, так и линейных^{112, 113} силоксанах:



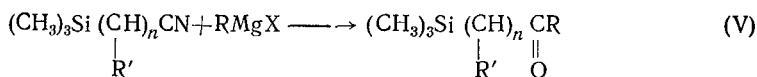
В случае линейного силиконового полимера $[-\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}-]_n$ в качестве катализатора омыления используют серную кислоту. По данным

патента¹¹⁴, можно получать продукты неполного омыления цианалкильных соединений кремния. В этом случае полимер $[-\text{OSi}(\text{CH}_2)_k \text{CHCN}-]_n$ обра-

батывают концентрированной серной кислотой, а затем льдом, и получают полимер $[-\text{OSi}(\text{CH}_2)_n \text{CHC}(\text{NH}_2)-]_n$ (в обоих случаях R и R' — низшие

алкилы; $k \geq 1$). Полимер с α -цианэтильными радикалами $[-\text{OSi}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}]_n$ при обработке концентрированными щелочными растворами полностью отщепляет α -цианэтильный радикал⁸⁶.

Под действием гриньярова реагента α -цианалкильные соединения кремния отщепляют цианосодержащий радикал^{10, 83, 86}, тогда как кремнийорганические соединения с β - (или далее удаленной) циангруппой реагируют обычным образом по схеме (V) 6, 9, 46, 87, 91



где R — CH_3 и фенил; R' — H и CH_3 ; $n \geq 2$.

В то время как реакция (V) проходит при комнатной температуре, для получения кетонов из нитрилов типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-$

$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($n \geq 1$) требуется нагревание при 100° ⁴⁷.

Восстановление циангруппы изучалось в ряде работ^{44, 88, 109, 115–118} $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ гладко восстанавливается в амин под действием LiAlH_4 ¹⁰⁹ или при гидрировании на металлических катализаторах¹¹⁷. Ди-(цианфенил)-диметилсилан гидрировался на Ni-скелетном при 130° в присутствии аммиака, однако, несмотря на жесткие условия реакции, соответствующий диамин получен с низким выходом³⁵. Динитрилы типа $[\text{CN}(\text{CH}_2)_n \text{SiR}_2]_2\text{O}$ при $n=2,3$ и $\text{R}=\text{CH}_3$ и C_2H_5 гладко восстанавливались в соответствующие диамины уже при $75–100^\circ$ в присутствии Co и Ni-скелетных катализаторов^{115, 116} с выходами диаминов, достигающими 92%.

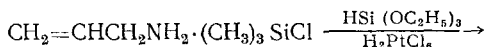
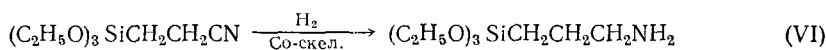
Петровым, Фрейдлиным и сотрудниками впервые была показана возможность гидрирования ω -цианалкилсиланов с алкоксильными группами у атома кремния¹¹⁵. Позднее это направление развивалось ими^{88, 116, 117}, американскими¹¹⁸ и японскими¹⁵⁵ исследователями.

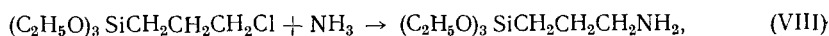
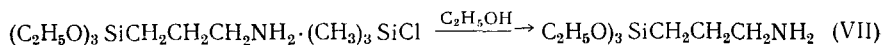
В настоящее время изучено гидрирование нитрилов типов $\text{NC}(\text{CH}_2)_k \text{SiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ и $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$, где $k \geq 2$, а R и R' — низшие алкильные радикалы. Соответствующие амины получают с выходами до 85%.

Наиболее селективно (в сторону образования первичных аминов) реакция гидрирования проходит с Co-скелетными катализаторами; платиновые катализаторы приводят к образованию значительных количеств вторичных и третичных аминов. Выход первичных аминов с Co-скелетными катализаторами повышается весьма незначительно, если проводить гидрирование в присутствии сухого аммиака⁸⁸.

Японские исследователи наилучших результатов добились, применяя скелетный Pt/Ni — катализатор¹⁵⁵.

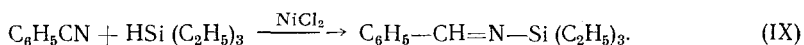
Для синтеза одного из аминов — γ -аминопропилтриэтоксисилана, в настоящее время выпускаемого промышленностью¹³² — известно три метода получения (VI)^{88, 116–118}, (VII)¹¹⁹, (VIII)^{120, 155}:



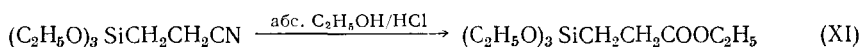


причем метод (VI) может успешно конкурировать с двумя другими.

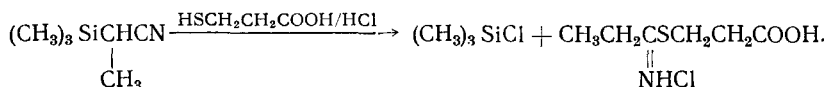
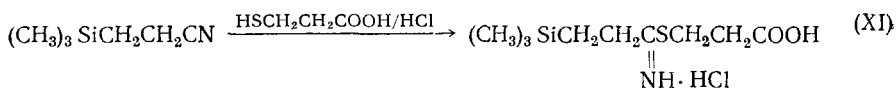
При взаимодействии акрилонитрила и метилдихлорсилана в присутствии катализаторов в стальных автоклавах отмечено образование нестойких продуктов, близких по составу к продуктам присоединения одного моля $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ к двум или трем молям силана⁸³. Образование этих аддуктов было объяснено взаимодействием силанов не только по $\text{C}=\text{C}$, но и по $\text{C}\equiv\text{N}$ — связям акрилонитрила. Позднее¹²¹ специальным исследованием было подтверждено, что циангруппа действительно реагирует с силанами в присутствии хлоридов металлов, например, по схеме (IX):



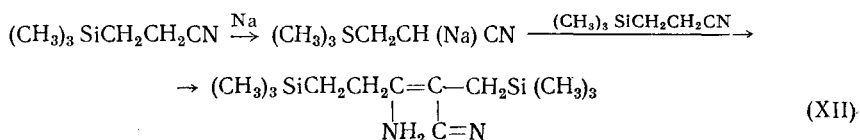
Найдены⁸⁰ условия превращения CN-группы в сложноэфирную:



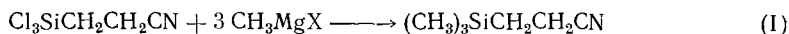
α - и β -изомеры цианэтилтриметилсилана с тиогликолевой кислотой взаимодействуют различным образом (XI)^{9, 10}:



Под действием натрия проходит димеризация цианалкилтриметилсиланов⁴⁷:



6. Превращения цианалкилсиланов с сохранением циангруппы. На примере реакции (I) было отмечено, что $\equiv\text{Si—X}$ связь более реакционноспособна, чем $\text{C}\equiv\text{N}$ связь в отношении реактива Гриньяра⁶:



Позднее этим путем из различных цианалкилгалогенсиланов получались самые разнообразные цианосодержащие кремний углеводороды силоксаны и цианалкилалкилгалогенсиланы^{9, 31 47, 72, 87, 91}. Интересно отметить, что действием реактива Гриньяра^{10, 86} и в α -нитрилах $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CHCN}$ и $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CHCN}$ — можно замещать $\equiv\text{Si—Cl}$ на $\equiv\text{Si—R}$ группы, не затрагивая циангруппу.

Как упоминалось выше, промышленно важные $\text{RCl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ не удалось получить с удовлетворительными выходами присоединением HSiRCl_2 к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Эти дифункциональные нитрилы были приготовлены действием реактива Гриньяра на $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Попытка получить $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ при помощи CH_3MgX при комнатной температуре не привела к успеху: в реакционной смеси образовывалась трудно разделяемая смесь продуктов $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{3-n}$ с $n=1 \div 3$, причем дифункциональное

соединение выделено с выходом 25%^{73, 74, 122}. Однако, если проводить эту реакцию в тетрагидрофуране при низких температурах, то она проходит более селективно (данные таблицы 5)¹²³.

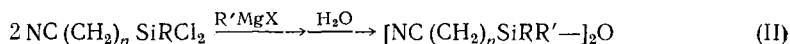
ТАБЛИЦА 5*

RMgX	Мол. % конверсии в NCCH ₂ CH ₂ SiRCl ₂ /NCCH ₂ CH ₂ SiR ₂ Cl		
	при -50°	при -30°	при +5°
CH ₃ MgCl	73/7	61,6/10,6	52,4/16,1
C ₂ H ₅ MgCl	69/9		

* Использовались молярные соотношения RMgX/Cl₃SiCH₂CH₂CN.

При использовании цианалкильных производных (из CH₃J и Zn/Cu) в реакции с Cl₃SiCH₂CH₂CN из продуктов реакции удалось выделить лишь (CH₃)₃SiCH₂CH₂CN несмотря на то, что реагенты брались в молярном соотношении¹¹³. Под действием (CH₃)₂Cd на Cl₃SiCH₂CH₂CN дифункциональное соединение образуется с выходом до 90%^{71, 122}. В рассматриваемой реакции выход NCCH₂CH₂SiCl₂(CH₃) может быть повышен, если алкилирование проводить действием CH₃MgX в присутствии третичных аминов^{124, 125}.

Поскольку выделение ω-цианалкилдиалкилмонохлорсиланов, получаемых при алкилировании ω-цианалкилтрихлорсиланов или ω-цианалкилалкилдихлорсиланов, затруднительно, предложенная методика получения из них α, ω-динитрилов минует стадию выделения хлоридов^{72, 156}:



где R и R' — низшие алкилы; n=2,3.

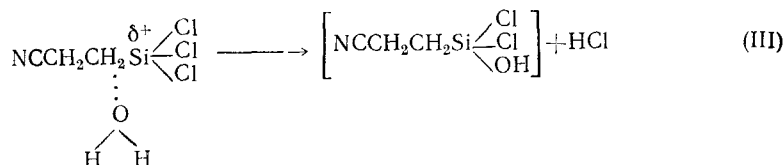
Реакцию гидролиза цианалкилсиланов с функциональными группами у атома кремния изучали в ряде работ^{6, 9, 10, 31-41, 80, 84, 112, 113}. Гидролиз β-цианэтилтрихлорсилана детально изучен Пайком с сотрудниками⁸⁰. В табл. 6 приведены сравнительные данные по гидролизу NCCH₂CH₂SiCl₃ и других кремнийхлоридов, показывающие исключительную реакционную способность NCCH₂CH₂SiCl₃.

ТАБЛИЦА 6

Относительная скорость гидролиза первого хлора у органохлорсиланов в диметилцеллозолье

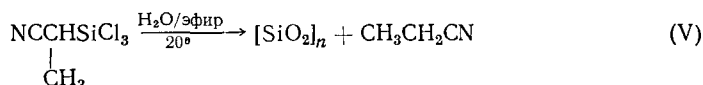
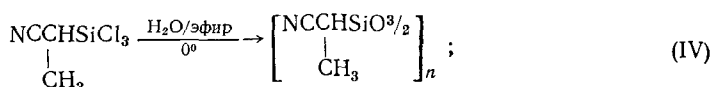
RSiCl	При -51°	При -20°	При 0°
C ₂ H ₅ SiCl ₃	1,0	1,0	1,0
CH ₃ SiCl ₃	2,2	0,59	0,3
C ₆ H ₅ SiCl ₃	4,1	2,0	1,4
NCCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	62,0	116,0	153,0

Легкость, с которой в NCCH₂CH₂SiCl₃ замещаются хлоры у кремния на OH-группы, является результатом индуктивного эффекта (—J) циан-группы, за счет которого у атома кремния наводится дополнительный положительный заряд и создаются благоприятные условия для нуклеофильной атаки этого атома:



В случае α-изомера индуктивный эффект еще выше, так что получение [NC—(CH₃)CHSiO_{3/2}]_n возможно только в мягких условиях.

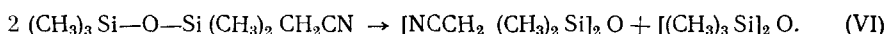
иначе происходит распад по Si—C связи (IV) ^{10, 80}:



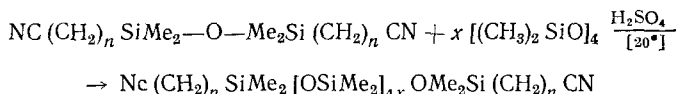
Линейный полисилоксан из $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCN}$ может быть получен также только в мягких условиях ⁸⁶. Полимер, приготовленный из β -дианэтилметилдихлорсилана ¹¹³, представляет собой густое масло, не растворимое в обычных органических растворителях, но растворимое в диметилформамиде; полисилоксан из $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ также лишь частично растворяется в бензоле ⁴¹.

Цианалкилсиланы с гидролизуемыми группами у атома кремния, в частности $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ могут быть согидролизированы с другими алкилсиланхлоридами, например с $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ¹¹². Конденсацией $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ с $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ был приготовлен каучукоподобный полимер ⁴¹. Даже в мягких условиях гидролиза из $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ не удалось получить силандиола, так как последний тотчас же поликонденсировался в маслообразный полимерный продукт ¹¹³.

Под действием 2 вес. % концентрированной H_2SO_4 и при 20° циансодержащие силоксаны претерпевают перестройку Si—O—Si связей⁸.



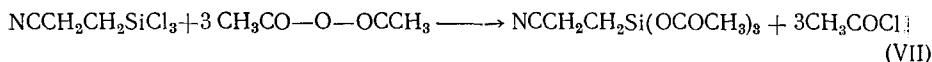
Однако уже с 4 вес. % H_2SO_4 при попытке получить линейный полисилоксан из гексаметилдисилоксана и цианметилгептаметилциклотетрасилоксана отщеплялся циансодержащий радикал от атома кремния. В подобной реакции:



где $n=2,3$; $x=1, 4$ проводимой под действием 2—6 вес. % H_2SO_4 , β - и γ -цианалкильные радикалы не отщепляются ¹⁵⁶.

Деметилировать $\text{NCCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ по Соммеру ¹²⁶ (с серной кислотой) не удалось, так как и в этом случае отщеплялся цианалкильный радикал и образовывался $(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_3$.

Все цианалкилсилангалогениды гладко алкоксилируются ^{9, 10, 31, 46, 47, 73, 74, 80, 88, 115, 117, 124} действием абсолютных спиртов, в том числе и аллилового спирта. Реакцию проводят в присутствии акцепторов выделяющегося HCl (пиридин, аммиак), так и в отсутствие их. В последнем случае выходы алкоксипроизводных несколько ниже, так как и циангруппа частично реагирует со спиртами (катализатором реакции служит выделяющийся HCl) ⁸⁰. Под действием уксусного ангидрида происходит реакция (VII), причем выходы целевого продукта более 90% ⁴⁶



Ацилоксилрование $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ можно проводить и действием солей органических кислот, но выходы в этом случае ниже.

3. Физические свойства

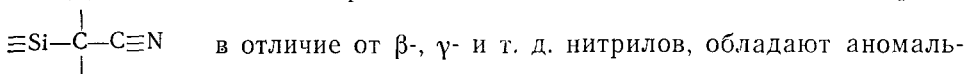
Кремнийорганические соединения с цианалкильными группами являются сильно полярными жидкостями^{8, 113}. В табл. 7 приведены количественные данные, позволяющие сравнить свойства цианметильных соединений с аналогичными веществами, не содержащими нитрильных групп.

ТАБЛИЦА 7

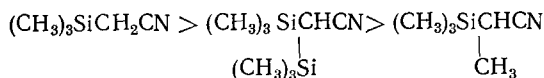
Соединения	Энергия активации вязкого течения, ккал/моль	Теплота испарения, ккал/моль	Энтальпия испарения, ккал/моль/°С
Цианметилтриметилсилан	—	10,8	24,9
Тетраметилсилан	3,1	5,8 ¹¹	19,4
Цианметилпентаметилдисилоксан	3,2	12,0	25,4
Гексаметилдисилоксан	2,2 ⁹	8,3 ⁹	22,2
Цианметилгептаметилциклотетрасилоксан	4,5	14,0	27,6
Октаметилциклотетрасилоксан	3,4 ¹⁰	10,0 ⁹	24,8

Диэлектрические константы и дипольные моменты цианметильных соединений, приведенных в табл. 7, также характеризуют их, как полярные вещества. Полисилоксан $\{—\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}—\}_n$ обладает аналогичными свойствами полярной жидкости¹¹³.

Как отмечалось в разделах 1 и 2 этой главы, α -нитрилы



ными химическими свойствами. Последние обусловлены, главным образом, индуктивным эффектом NC-группы, но в некоторых случаях, вероятно, и стерическим фактором или другими особенностями строения молекулы. В спектрах α -цианалкильных соединений также имеются характерные особенности. Так, в ряду соединений общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ (где $n=1, 2, 3$) в ИК-спектрах поглощения у первого члена ряда занижена частота, характерная для циангруппы, против таковой у β - и γ -нитрилов, примерно на $10 \div 15 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность ее значительно завышена по сравнению с β -нитрилом^{8, 18, 31, 47 *}. В то же время в ряду нитрилов:



частота циангруппы соответственно падает: 2240^{8, 18, 31}, 2218¹⁸, 2205⁸⁶.

Уместно заметить, что для нитрилов, не содержащих кремния, приводятся¹²⁷ следующие характеристические частоты для CN-группы: $2250 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ (несопряженные нитрилы) и $2255 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (сопряженные). В случае, когда циан-группа, находящаяся у β -углеродного атома, связана со вторичным атомом углерода, ее характеристическая частота также понижается. Например, в нитрилах типа

* Это обстоятельство позволяет успешно применять ИК-анализ для идентификации α - и β -изомерных кремнийсодержащих нитрилов.

Пайк⁸⁰ рекомендует проводить анализ смесей изомерных α - и β -цианэтилтрихлорсиланов также при помощи ИК-спектров, но основывается на различном значении поглощения $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $-\text{CH}_2$ -группы в области валентных колебаний.

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n(\text{NC})\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)$ ($n=1$ и 2) она равна 2240 см^{-1} , тогда как у $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ($n=2$ или 3) составляет 2249 см^{-1} ⁴⁷.

Изучена термоокислительная стабильность силиконовых полимеров ^{80, 122} (табл. 8).

Неустойчивость α -цианэтильного силоксана согласуется с приведенными выше данными. В то же время стабильность β -цианэтильного силоксана неожиданна, так как он является замещенным аналогом нестабильного этильного силоксана. Предполагается, что стабильность $[\text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}]_n$ обусловлена наличие межмолекулярных или внутримолекулярных связей в молекулах полимера за счет полярной цианогруппы.

Индивидуальные цианалкильные соединения кремния растворимы в обычных органических растворителях, тогда как полимерные соединения плохо растворимы в них, но растворяются в диметилформамиде.

4. Практическое использование цианалкильных соединений кремния

В ряде сообщений ^{122, 128–131} приведены сведения о том, что американская промышленность уже с 1958 г. приступила к выпуску нитрилсодержащего силоксанового каучука. Этот вид каучука благодаря своим ценным техническим свойствам особенно перспективен в областях авиационной, нефтяной, автомобильной и радио- и электропромышленности ^{128, 129}. Сведения, приведенные в указанных публикациях, касаются главным образом свойств каучуков.

ТАБЛИЦА 8
Сравнение термоокислительной стабильности силиконовых полимеров на воздухе при 250°

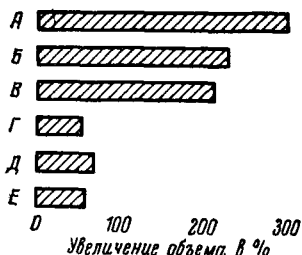
-силоксан	% от первоначального содержания углерода через 100 часов
Дифенил-	98,4
Метил-	96,7
β -Цианэтил-	88,3
Диметил-	81,5
α -Цианэтил-	12,6*
α -Цианэтил-	1,0
γ -Цианпропил-	94,4
β -Цианпропил-	75,6
Этил-	6,7

* После 25 часов.

Указанные материалы представляют собой диметилполисилоксановые каучуки, в которых часть метильных групп замещена на радикалы $(\text{CH}_2)_n\text{-CN}$, причем с ростом n влияние нитрильной группы на свойства каучука снижается ¹²⁸. Такие каучуки стойки к действию горючего, масел, растворителей и используются в интервале температур от -73 до $+260^\circ$ ^{122, 128}. По другим данным ^{122, 129}, цианосодержащими радикалами каучука являются β -цианэтильный и γ -цианпропилный.

В табл. 8 и на рисунке приведены данные, характеризующие замечательные свойства этих цианалкильных материалов. Уместно заметить, что хотя стойкость нитрилсилоксанового каучука к действию бен-

Набухание каучуков в авиационном бензине. А — натуральный каучук; Б — Б.С.К. В — силиконовый каучук общего назначения; Г — нитрильный каучук; Д — хлоропеновый каучук; Е — нитрильный силоксановый каучук



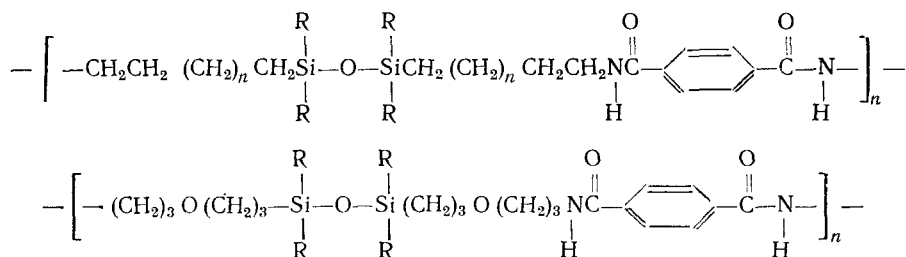
зина примерно равна стойкости нитрильного, преимущества нитрилсилоксанового каучука несомненны для работы при высоких температурах.

Основные свойства нитрилсилоксановых резин¹²⁹

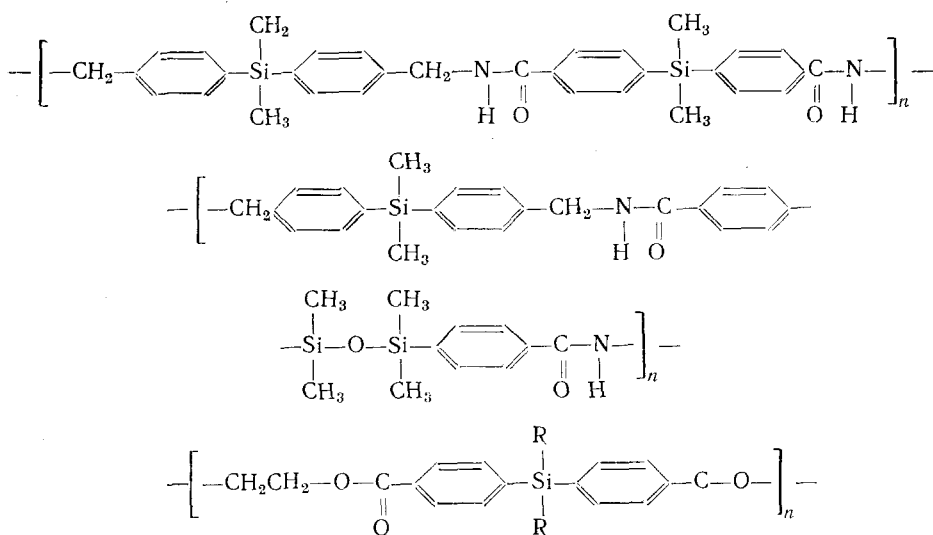
ТАБЛИЦА 9

Наименование показателей	NSR— —x8701	NSR— —x4803	NSR—x5602	
			а	в
Время вулканизации, часы	16	16	1	3
Температура вулканизации, °C	232	204	149	204
Твердость по Шору, А	70±5	80±5	55±5	60±5
Сопротивление разрыву, кг/см ²	45,5	59,5	77,0	70,0
Относительное удлинение, %	125	125	300	240
Сопротивление раздиру, кг/см	8,9	13,4	16,1	13,4
Остаточное сжатие, %	55	45	—	50
Температура жесткости, °C	—68	—73	—73	—73
Удельный вес	1,25	1,4	—	1,121
После старения в течение 70 час. при 232°				
Твердость по Шору, А	70±5	8025	—	65±5
Сопротивление разрыву, кг/см ²	42	49	—	56,0
Относительное удлинение	100	100	—	190

Диамины и дикислоты, полученные из α,ω-динитрилов, содержащих кремний, были использованы для приготовления кремнийсодержащих полиэфиров и полиамидов, в частности, с силоксановыми группировками в основной цепи полимера. Получены^{43, 44—115} например, полимеры следующих типов.

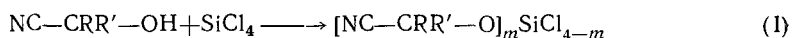


где $n = 0, 1$ R = или \neq R = CH₃, C₂H₅



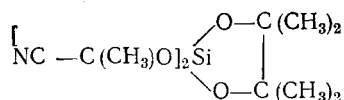
где R = CH₃ и C₆H₅.

Ган¹⁴¹ получил цианалкоксипроизводные кремния по реакции:

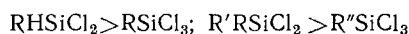


где $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, CH_3 ; циклогексил.

Последовательной обработкой четыреххлористого кремния пинаком и ацетонциангидрином им же был получен смешанный эфир:



Фриш и Вольф^{142, 143} синтезировали производные ацетондиангидрина и метилсиланхлоридов при помощи акцепторов хлористого водорода, выделяющегося при реакции. Для этой цели были использованы пиридин и третичные амины. Позднее реакция взаимодействия ацетонциангидрина с различными алкил-, арил-, алкенил- гидросиланхлоридами была обследована подробно¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Установлено¹⁴⁵, что размер, строение и количество органических радикалов, связанных с кремнием, существенно влияют на скорость замещения $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ группы на $\equiv\text{Si}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ группу; именно в ряду:



где R и R' =алкил; а R'' =арил, активность $\text{Si}-\text{Cl}$ связи снижается.

При взаимодействии SiCl_4 с эквимолекулярным количеством ацетонциангидрина легко получается $[\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4\text{Si}$ ¹⁴⁴. Интересно отметить, что структурный аналог этого соединения тетра-трет.-бутоксисилан долгое время вообще не удавалось получить из-за пространственных трудностей; позднее эта задача была решена лишь при замене (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃ SiCl и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ на более реакционноспособные (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃ SiBr и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ ¹⁴⁷.

Ацетонциангидрин оказался значительно более реакционноспособным, чем трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ и в реакции с $\equiv\text{Si}-\text{H}$ связью. В то время как реакция (II) при $\text{R}=\text{CH}_3$ проходит при продолжительном нагревании в автоклавах и с катализаторами (щелочи)¹⁴⁸, для $\text{R}=\text{CN}$ она проходила уже в мягких условиях этерификации $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ связи, без катализаторов¹⁴⁶



где $\text{R}=\text{CH}_3$; $-\text{CN}$.

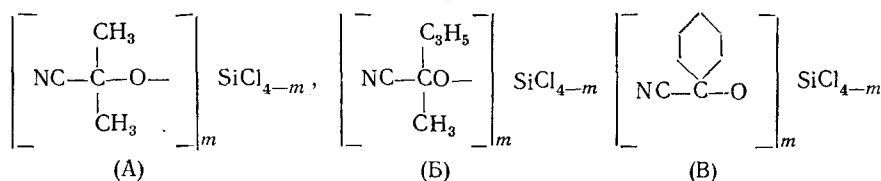
Продукты взаимодействия четыреххлористого кремния и циангидринов альдегидов и кетонов описаны также в патентах^{149, 150}.

Цианосодержащий эфир (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₂ $\text{Si}(\text{OCN}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ получен из ди-(трет.-бутоксид)-дихлорсилана и β -цианэтилового спирта, тогда как получить это соединение из ди-(трет.-бутоксид)-силандиола и акрилонитрила не удалось⁶⁴.

2. Свойства

Индивидуальные цианалкоксипроизводные кремния хорошо растворимы в инертных органических растворителях; значительно хуже или вовсе не растворяются в них полимерные соединения кремния, содержащие цианалкоксильные радикалы.

Ган¹⁴¹, получивший препараты рядов:



отметил легкую гидролизуемость этих соединений уже во влажном воздухе, однако в ряду (А) < (Б) < (В) гидролитическая стабильность

возрастает. Циангруппу в радикале $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{NC}-\text{C}-\text{O}- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right] \text{Si}\equiv$ не удалось омы-

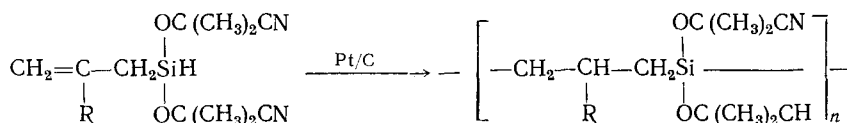
лить или восстановить¹⁴¹.

Цианалкокисильные соединения, в которых часть валентностей кремния занята алкильными или арильными радикалами, обладают значительной гидролитической устойчивостью^{142, 145}. В особенности устойчивы соединения, не содержащие Si—Cl связей — например, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}\}_3]$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}\}_2\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}\}$ и другие; эти последние устойчивы при продолжительном контакте с водой и лишь частично гидролизуются 5%-ными водными растворами HCl или NaOH. В мягких условиях гидролиза удалось получить силоксаны $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\text{SiR}_2\text{OR}_2\text{Si}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}\}]$ и диол $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2]$ из $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\text{SiR}_2\text{Cl}]$ и $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{SiCl}_2]$ соответственно^{142, 145}.

В присутствии пиридина из $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2]$, в бензоле при 0° гидролизом получен низкомолекулярный полисилоксан $\{\text{NC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}\}_n$ ¹⁴².

При согидролизе дихлоридов $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{O}\text{R}\text{SiCl}_2]$ с диметилдихлорсиланом наблюдалось частичное отщепление цианалкильных радикалов¹⁵¹.

Поляковой с сотрудниками^{55, 152} изучена полимеризация алкенил- и диалкенил- α -цианизопроксисилоанов с перекисными катализаторами^{31, 55}. Изучена также реакция^{55, 152}.



где R = CH₃; H.

В обоих случаях получаются твердые или маслообразные полимерные вещества, трудно растворимые в обычных органических растворителях, но растворимые в диметилформамиде.

Под действием спиртов и реагента Гриньяра на (α -цианизопроксисил)-алкилхлорсиланы реакция проходит как по $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$, так и по $\equiv\text{Si}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}\}$ группам^{145, 146}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rochow, Chem. Silicones, Изд. 2, J. Wiley and Sons, New York, 1951, стр. 115.
2. A. M. Saum, J. Polymer Sci., **42**, 57 (1960).
3. Е. Н. Зильберман, Усп. химии, **24**, 709 (1960).
4. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, 1952, кн. 2, стр. 50.

5. V. Migrdichian, The chemistry of organic cyanogen compounds, J. Wiley and Sons, New Work, 1947.
6. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, В. М. Вдовин, **100**, 711 (1955).
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, ДАН, **100**, 80 (1955).
8. M. Prober, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3224 (1955).
9. S. Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 322 (1956).
10. S. Nozakura, S. Konotsune, Там же, **29**, 326 (1956).
11. К. А. Андрианов, Труды конференции «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», Ленинград, 1958, вып. 2, стр. 13, 19.
12. N. J. Emeleus, A. G. Maddock, B. Reid, J. Chem. Soc., **1941**, 353.
13. N. J. Emeleus, M. Onyszchuk, W. Kuchen, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **283**, 74 (1956).
14. E. Charles, W. O. Freitag, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4493 (1959).
15. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1949**, 2747.
16. C. Eaborn, Там же, **1950**, 3077.
17. J. Mc Bride мл., H. C. Beachell, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5247 (1952).
18. M. Prober, Там же, **78**, 2274 (1956).
19. T. A. Bither, W. H. Knoth и др., Там же, **80**, 4151 (1958).
20. D. Seyferth, N. Kahlen, J. Org. Chem., **1960**, 809.
21. N. R. Linton, E. R. Nixon, Spect. Acta, **10**, 299 (1958).
22. N. R. Linton, E. R. Nixon, J. Chem. Phys., **28**, 990 (1958).
23. J. McBride, J. Org. Chem., **24**, 2029 (1959).
24. J. Goubeau, J. Reyhing, Ztschr. anorg. chem., **294**, 92 (1958).
25. H. C. Beachell, J. Chem. Phys., **1958**, 992.
26. H. H. Anderson, H. Fischer, J. Org. chem., **19**, 1296 (1954).
27. H. H. Anderson, J. A. Vast, Там же, **18**, 1300 (1954).
28. H. H. Anderson, Там же, **19**, 1766 (1954).
29. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5439, 5800 (1951), **78**, 1692 (1956).
30. D. Seyferth, N. Kahlen, Там же, **82**, 1080 (1960).
31. В. М. Вдовин, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, Москва, 1958. Автореферат, Москва, 1957.
32. E. Charles и др., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5106 (1959).
33. Chem. Ing. News, Nov., **14**, 47 (1960).
34. R. Minne, E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5625, 5628 (1960).
35. R. H. Kriebble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2291 (1946).
36. C. R. Hauser, G. R. Harles, Там же, **74**, 5091 (1952).
37. G. D. Cooper, M. Prober, Там же, **76**, 3943 (1954).
38. Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Труды конференции «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», Ленинград, 1958, вып. 1, 115.
39. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1199.
40. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, Там же, **1960**, 143.
41. А. Л. Клебанский, Л. И. Пономарев, см.³⁸, стр. 123.
42. D. W. Lewis, C. C. Gainer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2931 (1952).
43. S. B. Speck, Ам. пат. 2754284 (1956); РЖХим., **1958**, 27081.
44. S. B. Speck, J. Org. Chem., **18**, 1689 (1953).
45. R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1956**, 2779.
46. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, ЖОХ, **29**, 2910 (1959).
47. В. М. Вдовин, Р. Султанов, Л. Д. Лубуш, А. Д. Петров, ДАН, **138**, 831 (1961).
48. А. Н. Несмеянов, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1959, т. III, стр. 549, 678, 684.
49. L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2010 (1956).
50. P. L. de Benneville, Ам. пат. 2775605 (1956); С. А., **51**, 7401g (1957).
51. M. J. Hurwitz, P. L. de Benneville, R. A. Yoncoskie, Abstracts of Papers, 131-st, National Meeting, Am. Chem. Soc., **1957**, 52—160.
52. P. L. de Benneville et al., J. Org. Chem., **24**, 873 (1959).
53. Q. P. Cole, Ам. пат. 2776306 (1957); РЖХим., **1958**, 78612.
54. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, Труды и-та химии АН АзССР, **18**, 126 (1960).
55. А. Д. Петров, см.³⁸, стр. 5.
56. С. А. Голубцов, Там же, стр. 61.
57. L. H. Sommer, Ам. пат. 2687424 (1954); С. А., **49**, 11685 (1955).
58. В. Г. Глуховцев, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, Москва, 1956.
59. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 464.
60. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Н. А. Погонкина, Там же, **1955**, 768.
61. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Там же, **1956**, 707.
62. Н. А. Погонкина, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Менделеева, Москва, 1960.
63. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, Усп. химии, **24**, 292 (1957).
64. P. D. George et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6308 (1953).

65. L. H. Sommer et al., Там же, **76**, 1619 (1954).
66. L. Ebersson, Acta Chem. Scand., **8**, 1183 (1954).
67. L. H. Sommer, Ам. пат. 2687418 (1954); РЖХим., **1956**, 37174.
68. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. М. Вдовин, С. И. Садых-Заде, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 256.
69. L. Goodman et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4493 (1956).
70. L. Goodman et al., Там же, **79**, 3073 (1957).
71. T. Prober, C. D. Cooper, Франц. пат. 1116726 (1956); РЖХим., **1958**, 47712.
72. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Р. Султанов, ДАН, **128**, 1204 (1959).
73. J. Saam, J. L. Speir, J. Org. Chem., **24**, 427 (1959).
74. J. Saam, Ам. пат. 2860153 (1958); РЖХим., **1960**, 58109.
75. В. А. Пономаренко, Г. В. Олабошьян, А. Д. Петров, ДАН, **131**, 321 (1960).
76. Г. В. Олабошьян, Кандидатская диссертация, Ин-т нефтехимического синтеза, АН СССР, Москва, 1960.
77. V. B. Jex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2908699 (1959); С. А., **54**, 2169 (1960).
78. V. B. Jex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2908701 (1959); РЖХим., **1961**.
79. R. A. Pike, Доклад на 134 собрании американского химического общества, Chicago, Ill, Sept, 10, 1958.
80. R. A. Pike, J. E. McMahon, V. B. Jex et al., J. Org. Chem., **24**, 1939 (1959).
81. V. B. Jex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2907784 (1959); С. А., **54**, 4388 (1960).
82. V. B. Lex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2911426 (1959); С. А., **54**, 4389 (1960); V. B. Lex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2906765 (1959); РЖХим., **1961**, 2Л47.
83. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1941.
84. J. L. Speir et al., J. Am. Chem. Soc., **79**, 977 (1957).
85. J. L. Speir et al., Там же, **78**, 2278 (1956).
86. Р. Х. Фрейдлини, Цао И., Е. Ц. Чуковская, ДАН, **132**, 149 (1960).
87. L. H. Sommer, F. P. McKay, O. W. Steward и др., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2764 (1957).
88. В. М. Вдовин, Р. Султанов, Т. А. Сладкова, Л. Х. Фрейдлин, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2007.
89. J. L. Speir, Ам. пат. 2872435 (3.02.1959); РЖХим., **1960**, 55138.
90. Е. Захаров, А. Д. Петров, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, ЖПХ, **35**, 385 (1962).
91. S. Nozaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 784 (1956).
92. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, ДАН, **129**, 584 (1959).
93. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Е. С. Лагучева, Авт. свид. № 132194; Бюлл. изобретений, **1960**, № 19.
94. А. М. El-Abbady, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1737 (1958).
95. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Москва, Изд. АН СССР, 1961.
96. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, И. А. Задорожный, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1610.
97. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, 1952, **2**, стр. 52.
98. J. L. Kerk, I. J. A. Luijten, J. J. Noltes, Chem. and Ind., **17**, 352 (1956); РЖХим., **1957**, 4472.
99. J. L. Kerk, G. J. Noltes, Tin and Uses, **37**, 10 (1956); РЖХим., **1957**, 37694.
100. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. А. Джурииская, ДАН, **128**, 302 (1959).
101. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., **22**, 55 (1956); РЖХим., **1957**, 57738.
102. B. R. Thompson, J. Polymer Sci., **19**, 373 (1956).
103. D. L. Bailey, R. M. Pike, Ам. пат. 2851472 (1958); РЖХим., **1959**, 73273.
104. C. E. Scott, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2670 (1959).
105. F. L. Dalton, R. Roberts, J. Polymer, **1**, 104 (1960); РЖХим., **1960**, 76033.
106. D. C. Pease, Ам. пат. 2840688 (1958); С. А., **52**, 19245 (1958).
107. M. Shmeiser, M. Schwarzmann, Naturforsch., **11b**, 278 (1956).
108. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, ЖОХ, **28**, 1542 (1958).
109. L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5130 (1951).
110. Франц. пат. 1033132 (1953); РЖХим., **1955**, 41313.
111. V. B. Lex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2837551 (1958); С. А., **52**, 171083 (1958).
112. В. А. Bluesein, Ам. пат. 2900363 (1959); С. А., **54**, 14777 (1960).
113. G. D. Cooper, M. Prober, J. Org. Chem., **1960**, 240.
114. L. H. Sommer, Ам. пат. 2855381 (1958); РЖХим., **1960**, 55006.
115. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин и др., ДАН, **129**, 1064 (1959).
116. В. М. Вдовин, А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Авт. свид. СССР 133883 (13.02.1960); Бюлл. изобретений СССР 1960, № 23.
117. Л. Х. Фрейдлин, А. Д. Петров, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1878.
118. V. B. Lex, D. L. Bailey, Ам. пат. 2930809 (1960); С. А., **54**, 19484 (1960).
119. I. S. Saam, I. L. Speier, J. Org. Chem., **24**, 119 (1959).
120. V. B. Lex, D. L. Bailey, Ам. пат. 2832754 (1958); РЖХим., **1960**, 81985.
121. R. Calas, E. Frainnet, A. Bazonin, С. г., **252**, 420 (1961).

122. T. C. Williams, R. A. Pike, F. Fekete, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, № 8, 939 (1959).
123. В. Кanner, E. I. Пере, *J. Org. Chem.*, **1960**, 1834.
124. М. Prober, Ам. пат. 2913472 (1959); РЖХим., 1Л98 [1962].
125. G. D. Cooper, M. Prober, Сообщение на 136 национальном собрании американского химического общества. Atlantic City, NJ, September (1959).
126. I. R. Gold, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2874 (1948).
127. R. E. Kitson, N. E. Griffith, *Anal. chem.*, **24**, 334 (1952).
128. *Rubb World*, **138**, 588, 904 (1958); *Chem. Ind. News*, **36**, № 38, 26 (1958); *Хим. наука промышл.*, **4**, 396 (1959).
129. R. M. Savage, *Rubber Age*, **84**, № 6, 975 (1959); *Химия и технология полимеров*, ИЛ, 1959, № 10, 59.
130. E. Red, *Plast World*, **16**, № 11, 8 (1958); РЖХим., **1959**, 48003.
131. G. M. Konkle, *Rubber Age*, **84**, 977; *Химия и технология полимеров*, ИЛ, 1959, № 10, 63.
132. Erdol und Kohle, **12**, 908 (1957).
133. N. L. Baker, *Missiles and Rockets*, **3**, 118 (1958); РЖХим., **1959**, 44190.
134. R. A. Pike, Ам. пат. 2907782 (1959); *C. A.*, **54**, 5601 (1960).
135. B. L. Bailey, Ам. пат. 2947771 (1960); *C. A.*, **54**, 26968 (1960).
136. R. M. Pike, Ам. пат. 2942019 (1960); *C. A.*, **54**, 24398 (1960).
137. V. B. Jex, D. L. Bailey, Ам. пат. 2943103 (1960); *C. A.*, **54**, 24399 (1960).
138. E. L. Morehouse, Ам. пат. 2928858, 2929829 (1960); *C. A.*, **54**, 24399 (1960).
139. I. R. Caldwell, Ам. пат. 2865880 (1958); РЖХим., **1960**, 83311.
140. В. А. Швецов, А. П. Писаренко, А. С. Новиков, *Каучук и резина*, **1959**, № 12, 4.
141. W. Hahn, *Makromolek. Chem.*, **11**, 64 (1953).
142. K. C. Frish, M. Wolf, *J. Org. Chem.*, **1953**, 657.
143. K. C. Frish, M. Wolf, Ам. пат. 2657226; [1953]; *C. A.*, **48**, 13712 (1954).
144. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. М. Вдовин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 1123.
145. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Там же, **1958**, 1367.
146. В. М. Вдовин, А. Д. Петров, *ЖОХ*, **28**, 2842 (1958).
147. H. Breederveld, H. I. Waterman, *Research*, **6**, 485 (1953); РЖХим., **1954**, 23445. *Rec. trav. chem.*, **73**, 871 (1954); РЖХим., **1955**, 26247.
148. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **24**, 1178 (1954).
149. Франц. пат. 1107845 (1956); РЖХим., **1957**, 24402.
150. H. Staudinger, W. Hahn, Пат. ФРГ 965229 (1957); РЖХим., **1958**, 54882.
151. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, *ЖПХ*, **32**, 2366 (1959).
152. А. М. Полякова, В. В. Коршак, В. М. Вдовин, Е. С. Тамбовцева, *ДАН*, **141**, 641 (1961).
153. B. A. Bluestein, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1000 (1961).
154. I. E. Malvaney, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 541 (1961).
155. K. Shiina et al., *J. Chem. Soc. Japan Industr. chem. Sec.*, **63**, 168 (1960); РЖХим., 8Ж220 (1961).
156. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, Р. Султанов, *ДАН*, **143**, 606 (1962).
157. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).

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