

546.28

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

К. А. Андрианов, И. Хайдук и Л. М. Хананашвили

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	539
I. Гомоциклические соединения кремния	540
II. Гетероциклические соединения кремния	542
1. Циклосилоксаны	543
2. Циклосилазаны	563
3. Дисилатетразины	566
4. Циклосилтианы	567
5. Циклосилселаны	569
III. Смешанные циклы кремния с другими элементами	570
IV. Полициклические соединения кремния	573

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии высокомолекулярных элементоорганических соединений связано с рядом ценных технических свойств, обеспечивших им широкое применение в различных отраслях техники и быта. Особый интерес представляют полимеры с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими группами, которые по своей структуре занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями. Вопросы синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул еще мало изучены, и обычные методы синтеза органических полимеров трудно, а в большинстве случаев и невозможно перенести или использовать для получения полимеров с неорганическими цепями молекул.

Широко распространенные реакции полимеризации непредельных органических соединений неприменимы для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул из-за отсутствия реакционноспособных непредельных элементоорганических мономеров. Во всяком случае, все попытки заподимеризовать мономерные соединения, содержащие связь $P=O$, пока не привели к положительным результатам.

Реакции поликонденсации, широко используемые при синтезе органических полимеров, для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул имеют ограниченное применение, так как они в большинстве случаев сопровождаются побочными реакциями, приводящими к образованию низкомолекулярных циклических соединений.

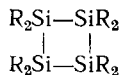
В химии элементоорганических полимеров с неорганическими цепями молекул большое значение имеют реакции образования неорганических циклов и их превращение в высокомолекулярные соединения^{1,2}. На примере полиорганосилоксанов было показано, что реакцией раскрытия и полимеризации октаметилциклотетрасилоксана были получены линейные полимеры с молекулярным весом порядка 10^6 .

В связи с этим, изучение реакций образования неорганических циклов, содержащих кремний, и их превращение в высокомолекулярные соединения представляют исключительный теоретический и практический интерес. В литературе отсутствуют обобщения, посвященные синтезу и реакциям превращения неорганических циклических соединений, содержащих кремний.

В настоящем обзоре рассматриваются работы, посвященные различным вопросам химии неорганических циклов кремния, включая важнейшие работы за первую половину 1962 года. Для удобства изложения большого экспериментального материала все неорганические циклы, содержащие кремний, были разбиты на следующие классы^{3, 4, 5}: 1) гомоциклические соединения кремния — $[R_2Si]_n$; 2) гетероциклические соединения кремния с регулярным чередованием — $[R_2SiX]_n$, где $X=O, N, S, Se$; 3) гетероциклические соединения смешанного типа — $[R_2SiO]_n$ -Э-Y, где Э=Al, B, Ti, P, As, Sb, а Y=O, N; 4) полициклические соединения кремния.

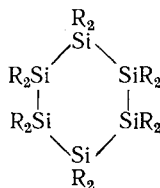
1. ГОМОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Гомоциклические соединения содержат циклы, образованные только из атомов кремния. В литературе описаны производные следующих гомоциклов:



(I)

Циклотетрасиланы



(II)

Циклогексасиланы

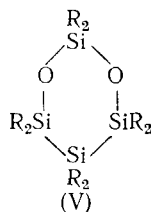
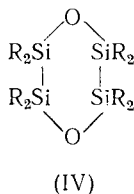
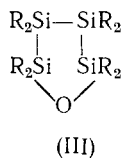
Циклотетрасиланы. Описаны только арилзамещенные циклотетрасиланы $[R_2Si]_4$, где $R=C_6H_5$ ⁶⁻¹⁵ и $CH_3C_6H_4$ ¹⁰. Такие соединения получают при взаимодействии диарилдихлорсиланов с металлическим натрием:



Так, например, были охарактеризованы два соединения⁶⁻¹³, которые имели состав $[(C_6H_5)_2Si]_4$. Однако из них, так называемый продукт А, представляет собой химически ненасыщенное реакционноспособное соединение, и поэтому ему первоначально было приписано линейное строение с двумя «трехвалентными» атомами кремния. Второе соединение — В было менее реакционноспособным; Киппинг приписал ему циклическое строение I ($R=C_6H_5$). Однако недавние исследования показали, что продукт А является циклическим тетрамером I ($R=C_6H_5$)^{14, 15}, а так называемый продукт В, которому неправильно было приписано строение I, в действительности является гексамером строения II ($R=C_6H_5$)¹⁵⁻¹⁷.

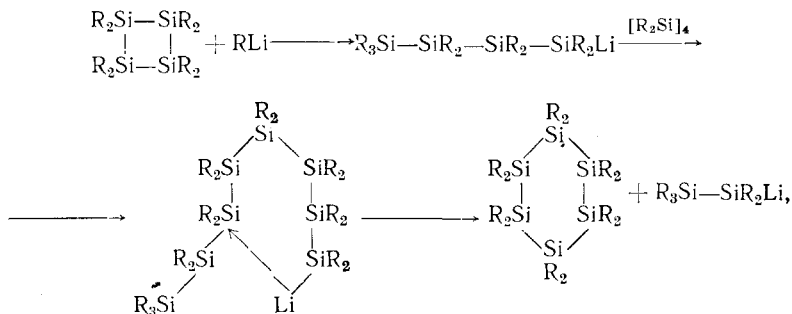
Изучение химических свойств октафенилциклотетрасилана показало, что взаимодействие его с иодом⁶, дихлорэтаном⁶ и хлорной ртутью¹⁸ сопровождается раскрытием цикла и образованием диод- и, соответственно, дихлорпроизводных октафенилтетрасиланов. Гидролиз полученных соединений $Cl[(C_6H_5)_2Si]_4Cl$ и $J[(C_6H_5)_2Si]_4J$ приводит к образо-

ванию соединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_4\text{O}$, которому приписывают циклическое строение III ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)^{6, 19}. При окислении октафенилциклотетрасилана или соединения III азотной кислотой или влажным иодом^{6, 19} образуется соединение состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_4\text{O}_2$. Это же соединение образуется и при дегидратации тетрафенилдисиландиола $\text{HO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{OH}$ ¹⁹, что доказывает строение IV ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$). При окислении октафенилциклотетрасилана нитробензолом образуется изомерный продукт $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_4\text{O}_2$ строения V ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)^{6, 19}.



Металлический литий в тетрагидрофуране раскрывает четырехчленный цикл с образованием $\text{Li}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_4\text{Li}$, в котором литий может быть заменен на метильные группы, что послужило косвенным доказательством строения исходного циклического вещества^{14, 15}.

Металлоорганические соединения также реагируют с соединением $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_4$. Например, в результате реакции с фениллитием образуется ряд продуктов, из смеси которых был выделен додекафенилциклогексасилан, высший член ряда циклосиланов²⁰:



где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$.

При взаимодействии октафенилциклотетрасилана с трифенилсилиллитием наряду с другими продуктами также образуется $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_6$ ²⁰.

Октафенилциклотетрасилан при нагревании подвергается термическому разложению с образованием очень сложной смеси продуктов, содержащих группы $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-$ ²¹.

На схеме 1 (см. стр. 542) приведен обзор важнейших реакций октафенилтетрасилана.

Циклогексасиланы. В литературе описаны додекаметил-²² и додекафенилциклогексасиланы^{16, 17}.

Додекаметилциклогексасилан (II, $\text{R}=\text{CH}_3$) был выделен из продуктов реакции диметилдихлорсилана с металлическим натрием²² и запатентован в качестве добавки для улучшения свойств бутилкаучука²³ (по-видимому, играет роль ингибитора окисления).

Додекафенилциклогексасилан (II, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) впервые был получен Киппингом, который ошибочно приписал ему строение тетрамера $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_4$ ^{6, 8}. Гильман и сотрудники^{16, 17}, получившие это соединение из дифенилдихлорсилана и металлического натрия, доказали, что так

называемый продукт В, полученный Киппингом, является не тетрамером, а циклическим гексамером.

Некоторые наблюдения позволяют утверждать, что циклогексасиланы более устойчивы, чем циклотетрасилан, поскольку их цикл менее напряжен. Так, в отличие от тетрамера, циклический гексамер не реагирует с фениллитием в тех же условиях²⁰ и не окисляется нитробензолом. Тем не менее, металлический литий в тетрагидрофуране раскрывает шестичленный цикл с образованием $\text{Li}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_6\text{Li}$, а бром — с образованием $\text{Br}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_6\text{Br}$ ¹⁷.

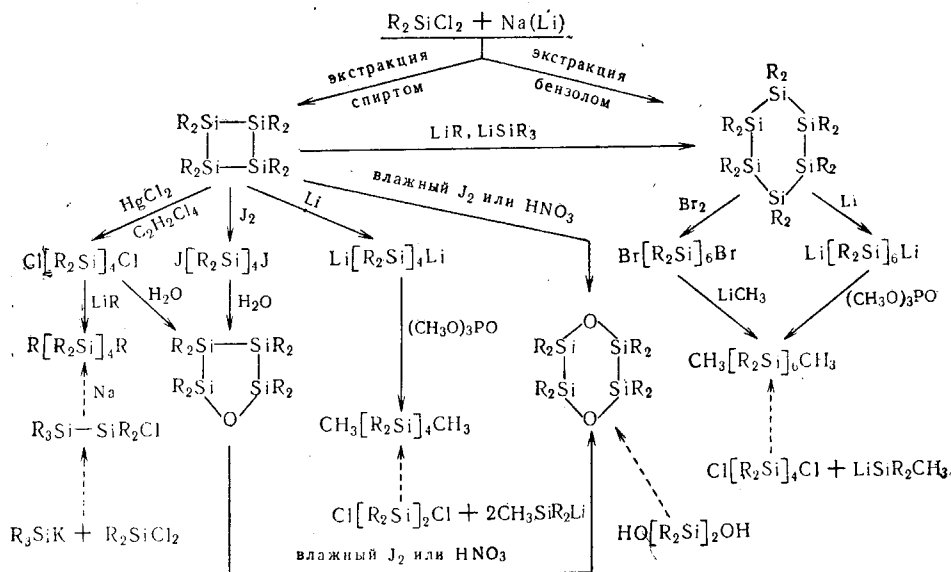


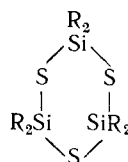
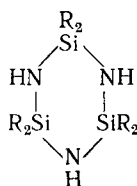
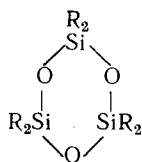
Схема 1. Превращения органоциклосиланов ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

На схеме 1 приведен обзор реакций и взаимных превращений циклосиланов и их производных. Синтез некоторых продуктов превращения циклосиланов другими способами служит доказательством их строения.

Было сообщено²⁴ о получении Si_6H_6 и его производных, для которых предлагается циклическое строение ненасыщенного типа. Такое строение, включающее сопряженные двойные связи $-\text{Si}=\text{Si}-$ в цикле, требует дополнительных доказательств, так как на основе существующих данных оно является маловероятным.

II. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Гетероциклические соединения кремния образуются замещением части атомов кремния в гомоциклах другим гетероатомом (см. формулы III—V) или чередованием атомов кремния с атомами таких элементов, как кислород, азот, сера, селен:



Последние три типа циклов образованы из одинаковых повторяющихся в цикле звеньев SiO , SiN , SiS . Эта группа циклов играет главную роль в химии неорганических циклов кремния.

В циклах с одинаковыми повторяющимися группами, при замене части атомов кремния на другие элементы (например фосфор, бор и другие), образуются смешанные циклы. Такие же циклы получаются при замене части кислорода на азот.

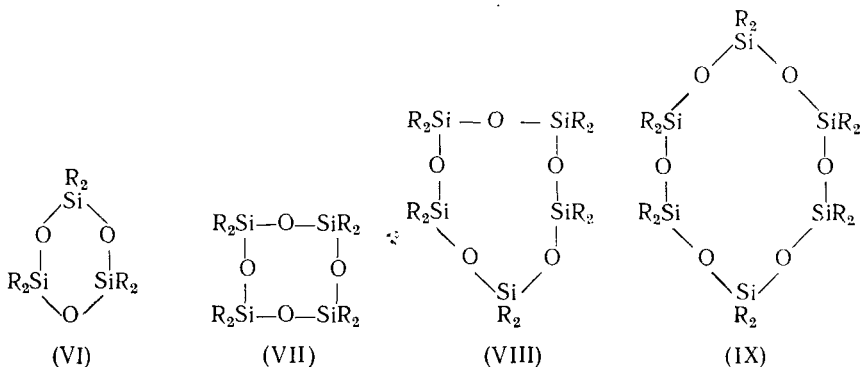
Следовательно, в настоящее время известно три типа неорганических гетероциклов кремния: а) гетероциклы, содержащие связь —Si—Si— и гетероатомы; б) гетероциклы с регулярным чередованием атомов кремния с атомами других элементов (кислород, азот, сера, селен), содержащие одинаковые структурные единицы; в) смешанные гетероциклы, содержащие разнородные структурные единицы.

Гетероциклические соединения типа а мало изучены, и известные данные о них были приведены в предыдущем разделе в связи с химическими превращениями органоциклоксиланов. В настоящее время известны такие мономеры как $\text{Cl}[\text{R}_2\text{Si}]_2\text{Cl}$ и $\text{Cl}[\text{R}_2\text{Si}]_4\text{Cl}$, из которых, по-видимому, принципиально можно получить азот- и серусодержащие аналоги описанных кислородных гетероциклов реакциями аммонолиза и тиогидролиза.

Кремний является элементом с низкой электроотрицательностью, вследствие чего связь —Si—Si— чувствительна к окислению, и циклы, содержащие такие связи, относительно малоустойчивы. Поэтому чередование атомов кремния с атомами более электроотрицательных элементов в цикле имеет очень большое значение, так как именно циклы, содержащие наряду с кремнием кислород, азот, серу, будут более устойчивыми благодаря компенсации тенденции кремния к окислению с тенденцией электроотрицательных элементов к восстановлению^{5, 25}. Надо также иметь в виду, что такие электроотрицательные элементы, как кислород и азот, являются донорами электронов и их неподеленные пары электронов могут делокализоваться в цикле с использованием свободных d -орбит кремния, что также увеличивает устойчивость цикла и приводит к частично ароматичному характеру (см.⁵, гл. XXI, XXII).

1. Циклосилоксаны

Структурная единица SiO лежит в основе большого числа неорганических и кремнийорганических циклических соединений, известных под названием «циклоксиланов». Описаны в литературе циклоксиланы общей формулы $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, содержащие от 3 до 12 групп SiO в цикле:

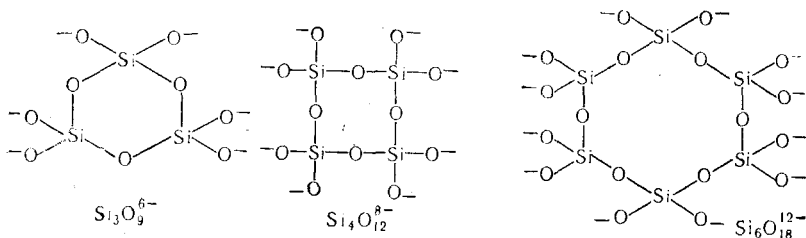


Такие циклы могут быть обрамлены неорганическими группами ($R=Cl, Br, OH$ или $--O^{(-)}$), органическими радикалами ($R=$ алкил, арил) или функциональными группами ($R=$ алкокси-, ароксид-, алкиламино-, ариламино-группы и т. д.) в виде заместителей, занимающих оставшиеся после образования цикла свободные валентности кремния. Изучены главным образом шести- и восьмичленные циклы.

Неорганические производные

В настоящее время известно несколько силикатов, в которых рентгенографическим методом было определено циклическое строение их силикатного аниона. Обычно такие минералы называются циклосиликатами²⁶. Шестичленный цикл $Si_3O_9^{6-}$ содержится в бенитонте²⁷ $BaTi[Si_3O_9]$, вадците²⁸ $K_2Zr[Si_3O_9]$, катапелите²⁹ $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot H_2O$, евдиалите³⁰ $(Na, Ca, Fe)_6Zr[(OH, Cl)(Si_3O_9)_2]$, метасиликате марганца³¹ $\alpha-MnSiO_3$ и других²⁵. Восьмичленный цикл Si_4O_{12} , в виде аниона $Si_4O_{12}^{8-}$, содержится в нептуните³² $Na_2(Fe, Mn)Ti[Si_4O_{12}]$, каиносите³³ $Ca_2(Ce, Y)_2[(CO_3)(Si_4O_{12})]$, аксините³³ $Ca_2(Fe, Mn)Al_2[(OH)(BO_3)Si_4O_{12}]$ и др. Двенадцатичленный цикл Si_6O_{18} , в виде аниона $Si_6O_{18}^{12-}$, содержится в берилле^{34, 35} $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, диоптазе³⁵⁻³⁸ $Ca_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$, ловозерите³⁹ $Na_2Zr[Si_6O_{12}(OH)_6]$ и в ряде силикатов группы турмалина²⁶.

Упомянутые циклические анионы имеют следующее строение:



Кислоты, соответствующие этим анионам, не были получены в индивидуальном состоянии, так как из-за большой тенденции связей $Si-OH$ к конденсации поликремневые кислоты всегда образуются в виде высокомолекулярных соединений. Тем не менее, образование тетраметакремневой кислоты $Si_4O_4(OH)_8$ (VII, $R=OH$) было обнаружено при гидролизе сульфата кремния⁴⁰.

Оксигалогениды кремния $[X_2SiO]_n$ (где $(X=Cl, Br; n=3,4)$ также являются циклическими соединениями. Оксихлорид кремния $Cl_8Si_4O_4$ (или октахлорциклотетrasilоксан) был получен окислением четыреххлористого кремния в парообразном состоянии⁴¹⁻⁴⁵ при высокой температуре. В последнее время⁴⁶ доказано, что среди продуктов этой реакции находятся также тример $Cl_6Si_3O_3$ (строение VI, $R=Cl$) и пентамер $Cl_{10}Si_5O_5$ (VIII, $R=Cl$). При окислении тетрабромид кремния при $670-695^\circ$ образуется оксидбромид кремния $Br_8Si_4O_4$ (или октабромциклотетrasilоксан)⁴⁷ наряду с линейными бромсилоксанами общего состава $Br_{2n+2}Si_nO_{n+1}$.

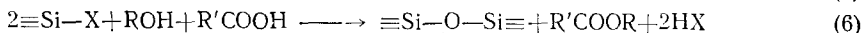
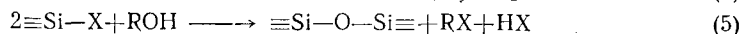
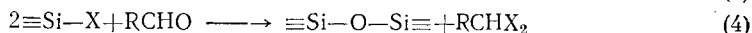
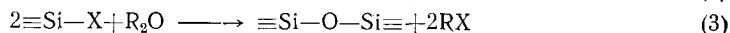
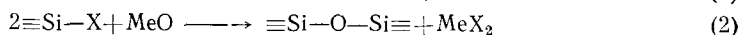
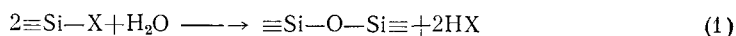
Были получены гидроциклосилоксаны $[H_2SiO]_n$ ($n=4, 5, 6$)⁴⁸, являющиеся прототипами органических производных (VII, VIII, IX, где $R=H$).

Органические производные

В этом разделе рассматриваются соединения, содержащие по два органических радикала, связанные непосредственно с атомом кремния, т. е. диалкил-, диарил- и алкиларилциклосилоксаны.

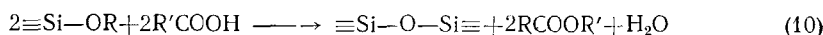
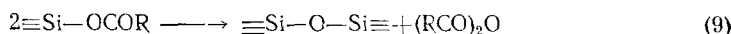
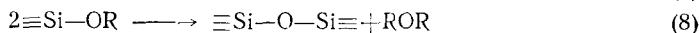
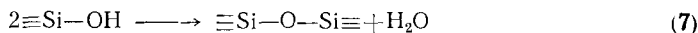
В принципе, синтез органоциклосилоксанов может осуществляться любой реакцией образования силоксанной связи. Силоксанная связь образуется в результате многих разнообразных реакций, которые можно классифицировать следующим образом:

а. Реакции функциональных производных кремния с веществами, способными отдавать кислород. Источником кислорода может служить вода, окиси металлов, простые эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, смеси спиртов с кислотами и т. п.:

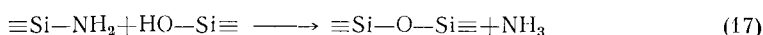
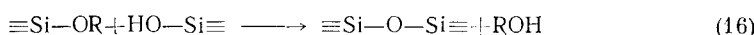
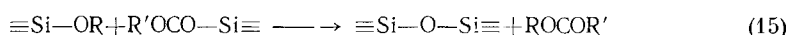
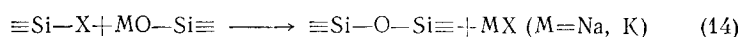
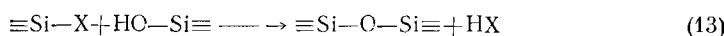
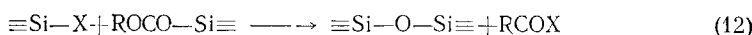
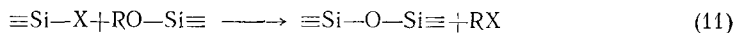


Важнейшей реакцией этого типа является реакция гидролиза.

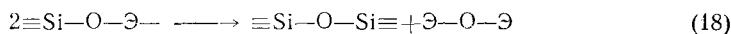
б. Реакции гомофункциональной конденсации. Эти реакции обычно протекают в присутствии катализаторов или конденсирующих агентов:



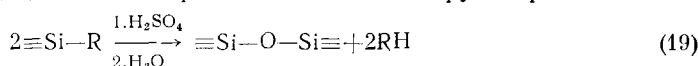
в. Реакции гетерофункциональной конденсации. Эти реакции обычно протекают в присутствии катализаторов и при нагревании:



г. Реакции разрыва элементосилоксанной связи.



д. Реакции, связанные с отщеплением органического радикала от атома кремния, под действием серной кислоты или других реагентов:



Ясно, что для синтеза органоциклосилоксанов требуются лишь дифункциональные соединения. В этом случае наряду с циклическими соединениями будут образовываться и линейные полимеры, сохраняющие на концах цепей функциональные группы. Следует отметить, что не все упомянутые выше реакции использованы для синтеза органоциклосилоксанов. Некоторые просто мало изучены, другие привели только к образованию линейных полимеров. Факторы, определяющие направление реакции и строение продуктов, пока не совсем ясны и поэтому потребуются немало труда для их выяснения.

Интересным случаем синтеза органоциклосилоксанов является *деполимеризация линейных высокомолекулярных диорганосилоксанов*, позволяющая превращать продукты любых перечисленных выше методов в органоциклосилоксаны. Особенность этой реакции состоит в том, что общее число и природа связей не изменяются. Исходный и конечный продукты отличаются лишь по молекулярному весу. Механизм реакции состоит только в перегруппировке или в перераспределении силоксан-

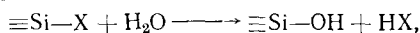
ных связей с превращением высокополимера в низкомолекулярные циклические соединения⁴⁹⁻⁵⁴



где $ny = x$.

Эта реакция в последнее время широко применяется, особенно для синтеза гексаорганосилоксанов⁵⁵⁻⁷⁰.

а. Реакции функциональных производных кремния с веществами, способными отдавать кислород. Гидролиз функциональных производных кремния является важнейшим методом получения циклосилоксанов. Органоциклосилоксаны $[R_2SiO]_n$ образуются наряду с линейными силоксанами $HO[R_2SiO]_x SiR_2OH$ при гидролизе дифункциональных производных типа R_2SiX_2 , где $X = \text{галоген}, -OR', -OCOCH_3$ и т. д. [реакция (1)]. Несмотря на относительно простое строение исходных веществ, гидролиз дифункциональных производных кремния является сложным процессом, протекающим по двум конкурирующим направлениям: реакция гидролиза связи $Si-X$:



и реакция конденсации:



Более правильно назвать эту реакцию гидролитической поликонденсацией⁷⁵.

Надо отметить, что одна реакция гидролиза не приводит к образованию циклических соединений, так как ее продуктами являются диалкил- (диарил)дигидроксисиланы. Реакцию гидролиза можно остановить на этой стадии только при строгом соблюдении нейтральности среды, так как следы кислот способствуют дальнейшей конденсации диорганодигидроксисиланов с образованием линейных и циклических органосилоксанов. Следовательно, образование циклов и молекул с линейными цепями является результатом ступенчатой гидролитической поликонденсации.

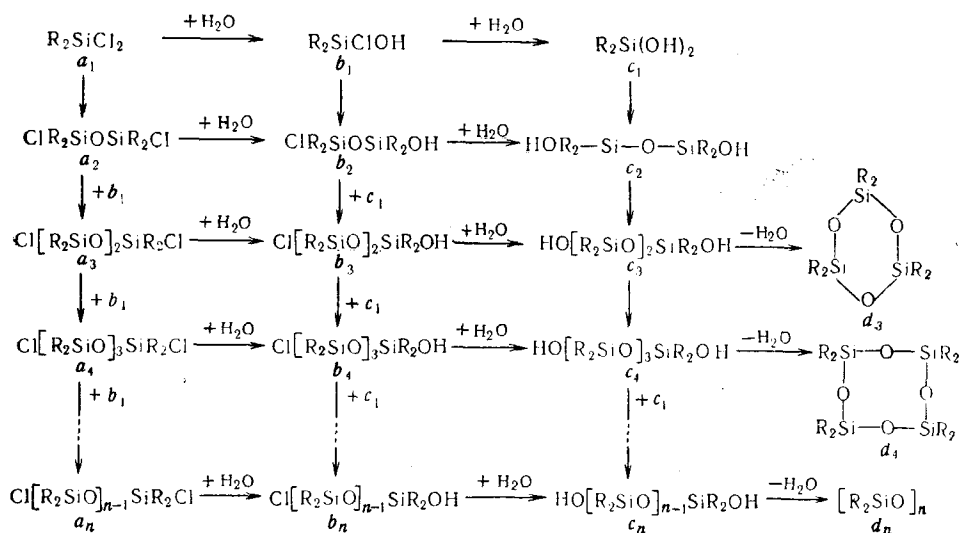


Схема 2. Гидролиз диорганодихлорсиланов

Механизм образования органосилоксанов в процессе гидролиза лучше всего изучен в случае диорганодихлорсиланов (в частности, в случае диметилдихлорсилана), причем удалось выделить несколько промежуточных продуктов. Можно предположить, что подобный механизм лежит и в основе гидролиза диалкокси- и диалцетоксисиланов. Выше приведена схема гидролиза диалкилдихлорсиланов.

Как следует из схемы 2, продукты гидролиза $R_2SiClOH$ и $R_2Si(OH)_2$ под влиянием протонов могут реагировать как между собой, так и с продуктами их взаимодействия, образуя различные соединения. Доказательством такого механизма может служить гидролиз диметилдихлорсилана в различных условиях. Если гидролиз проводить с недостаточным количеством воды (в гомогенной среде), то будут получаться α, ω -дихлорорганосилоксаны (ряд $a_1 - a_n$). Кстати, этим методом были получены соединения типа $Cl[R_2SiO]_{n-1}SiR_2Cl$ ($R=CH_3$, $n=1-5$)^{49, 71}. При проведении гидролиза в нейтральной среде (путем нейтрализации образующегося хлористого водорода) можно выделить диметилдигидроксисилан $(CH_3)_2Si(OH)_2$ ^{72, 73} и тетраметилдигидроксидисилоксан $HO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OH$ ⁷⁴. Соединения ряда *b*, т. е. органохлоргидроксисилоксаны, не могут быть выделены из-за невозможности одновременного существования связей $\equiv Si-Cl$ и $\equiv Si-OH$, так как при их совместном присутствии немедленно протекает конденсация с выделением HCl и образованием связи $\equiv Si-O-Si \equiv$. Рост цепи является результатом межмолекулярных реакций конденсации. Циклизация происходит путем внутримолекулярных реакций такого же типа, проходящих в цепях, содержащих более трех атомов кремния. Доказательством служит реакция конденсации α, ω -дигидроксиорганосилоксанов, которая приводит к образованию циклических соединений с большими выходами⁷⁵. Мономерный силикон R_2SiO и циклический димер $[R_2SiO]_n$ не были выделены, однако частицы с массой, соответствующей $(CH_3)_2SiO$ и $(C_2H_5)_2SiO$, были обнаружены масс-спектрометрически⁷⁶.

Факторы, определяющие ход гидролиза, мало изучены, хотя известно, что состав продуктов реакции в сильной степени зависит от природы органического радикала, функциональных групп исходного мономера, температуры, концентрации и pH среды⁷⁵.

Органические радикалы определяют величину образующегося цикла: при гидролизе диметилдихлорсилана образуются 6-, 8-, 10-, 12- до 18-членные циклы; этильные и некоторые другие производные диорганодихлорсиланов образуют 6-, 8-, 10- и 12-членные циклы, а многие диорганодихлорсиланы образуют только 6- и 9-членные циклы. Это можно объяснить стерическим эффектом органического радикала.

Функциональные группы мономера определяют скорость гидролиза, так как разные группы обладают различной реакционной способностью. Был установлен следующий порядок реакционной способности в реакциях гидролиза⁷⁵:



соответствующий изменению электроотрицательности указанных групп.

Состав продуктов реакции зависит также от концентрации и от природы применяемого при гидролизе растворителя. Уменьшение концентрации способствует образованию циклических соединений и уменьшает выход линейных продуктов. Природа растворителя также оказывает влияние⁷⁷; так при гидролизе диэтилдихлорсилана в эфире⁷⁸ образуется 41% тримера $[(C_2H_5)_2SiO]_3$ и 31% тетрамера $[(C_2H_5)_2SiO]_4$, при гидролизе же в метаноле с 70%-ным выходом образуется циклический

тетрамер⁷⁰. Вообще растворители, хорошо смешивающиеся с водой, повышают выход циклических соединений.

Сильное влияние на состав продуктов гидролиза оказывает кислотность среды. Как уже указывалось, в нейтральной среде можно выделить диорганодигидроксисиланы; кислая среда способствует конденсации и особенно благоприятствует образованию низкомолекулярных циклических органосилоксанов. Щелочная же среда в значительной степени препятствует циклообразованию. Здесь интересно отметить, что при гидролизе диорганодихлорсиланов водными растворами солей металлов также образуются большие количества циклических силоксанов⁸⁰.

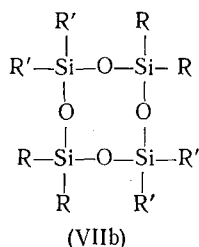
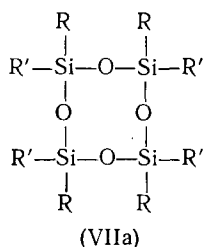
Реакциями гидролиза диорганодихлорсиланов получены многие представители циклосилоксановых производных общего состава $[R_2SiO]_n$ со следующими радикалами: диметил ($n=3-9$)^{49, 77, 81-85}, гидрометил ($n=4-6$)⁸⁶⁻⁸⁹, диэтил ($n=3-5$)^{78, 90-93}, гидроэтил ($n=3-5$)^{94, 95}, метилэтил ($n=3-6$)^{96, 97}, метилбутил ($n=3-5$)⁹⁷; метилтрифторпропил ($n=3$)⁹⁸, метилтрифторбутил ($n=4$)⁹⁹, метилвинил ($n=4, 6$)¹⁰⁰; этилвинил ($n=3$)¹⁰¹; дифенил ($n=3, 4$)^{82, 102, 103}; метилфенил ($n=3, 4$)^{90, 104, 105}; дихлорфенил ($n=3, 4$)¹⁰⁶; метилхлорфенил ($n=3, 4$)^{107, 108}; этилфенил ($n=3, 4$)^{82, 90}; этилбензил ($n=3$)¹⁰⁹, спироментаметилен ($n \leq 5$)¹¹⁰ и другие^{82, 97, 111-121}.

Был изучен также гидролиз α, ω -дихлорорганосилоксанов $Cl[R_2SiO]_{n-1}SiR_2Cl$ ($R=CH_3, C_2H_5$)¹²²; в этом случае образуются циклы, содержащие $n, 2n, 3n \dots$ силоксанных группы в цикле.

Гидролизом диалкил(арил)диалкоксисиланов были также получены некоторые циклосилоксаны: диметил ($n=3-12$)¹²³⁻¹²⁹, метилвинил ($n=4-6$)¹³⁰⁻¹³², метилхлорфенил ($n=3$)¹³³, этилвинил ($n=3$)¹⁰¹, тетраметилбисфериоценил¹³⁴ и другие¹³⁵. Следует отметить, что при гидролизе алкоксисиланов даже недостаточным количеством воды наряду с линейными органодиалкоксисилоксанами $RO[R_2SiO]_{n-1}SiR_2OR$ образуются и циклические соединения¹³⁶.

Гидролизом метилгексенилдиэтоксисилана водой получен тетраметилгексенилциклотетрасилоксан $[CH_3(CH_2)_3C \equiv C-Si(CH_3)O]_4$ ¹³⁷.

Описанные здесь органоциклосилоксаны содержат одинаковые звенья в цикле. Проведение совместного гидролиза двух (иногда более) дифункциональных мономеров ведет к образованию циклических соединений, содержащих различные звенья в цикле (в смысле органического обрамления). Таким образом, осуществление реакции совместного гидролиза открывает путь к получению изомерных органоциклосилоксанов, отличающихся расположением органических радикалов в цикле, например:



Соединения VIIa образуются в результате простого гидролиза мономеров $RR'SiX_2$, а соединения VIIb — в результате совместного гидролиза двух различных мономеров R_2SiX_2 и $R_2'SiX_2$. Так, диметилдихлорсилан подвергался согидролизу со следующими соединениями: H_2SiCl_2 ¹³⁸, CH_3SiHCl_2 ^{139, 140}, $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$ ¹⁴¹⁻¹⁴³, $C_2H_5(CH_2=CH)SiCl_2$ ^{142, 143},

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ¹⁴⁴, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ^{144, 145}, $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ^{144, 145}, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁴⁶. Описаны и другие примеры реакции согидролиза ^{90, 135, 140, 142, 143, 147, 148}.

В реакции органохлорсиланов с окисями металлов [реакция (2)], для образования силоксановой связи используется кислород последних. Например, при взаимодействии дибензилдихлорсилана с окисью ртути ¹⁴⁹ образуется тример $[\text{R}_2\text{SiO}]_3$. Используются окиси меди, цинка, бериллия, магния, серебра, кальция, свинца ^{150–152}. Если в реакции участвует недостаточное количество окиси металла, то образуются нециклические органохалогенсилоксаны ¹⁵³. При реакции диметилдихлорсилана с окисью железа также не происходит циклизация, а образуется только 1,3-дихлортетраметилдисилоксан ^{154, 155}.

В целом же, говоря об этих интересных реакциях взаимодействия органохлорсиланов с окисями металлов, надо сказать, что они еще мало изучены и остается неясным направление реакции в зависимости от природы металла, входящего в окись.

Вместо окисей металлов можно применить также соли металлов ^{152, 156}. Например, при реакции диэтилдихлорсилана с NaHCO_3 образуется тример $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ ¹⁵⁶.

При реакции органохалогенсиланов с простыми эфирами [реакция (3)] образуются циклосилоксаны. Диметилдибромсилан с диэтиловым эфиром образует $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ и этилбромид ¹⁵⁷. При 200°, под давлением и в присутствии AlCl_3 диметилдихлорсилан реагирует с диэтиловым эфиром, образуя силиконовое масло, содержащее тример $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ ¹⁵⁸.

Реакция хлорсиланов с альдегидами [реакция (4)] использовалась для синтеза оксихлоридов кремния ¹⁵⁹. Алкилалкоксиланы реагируют с альдегидами с образованием органоциклосилоксанов ¹⁶⁰. Ацетон реагирует с дифенилдихлорсиланом с образованием циклосилоксанов; механизм реакции неясен ^{161, 162}. Диметилформамид также реагирует с органохлорсиланами с образованием линейных и циклических силоксанов ^{163, 164}. Во всех этих реакциях органохлорсилан отщепляет кислород карбонильной группы.

При реакции хлорсиланов со спиртами обычно образуются алкоксиланы, но в качестве побочной реакции происходит и образование силоксанов [по реакции (5)], особенно в случае метилового ^{165, 166}, и трет.-бутилового спиртов ^{167, 168}. Следует отметить, что выход циклических органоциклосилоксанов незначителен, так как реакция идет фактически все время с недостатком воды, образовавшейся в результате реакции спирта с хлористым водородом.

Реакция (6) является, по существу, реакцией «скрытого» гидролиза, так как происходит за счет выделяющейся воды. Эта реакция приводит главным образом тоже к образованию линейных полимеров; при реакции диметилдихлорсилана со смесью $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ выход циклических органоциклосилоксанов составляет меньше 10% ¹⁶⁹.

б. *Реакции гомофункциональной конденсации.* Конденсация органогидроксиланов [реакция (7)] является одной из конкурирующих реакций при гидролизе дифункциональных органоциклосилоксанов, так как в процессе гидролиза в некоторых случаях удалось выделить органогидроксиланы. Конденсация дифенилдигидроксилана в спирте или в уксусном ангидриде приводит к образованию циклического тримера $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$, который был первым представителем класса органоциклосилоксанов ¹⁷⁰. Описаны и другие реакции этого типа ^{102, 106, 111, 171–179}.

Подробно реакция циклоконденсации была изучена на примере силосандиолов $\text{HO}[\text{R}_2\text{SiO}]_n\text{H}$; при этом получались в основном цикличе-

ские соединения, содержащие $2n, 3n...$ групп R_2SiO в цикле, когда $n \geq 2$, и даже $n \geq 3$ ⁷⁵.

Конденсации органогидроксисиланов способствуют нагревание и каталитическое действие кислот или оснований. Интересно отметить, что при конденсации $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ в присутствии щелочей образуется тетрамер $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ ^{180, 181}, а в присутствии кислот или спиртов — тример¹⁸¹. Описана конденсация органоидгидроксисиланов при действии ионообменных смол; диэтилдигидроксисилан образует при этом смесь тримера и тетрамера¹⁸².

Гомоконденсация алкоксисиланов [реакция (8)], протекающая с образованием силоксанов, может быть осуществлена при нагревании под давлением в присутствии катализаторов (AlX_3, BX_3). Например, диэтилдитокусилан конденсируется с образованием как линейных алкоксисиланов, так и циклического тримера¹⁸³.

Конденсирующими агентами для алкоксисиланов являются также органические кислоты и их ангидриды^{184–186} [реакция (10)]. Так, диметилдитокусилан легко реагирует с уксусным ангидридом, а также с уксусной кислотой, давая линейные и циклические органосилоксаны. Механизм здесь более сложен и включает реакции гетерофункциональной конденсации алкоксисиланов с ацетоксисиланами¹⁸⁷.

Гомоконденсация ацилоксисиланов, например диацетоксидиорганосиланов [реакция (9)], происходит при нагревании выше 200° и приводит к образованию жидких органосилоксанов¹⁸⁸. Подробно продукты реакции не были изучены.

в. Реакции гетерофункциональной конденсации. Под таким названием известны реакции между двумя мономерами с различными функциональными группами у атома кремния, происходящие с выделением побочного продукта и образованием силоксановой связи [реакции (11) — (17)].

Реакция органогалогенсиланов с алкоксисиланами [реакция (11)] протекает при нагревании в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафта. Реакция приводит главным образом к образованию линейных органосилоксанов с функциональными группами. Если соблюдается точное соотношение $R_2SiCl_2 : R_2Si(OR)_2 = 1 : 1$, ($R = C_2H_5$), в присутствии $AlCl_3$ главными продуктами являются органоциклоксилансы¹⁸³. Избыток хлор- или алкоксисилана способствует образованию линейных α, ω -дихлор- или диалкоксисилоксанов. Если ($R = CH_3$)¹⁸⁹, то образуется полимер. При нагревании $(CH_3)_2SiCl(OCN_3)$ в присутствии $FeCl_3$ при 80° образуется смесь линейных и циклических силоксанов¹⁹⁰.

Реакция органогалогенсиланов с ацилоксисиланами, в частности ацетоксисиланами [реакция (12)], приводит преимущественно к образованию линейных силоксанов¹⁹¹.

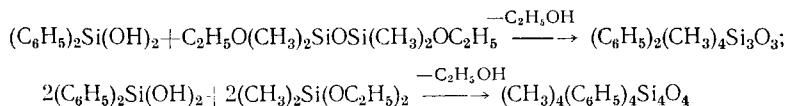
Реакция органогалогенсиланов с органогидроксисиланами [реакция (13)] является элементарным актом гидролитической поликонденсации и приводит к циклическим и линейным полимерам. При взаимодействии диметилдихлорсилана с 1,3-диокситетраметилдисилоксаном образуется полидиметилсилоксан¹⁹².

Реакция обменного разложения [реакция (14)] была применена для синтеза органоциклоксиланов с функциональными группами и рассматривается ниже.

Алкоксисиланы реагируют с ацилоксисиланами [реакция (15)] в присутствии щелочных или кислых катализаторов при нагревании. Эта реакция не представляет большого интереса для синтеза циклов, так как в основном образуются линейные полимеры^{191, 193}.

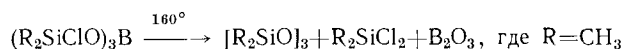
Реакция алкоксисиланов с органоидоксисиланами [реакция (16)] проте-

кает в присутствии щелочных или кислых катализаторов, например силанолатов натрия, и может служить для синтеза циклов. При реакции $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с (трет.- C_4H_9) $_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в присутствии H_2SO_4 образуется циклотетрасилоксан (трет.- C_4H_9) $_4(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ ¹⁹⁴. Описаны также следующие реакции¹⁹⁴:

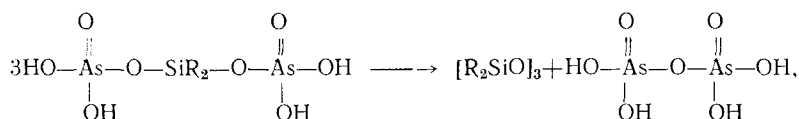


Аминосиланы реагируют также с органооксисиланами [реакция (17)] с образованием силоксановой связи. Указывается на образование линейных и циклических органосилоксанов¹⁹⁵ при реакции $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ с 1,5-дигидроксигексаметилтрисилоксаном.

г. Реакции разрыва силоксановой связи [реакция (18)], которые могут протекать либо гидролитически, либо путем диспропорционирования при нагревании, также могут приводить к образованию циклосилоксанов, например^{196, 197}:



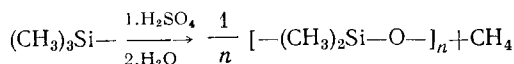
Образование циклосилоксанов наблюдалось и при диспропорционировании арсенатосилоксанов¹⁹⁸:



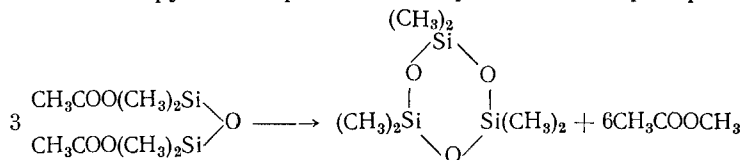
где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Hg}$ тоже легко расщепляются с образованием циклосилоксанов¹⁹⁹.

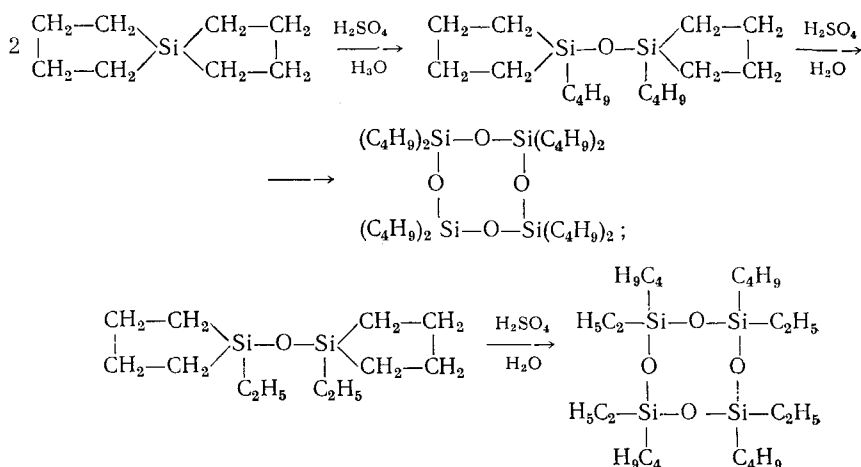
д. Реакции отщепления органического радикала от атома кремния. Эти реакции протекают, как правило, при воздействии концентрированной серной кислоты и воды с образованием углеводорода и силоксанной связи. В первой стадии образуются силсилсульфаты, гидролизующиеся затем водой. Таким образом можно превращать триметилсилильную группу в диметилсилоксанную²⁰⁰:



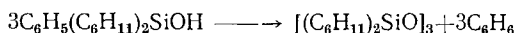
Эти реакции расщепления характерны для ряда соединений, содержащих функциональные группы в органическом радикале, например²⁰¹:



Интересным применением этой реакции является превращение циклических кремнийуглеводородов в циклосилоксаны²⁰²:



Фенильные группы от атома кремния отрываются легче, чем алкильные. Бис(циклогексил)фенилсиланол при нагревании с HCl или HNO_3 в уксусной кислоте образует циклический тример¹¹¹:



С бромом в уксусной кислоте образуется смесь того же тримера с тетрамером¹¹¹.

Физические свойства органоциклосилоксанов

Кроме таких физических свойств, как температура плавления, температура кипения, плотность и показатель преломления, в ряде случаев были определены и другие физические свойства органоциклосилоксанов, в частности диметилпроизводных. Приведены данные о вязкости^{203–209}, сжимаемости^{209–211}, поверхностном натяжении²¹², молекулярном объеме²⁰³. Получен ряд термодинамических характеристик: теплоты образования^{213–217}, уравнение состояния²¹⁸, термическое расширение²⁰³, давление паров^{204, 218–220}, теплоты испарения^{203, 218, 220}, теплоты плавления, сублимации и энтропия^{218, 219, 221}, криоскопические константы^{218–221–223}. Определялись диэлектрические постоянные^{224–226}, дипольные моменты^{224, 227, 228}, магнитные свойства²²⁹. Органоциклосилоксаны были объектом довольно широкого спектроскопического исследования. Изучены инфракрасные спектры диметилциклосилоксанов^{90, 230, 231}, диэтилциклосилоксанов⁹⁰, дифенилциклосилоксанов^{90, 232, 233} и других циклосилоксанов, содержащих разные органические радикалы^{90, 234–236}, и циклосилоклатов^{237, 238}. Установлено, что полоса поглощения 1020 см^{-1} соответствует шестичленному циклу, а $1060\text{—}1080\text{ см}^{-1}$ — восьмичленному. Спектры комбинационного рассеяния были изучены для диметил-^{230, 231, 239–241}, диэтил-²⁴² и других циклосилоксанов^{233, 242, 243}. Описаны также УФ-спектры²⁴⁴ и спектры ядерного магнитного резонанса^{245–248} некоторых органоциклосилоксанов.

Строение органоциклосилоксанов

На примере диметилциклосилоксанов строение изучалось при помощи электронографического^{249–253} и рентгенографического^{254–258} методов.

В тримере $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ шестичленный цикл Si_3O_3 плоский. Расстояние $\text{Si}-\text{O}$, равное 1,614 Å, гораздо меньше суммы ковалентных радиусов кислорода и кремния, что указывает на делокализацию π -электронов кислорода за счет $3d$ -орбит кремния, с частичным осуществлением ароматичности⁵. Углы связей $^{256}\angle \text{OSiO} = 104^\circ$ и $\angle \text{SiOSi} = 136^\circ$ при плоском строении цикла указывают на присутствие некоторого напряжения в цикле, что проявляется и в большей реакционной способности циклотрисилоксанов по сравнению с их гомологами в ряду циклосилоксанов.

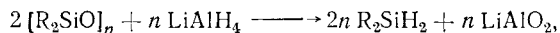
В тетрамере $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ восьмичленный цикл Si_4O_4 неплоский (конфигурация «кресла»). Расстояние $\text{Si}-\text{O}$, равное 1,65 Å²⁵⁷, также указывает на делокализацию π -электронов с осуществлением $d_\pi-p_\pi$ сопряжения^{5, 259}. Углы связей $\angle \text{SiOSi} = 142,5^\circ$ и $\angle \text{OSiO} = 109^\circ$.

Химические свойства органоциклосилоксанов

Производные циклосилоксанов являются весьма реакционноспособными соединениями. Они могут вступать в ряд реакций с сохранением цикла (реакции замещения), с расщеплением цикла (получение мономеров), с раскрытием цикла (получение олигомеров, теломеров и полимеров). Циклосилоксаны малоактивны в гомолитических реакциях, и с этой точки зрения они очень устойчивы. Но благодаря полярности связи $\text{Si}-\text{O}$ в циклах, они способны вступать в самые различные гетеролитические реакции, и их взаимодействие с электрофильными и нуклеофильными реагентами очень широко используется для синтеза различных типов соединений кремния.

Следует отметить, что состав продуктов реакции циклосилоксанов с различными реагентами зависит от отношения исходных веществ. Один и тот же реагент, например, NaOH , может привести к образованию мономеров, олигомеров, или может вызывать полимеризацию циклосилоксана. Механизм один и тот же, но в зависимости от соотношения количеств NaOH : циклосилоксан и от условий реакции полученные продукты по своей природе могут быть разными.

Реакции расщепления циклов. Если для реакции с циклосилоксанами берут такое количество реагента, которое могло бы реагировать со всеми $\text{Si}-\text{O}$ -связями, то будут образовываться мономерные соединения, т. е. соединения, содержащие только один атом кремния в молекуле. Так, при действии NaOH на циклосилоксан при молярном соотношении $\text{NaOH} : [\text{R}_2\text{SiO}]_n = 2n : 1$ (n = число групп $\text{Si}-\text{O}$ в цикле) образуются мономерные соединения $\text{R}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$. Кислоты, например HCl , HF , также расщепляют силоксанный цикл. Так, HF превращает $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ ²⁶⁰. Литийалюминийгидрид восстанавливает органоциклосилоксаны с образованием диорганосиланов²⁶¹:



где $\text{R} = \text{CH}_3$.

Магнийорганические соединения образуют после гидролиза триорганосиланолы^{262, 263}:



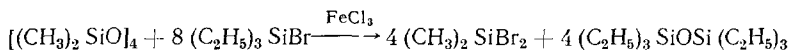
Галогениды бора реагируют с органоциклосилоксанами с образованием соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$, которые диспропорционируются до диорганодигалогенсилана и B_2O_3 ^{196, 197}. При изучении этой реакции наблюдалось стереохимическое влияние органических радика-

лов и размера цикла: чем больше органический радикал и чем больше число звеньев Si—O в цикле, тем труднее идет реакция, что объясняется трудностью доступа реагента к кислороду цикла.

Галогениды алюминия реагируют также с расщеплением цикла. В этом случае только половина кремния выделяется в виде хлорпронизводного; остальная часть образует алюмосилоксаны²⁶⁴. $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ расщепляется до $SiCl_4$ ²⁶⁵.

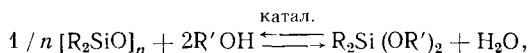
Действием $SiCl_4$ (давление, 250°) органоциклоксилосиланы также превращаются в диалкилдихлорсиланы. Например, при действии на $[(CH_3)_2SiO]_4$ достаточным количеством $SiCl_4$ образуется $(CH_3)_2SiCl_2$ ²⁶⁶.

Алкилгалогенсиланы в определенных условиях также расщепляют циклосилоксаны в присутствии треххлористого железа. Алкилбром- и алкилиодсиланы в присутствии $FeCl_3$ расщепляют циклосилоксаны при температуре их кипения²⁶⁷:



Алкилхлорсиланы расщепляют циклосилоксаны только под давлением.

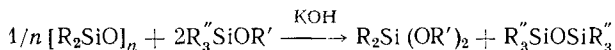
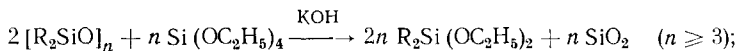
Интересна реакция расщепления органоциклоксилосиланов спиртами и фенолами в присутствии 1—10 мол. % гидроокиси, алкоголята или силанолата натрия^{268—273}:



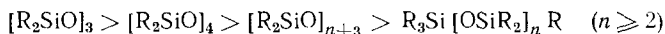
где $n=3, 4, 5$; R=алкил или арил.

Для осуществления этой реакции надо удалять образующуюся воду путем азотропной отгонки или, лучше, при помощи водоотнимающих средств, например, $Si(OC_2H_5)_4$.

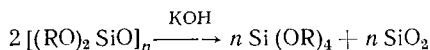
Частным случаем указанной выше реакции является расщепление циклосилоксанов алкосиланами^{269, 270, 271} в присутствии KOH:



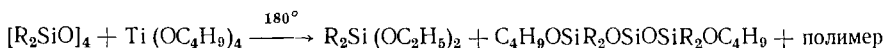
Реакционная способность органоциклоксилосиланов при каталитическом расщеплении их алкоксисиланами убывает в ряду²⁷²:



Подобной реакцией является диспропорционирование алкоксициклоксилосиланов в присутствии KOH^{269, 270, 272}:

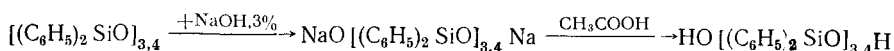


Органоциклоксилосиланы реагируют с бутилтитанатом²⁷⁴ с образованием диалкоксисиланов и полимера, содержащего связи Si—O—Ti:



Реакции раскрытия цикла с образованием олигомеров. Особый интерес представляет расщепление только одной силосанной связи циклосилоксанов, в результате чего образуются линейные олигомеры. Так, например, при действии гидроокиси натрия или калия органоциклоксилосиланы превращаются в олигомеры, содержащие столько же атомов

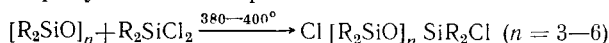
кремния, сколько и исходный цикл²⁷⁵:



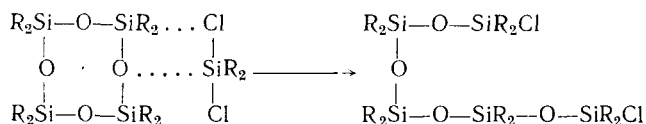
Сходным образом действуют и некоторые металлоорганические соединения²⁷⁶:



Диорганодингалогенсиланы при высокой температуре и под давлением также образуют олигомеры²⁷⁷:



Реакции раскрытия циклов с образованием теломеров. Интересным случаем реакции раскрытия силоксанного цикла, протекающим с ростом силоксанной цепи, является реакция теломеризации. Так, при действии диалкилдихлорсиланов на органоциклоксилоксаны при высокой температуре (250—300°) и под давлением образуется ряд α, ω -дихлорсилоксанов, содержащих $an+1$ атомов кремния (где n = число атомов кремния в исходном цикле $a=1, 2, 3...$). Механизм этой реакции можно представить следующим образом: первым актом является раскрытие цикла с образованием α, ω -дихлорсилоксана с $n+1$ атомами кремния²⁷⁸:

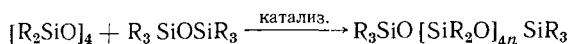


В условиях реакции образовавшийся α, ω -дихлорсилоксан взаимодействует со второй молекулой циклосилоксана, и цепь растет на n единиц SiO . Таким путем были получены α, ω -дихлорсилоксаны $Cl[R_2SiO]_nSiR_2Cl$ с $n=3, 6, 9$ и $R=CH_3, C_2H_5$ при раскрытии циклотрисилоксанов $[R_2SiO]_3$ ²⁷⁹ и $Cl[R_2SiO]_nSiR_2Cl$ с $n=4, 8, 12...$ и $R=CH_3, C_2H_5$ и др. при раскрытии циклотетрасилоксанов $[R_2SiO]_4$ ^{278, 280}. При раскрытии циклосилоксанов триалкилхлорсиланами образуются олигомеры, содержащие на одном конце цепи группу $-SiR_3$ ²⁸¹.

Подобная реакция теломеризации наблюдается и при взаимодействии четыреххлористого титана с органоциклоксилоксанами²⁸², когда образуются соединения $Cl[R_2SiO]_nTiCl_3$, где $n=4, 8$ и т. д.

По патентным данным²⁸³ α, ω -дигидроксидиметилсилоксаны $HO[(CH_3)_2SiO]_nH$ (в среднем $n=5,5; 10,4$ и $18,1$) образуются при действии воды на гексаметициклотрисилоксан под давлением.

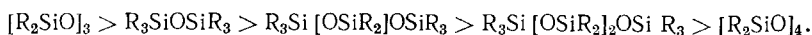
Реакции перегруппировки. Смеси органоциклоксилоксанов с органо-дисилоксанами при каталитическом действии гидроокисей щелочных металлов, кислот, силанолатов и других соединений (четвертичные аммониевые и фосфониевые основания и т. п.), вступают в реакции перегруппировки силоксанных связей с образованием линейных органосилоксанов, содержащих группы R_3SiO на концах цепей^{49, 284-291}:



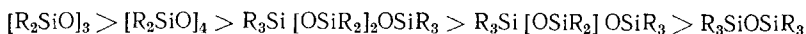
При реакции органоциклоксилоксана с органо-дисилоксаном образуются линейные полимеры типа $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$, где n = число групп SiO в исходном цикле, $a=1, 2, 3$ ²⁸⁵. Реакция широко используется для синтеза органосилоксановых жидкостей. В литературе описано много при-

меров каталитической перегруппировки органоциклоксилосанов с ди-силоксанами, например перегруппировка $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ с $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, $^{49,284-291}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}^{292}$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}^{293}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{SO}_4^{294}$, перегруппировка $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ с $[\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}^{295,296}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ с $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}^{297}$ и другие^{138,298}.

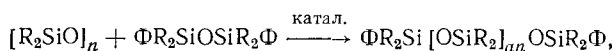
Кинетические исследования²⁸⁶ показали, что способность органосилоксанов к перегруппировке в присутствии кислотных катализаторов убывает в ряду:



Щелочными катализаторами этот порядок меняется:



Реакция перегруппировки представляет особый интерес для синтеза линейных силоксанных олигомеров, содержащих карбофункциональные конечные группы. В этом случае берут органоциклоксилосаны и симметричный ди-силоксан:

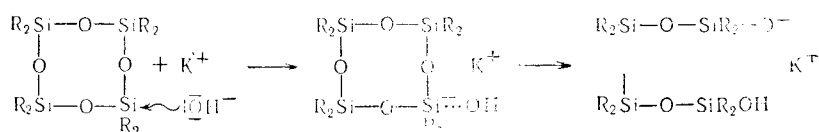


где Φ —карбофункциональная группа, $a=1, 2, 3, \dots$ и n —число групп SiO в исходном цикле. Этим методом были получены силоксанные олигомеры, содержащие на концах цепей следующие функциональные группы: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —^{299,300}; $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰¹; $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰²; $2\text{-C}_6\text{H}_9\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰³; $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰⁴; $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰⁵; $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{SCH}_2(\text{CH}_3)_2 \times \text{SiO}$ —³⁰⁶; $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰⁷; $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2 \times \text{SiO}$ —³⁰⁸; $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —³⁰⁹; $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —^{309,310} и другие³¹¹⁻³¹⁵.

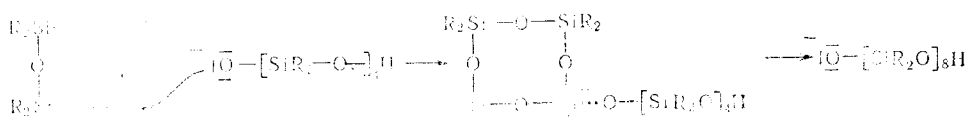
Раскрытие циклов с образованием полимеров. Следует обратить внимание на следующие особенности некоторых из вышеописанных реакций: а) при действии ряда агентов, как например, щелочи и кислоты, происходит раскрытие силоксанного цикла; б) первоначальные продукты раскрытия циклов способны сами раскрывать новые силоксанные циклы с ростом цепи. Это позволяет понять механизм полимеризации органоциклоксилосанов при каталитическом действии щелочей, кислот или других агентов. Этот механизм является общим для ряда типов реакций, но природа конечного продукта зависит от количества взятого в реакции агента, раскрывающего цикл. Каталитические количества вызывают полимеризацию путем непрерывного роста цепи в результате взаимодействия активных конечных групп с циклическими молекулами до установления равновесия.

Полимеризацию органоциклоксилосанов можно осуществить, используя как нуклеофильные реагенты (щелочи, алкоголяты и т. п.), так и электрофильные (кислоты, галогениды бора и алюминия и т. п.).

Механизм полимеризации органоциклоксилосанов щелочными катализаторами можно представить следующим образом; в первом акте реакции гидроксильная группа координируется у атома кремния за счет его свободной $3d$ -орбиты. Это приводит к перераспределению электронной плотности и раскрытию цикла:



Далее анионный конец линейной цепи органосилоксана присоединяется к атому кремния другой циклической молекулы, вызывая перераспределение электронной плотности и раскрытие цикла с ростом цепи³¹⁶⁻³²¹:

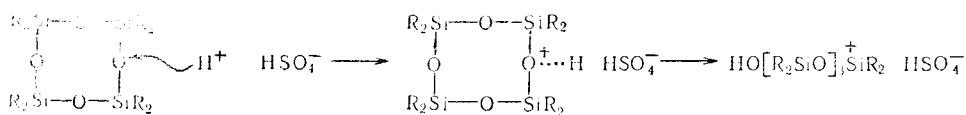


Таким путем процесс продолжается до установления равновесия. В составе равновесной смеси при полимеризации $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ под действием гидроокиси калия содержится ~94% высокополимера и 6% непрореагировавшего циклосилоксана³¹⁷. Реакция лежит в основе получения диметилсиликоновых каучуков и изучена на большом числе примеров³⁶¹.

Кинетические исследования³¹⁶ показывают, что каталитическое действие водных гидроокисей щелочных металлов убывает в ряду $\text{CsOH} > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$, спиртовых — в ряду $\text{RbOH} > \text{CsOH} > (\text{CH}_3)_3\text{NOCH}_3 > \text{KOH}$. Кроме гидроокисей щелочных металлов^{141, 316-335} в качестве катализатора можно применять силинолаты натрия или калия^{143, 323, 325, 330, 336-339}, четвертичные аммониевые и фосфониевые основания^{330, 337, 340-344}, амид калия³⁴⁵, алкоголяты щелочных металлов³⁴⁶.

Установлено, что способность различных органочиклосилоксанов к полимеризации зависит от числа силоксановых групп в цикле и от природы органических радикалов. Легче всего полимеризуются шестичленные циклы; с ростом числа групп SiO в цикле способность к полимеризации уменьшается^{75, 347}. Такое же влияние оказывает увеличение органического радикала.

Электрофильные реагенты действуют иначе, чем нуклеофильные, например¹⁴²:



Таким образом, реакция протекает по ступенчатому механизму полимеризации. Имеются работы, в которых дальнейший процесс рассматривается как гетерофункциональная конденсация за счет групп $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ и $\equiv \text{Si}-\text{OSO}_3\text{H}$ под действием протонов^{49, 348, 349}. Легко видеть, что поликонденсационный процесс едва ли может привести к полимерам с таким большим молекулярным весом, как 10^6 при малых временах реакции. Реакционная способность циклов зависит от числа содержащихся SiO -групп: шестичленные циклы полимеризуются легче, чем восьмичленные. Увеличение органического радикала и введение электроотрицательных групп в органический радикал также приводит к уменьшению способности к полимеризации^{141, 145, 335}.

Кинетическое изучение полимеризации $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ под действием H_2SO_4 показывает, что это реакция второго порядка по отношению к циклосилоксану³⁴⁸. Константа скорости пропорциональна концентрации кислоты; энергия активации составляет — 12,7 ккал/моль.

В литературе описана полимеризация при действии ряда кислот: серной^{49, 326, 327, 334, 348, 350, 351}, азотной³⁴⁸, соляной³⁴⁸, фосфорной^{348, 351}, пирофосфорной^{348, 352}, редокс-систем^{353–357}. Каталитическое действие оказывают также и глины, активированные кислотами^{358–360}. Органические кислоты такие сильные как щавелевая, трихлоруксусная и перфтормасляная не полимеризуют $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ ³⁴⁸.

Так как первым актом раскрытия циклосилоксанного цикла является координация акцепторной частицы (протона в случае протонных кислот) у атома кислорода силоксанной связи, в качестве катализаторов можно применять и другие электроноакцепторы (кислоты Льюиса): SnCl_4 ³⁶²; FeCl_3 ^{351, 363}; $\text{AlCl}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ³⁶⁴; BF_3 ³⁶⁵; ZnCl_2 ³⁶⁵; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{351, 366–368}.

В патентах указывается^{369–371} на возможность термической полимеризации органоциклосилоксанов под давлением и при высокой температуре (250–300°). Следует отметить, однако, что полимеризация октаметилциклотетрасилоксана под давлением 6000 атм в кварцевых ампулах (в условиях «чистого опыта») не имеет места³⁴⁸. Одновременное применение давления и щелочных или кислотных катализаторов уменьшает время полимеризации^{372, 373}.

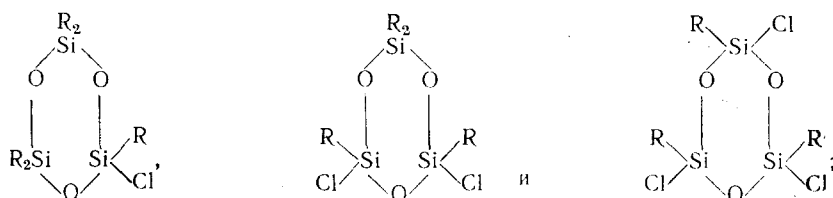
Другие способы полимеризации заключаются в отщеплении органических радикалов от атома кремния (например, полимеризация $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ под действием кислот с выделением C_6H_6 и образованием полициклического линейного полимера^{374–376} или термоокислении органических радикалов (например, полимеризация $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ ³⁷⁷ или $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ ⁸² при высокой температуре и пропускании кислорода).

Радиационное облучение также вызывает полимеризацию органоциклосилоксанов, по-видимому, с сохранением цикла и образованием мостиковых связей $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ между атомами кремния различных циклов^{37–38, 3}. Следует обратить внимание на то, что вблизи температуры плавления $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ полимеризуется с гораздо большей скоростью, чем при более низких или высоких температурах^{384–386}.

Сополимеризация циклов в присутствии как электрофильных, так и нуклеофильных катализаторов применяется для улучшения свойств силоксановых полимеров путем введения различных радикалов. Описаны сополимеризация $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ с циклосилоксанами $[\text{H}_2\text{SiO}]_5$ ⁴⁸; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ ^{330, 387–389}; $[\text{CH}_3(\text{CH}_2 \dots \text{CH})\text{SiO}]_{4,5}$ ^{130, 132, 330, 390}; $[\text{RR}'\text{SiO}]_n$ (где $n \geq 3$ R, R' = CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5)³⁴¹; $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ ³⁹¹, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ ³⁹², $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6\text{Si}_4\text{O}_4$ ¹⁴³; $(\text{CH}_2=\text{CH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ ¹⁴⁷; $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_6\text{Si}_4\text{O}_4$ ⁹³; $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_3$ ³⁹⁴ и многие другие^{322, 334, 395–400}.

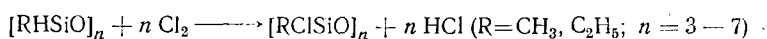
Органоциклосилоксаны с функциональными группами у атома кремния. В предыдущем разделе были описаны методы синтеза органоциклосилоксанов, т. е. таких соединений, в которых все валентности кремния, не входящие в цикл, заняты алкильными или арильными радикалами. На последнее время в литературе появился ряд сообщений о синтезе и исследовании свойств органоциклосилоксанов, содержащих, наряду с органическими радикалами, функциональные группы ($-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$ и др.) у атома кремния. Ниже рассматриваются методы синтеза таких производных органоциклосилоксанов.

Описаны галогензамещенные три- и тетрамерные органоциклоксилосилоксаны типа:

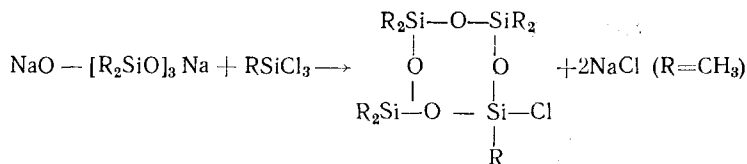


аналогичное строение имеют и галогензамещенные тетрамерные циклы.

Интересным методом синтеза органохлорциклоксилосилоксанов является хлорирование водородсодержащих органоциклоксилосилоксанов^{75, 87, 95, 139}

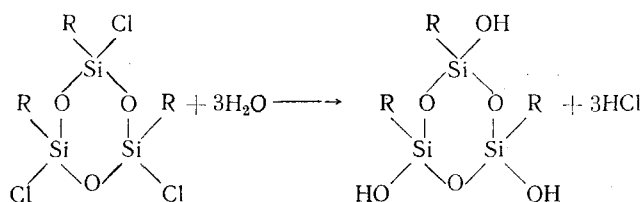


Другой способ получения органохлорциклоксилосилоксанов основан на реакции обменного разложения силанолятов натрия с галогенсиланами. Метод был использован, в частности, для синтеза монохлорциклотетра-силосиланов^{401, 402}:



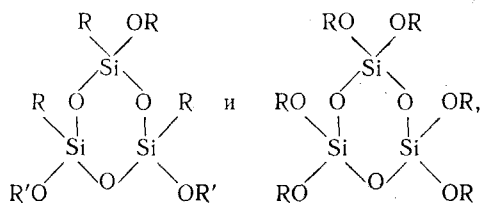
Так как атом хлора, связанный с кремнием, легко замещается на другие группы, такие соединения представляют определенный интерес для синтеза различных производных органоциклоксилосилоксанов, а также линейных и циклолинейных олигомеров и полимеров.

Органооксициклоксилосилоксаны получают при замещении атомов хлора в циклоксилосилоксанах на гидроксильные группы путем гидролиза^{75, 95}:

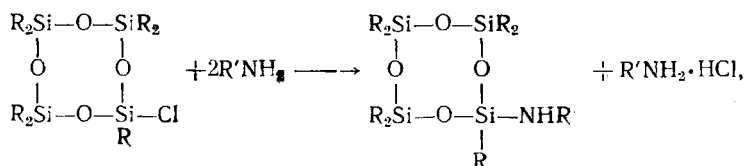


Можно сказать, что подобные соединения являются слабыми алкил(арил)циклокремневыми кислотами, подтверждением чему служит недавно синтезированный трифенилциклоксиланолят натрия $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}_3\text{O}_3(\text{ONa})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (действием 6 *N* гидроокиси натрия на фенилсиклоксановый полимер⁴⁰³).

Описаны алкоксициклоксилосилоксаны двух типов — частично и полностью замещенные:



Органоаминциклосилиоксаны были получены замещением атома хлора в органохлорциклосилиоксанах действием аммиака или аминов⁴⁰¹:



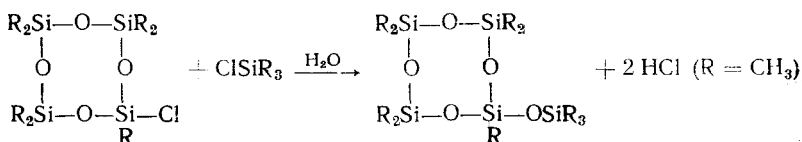
где $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$, C_6H_5 .

Триалкилсилоксанзамещенные органоциклосилиоксаны представляют интерес с точки зрения изомерии неорганических циклов. Действительно, триалкилсилоксаналкилциклотрисилоксан и диалкилциклотетрасилоксан, имеющие соответственно строение VII и X:



являются изомерными, так как несмотря на то, что они содержат разное число атомов в цикле, состав обоих соединений одинаков.

Впервые соединения типа X были получены согидролизом гептаметилхлорциклотетрасилоксана с триметилхлорсиланом⁷⁵:



Полученный триметилсилоксигептаметилциклотетрасилоксан является изомером описанного в литературе декаметилциклопентасилоксана. Описаны также триэтилсилоксанзамещенные циклотри- и тетрасилоксаны⁴²¹.

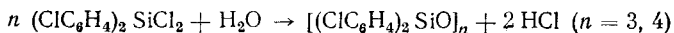
Органоциклосилиоксаны, содержащие функциональные группы в органическом радикале. В литературе описаны не только органоциклосилиоксаны с функциональными группами у атома кремния, но с функциональными группами в органическом радикале. Подобные соединения представляют не только теоретический, но и практический интерес с точки зрения их превращения в полимеры.

В состав органических радикалов, обрамляющих циклосилиоксаны, могут входить следующие функциональные группы: хлоралкильная или хлорарильная — RCl , нитрильная — CN , эфирная — COOR , гидроксильная — OH , аминная — NH_2 , тиольная — SH и т. д.

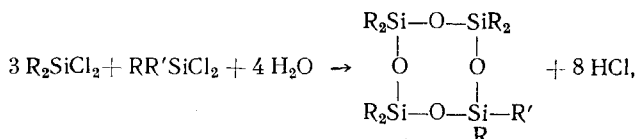
Химия карбофункциональных производных кремния, в том числе и карбофункциональных органоциклосилиоксанов, подробно рассмотрена в обзоре Джорджа, Пропера и Эллиота⁴²², а также в книге Петрова и сотрудников⁴²³.

Методы синтеза карбофункциональных производных кремния можно разделить на две группы: 1) синтезы, протекающие с образованием силоксанового цикла и 2) синтезы, основанные на превращениях в органических радикалах, обрамляющие циклосилиоксаны.

Для синтеза органоциклосилоксанов с функциональными группами в органическом радикале могут быть использованы обычные методы гидролиза и согидролиза, применяемые для синтеза обычных органоциклосилоксанов. Однако необходимо иметь в виду, что реакцию гидролиза или согидролиза можно использовать для синтеза таких производных циклосилоксанов, которые не содержат гидролизующихся функциональных групп. Так, хлоралкил- и хлорарилциклосилоксаны могут быть получены гидролизом из соответствующих дихлоралкил(арил)дихлорсиланов, например ¹⁰⁶:



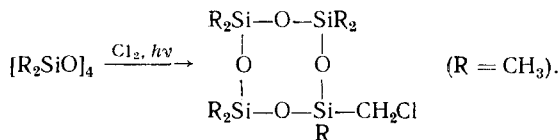
Возможен также гидролиз дианалкилпроизводных ⁴²⁴⁻⁴²⁶. Согидролизом диметилдихлорсилана с метил α - и β -цианэтилдихлорсиланами были получены соответственно гептаметил- α - и гептаметил- β -цианэтилциклотетрасилоксаны ⁴²⁷:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CHCNCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Так как очень часто функциональные группы реакционноспособны, получение циклосилоксанов с карбофункциональными группами обычными методами затруднено. Поэтому для синтеза циклосилоксанов, содержащих функциональные группы в органическом радикале, широко используются различными реакциями замещения в органическом радикале, связанном с атомом кремния в цикле.

Химические превращения в органическом радикале. Одной из интересных реакций является хлорирование метильных радикалов у атома кремния в органоциклосилоксанах элементарным хлором, приводящее к образованию хлорметильных производных органоциклосилоксанов. Так, при фотохимическом хлорировании октаметилциклотетрасилоксана с 70%-ным выходом образуется гептаметил(хлорметил)циклотетрасилоксан ⁴²⁸⁻⁴³⁰:

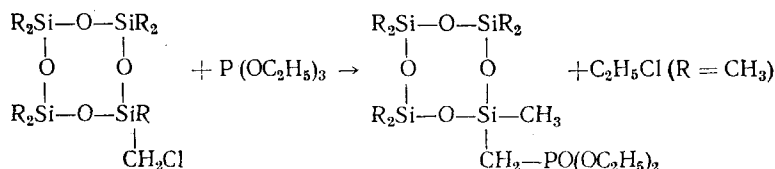


Аналогичным образом хлорируют и пентамер ⁴³¹.

Ценность хлорированных метилциклосилоксанов заключается в том, что их полимеризацией можно получить хлорированные масла, каучуки и твердые полимеры, обладающие повышенной морозостойкостью, термостабильностью, хорошей адгезией и пониженной набухаемостью в растворителях ⁴³⁰. Характерной чертой хлорметильных групп является их способность вступать в реакции замещения с сохранением силоксанового цикла. Циклосилоксаны, содержащие хлорметильные группы, реагируют с металлическим магнием, образуя гриньяровский реактив, который затем можно превратить в карбоксиметилциклотетрасилоксан ^{432, 433}, либо в оксиалкил- ^{434, 435} и цианалкилциклотетрасилоксаны ⁴³⁶. Хлорметильные группы циклосилоксанов довольно легко реагируют с иодистым калием ^{437, 438}, солями органических кислот ^{301, 439, 440}, соединениями, содержащими N-алкил(арильные) группы ⁴⁴¹⁻⁴⁴³, меркаптидами метал-

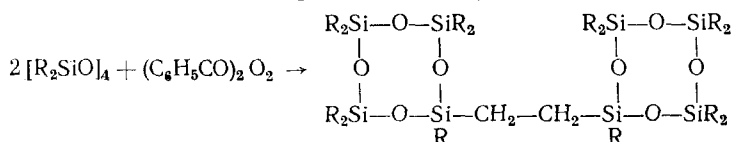
лов^{444, 445}. Интересно отметить, что аминоалкилзамещенные органоциклосилоксаны легко полимеризуются при комнатной температуре⁴⁴¹.

Хлорметилциклосилоксаны способны вступать в перегруппировку Арбузова⁴⁴⁶:



Действием хлористого сульфурила на $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ удастся получить $(\text{CH}_3)_7(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl})\text{Si}_4\text{O}_4$ ^{447, 448}.

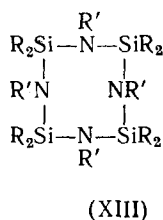
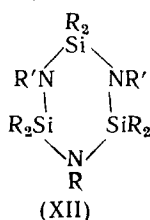
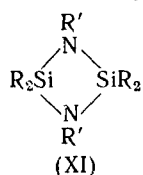
Перекись бензонла действует на октаметилциклотетрасилоксан, образуя бис(гептаметилциклотетрасилоксанил)этан^{337, 449}:



Подобное превращение октаметилциклотетрасилоксана вызывается также облучением. Эти реакции являются модельными для вулканизации полидиметилсилоксанового каучука. Описанные здесь бициклические соединения могут полимеризоваться с раскрытием силоксанового цикла; их используют при полимеризации циклосилоксанов в качестве добавок для частичного сшивания цепей.

2. Циклосилазаны

Соединения, содержащие связи SiN в цикле, известны в литературе под названием «циклосилазанов». До сих пор описаны циклы, содержащие две, три или четыре SiN-группы:

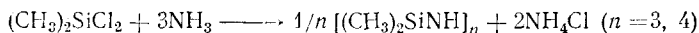


В описанных соединениях R является либо алкильным (арильным) радикалом, либо алкокси- или амино-группой; R', либо водородом, либо углеводородным или алкилсилильным радикалом. Первые неорганические соединения, содержащие связь SiN, были получены аммонолизом хлорсиланов. Известно, что моноциклические соединения получают из дифункциональных мономеров. Так, аммонолизом дихлорсилана^{451, 452} в зависимости от условий реакции были получены твердые и маслообразные продукты, имеющие общий состав $[\text{H}_2\text{SiNH}]_n$, где $n=7-8$. Однако необходимо отметить, что определение степени полимеризации криоскопическим методом в этом случае дало лишь приблизительные результаты.

Если реакцию четыреххлористого кремния с аммиаком проводить при высокой температуре (825°) в газообразном состоянии⁴⁵³, то образуются низкомолекулярное линейное соединение $\text{Cl}_3\text{SiNHSiCl}_3$ и циклический тет-

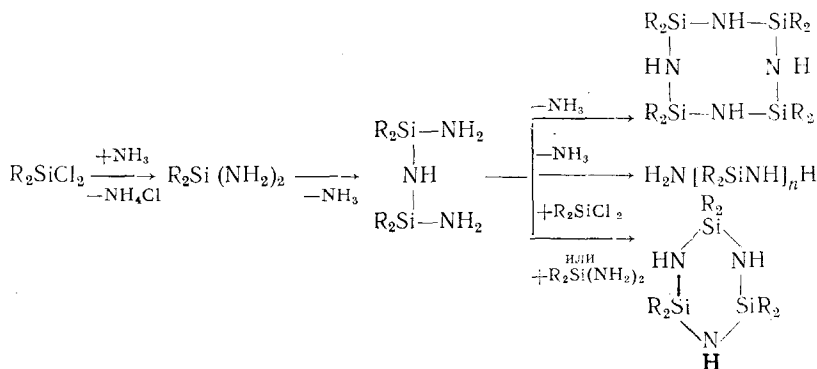
рамер $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Cl}_{10}$, имеющий строение XIII ($\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}'=\text{SiCl}_3$). При реакции четыреххлористого кремния с азотом под влиянием тлеющего электрического разряда образуется гамма продуктов^{454,455}, в том числе циклические тримеры (XII, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}'=-\text{SiCl}_3$) и тетрамеры (XIII, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}'=\text{SiCl}_3$).

Первые органоциклосилазаны были получены в 1948 г. аммонолизом диметилдихлорсилана^{91,457,458}:



Из реакционной смеси легко выделяются жидкий тример $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ и кристаллический тетрамер $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$. Реакция аммонолиза была потом применена и для получения других органоциклосилазанов: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiNH}]_n$ ($n=3,4$)⁹¹; $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiNH}]_3$ ⁴⁵⁹; $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiNH}]_3$ ⁴⁵⁹; $[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiNH}]_3$ ⁴⁶¹; $[\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{SiNH}]_4$ ⁴⁶²; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2\text{SiNH}]_n$ ($n=3,4$)⁴⁶².

Механизм аммонолиза органоциклохлорсиланов не совсем ясен. Выделение некоторых органосиландиаминов $\text{R}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$, когда органический радикал вызывает стерические затруднения, препятствующие дальнейшей конденсации, например (трет.- C_4H_9) $_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ и получение линейных органоциклохлорсиланов $\text{H}_2\text{N}-\text{SiR}_2-\text{NH}-\text{SiR}_2-\text{NH}_2$ ^{460,463}, позволяют предположить, что образование органоциклосилазанов происходит одновременно с образованием линейных органосилазанов по схеме:

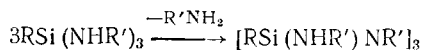


Однако условия, которые определяют направление реакции в ту или иную сторону, мало изучены. Направление реакции определяется природой органического радикала, применяемым растворителем, температурой реакции, концентрацией исходных продуктов и т. п.

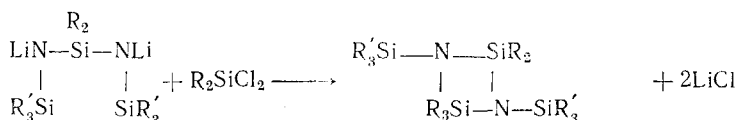
Аналогичным образом можно получить и органоциклосилазаны с функциональными группами у атома кремния. Так, при аммонолизе диалкокси- или диароксидихлорсиланов были получены полиалкокси(арокси)циклосилазаны: $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiNH}]_n$ ⁴⁶⁴; $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiNH}]_n$ ⁴⁶⁴; $[(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{SiNH}]_3,4$ ^{465,466}; $[(\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiNH}]_3$ ⁴⁶⁷; $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{SiNH}]_3$ ⁴⁶⁵. Так же как в случае алкилпроизводных галоидсиланов, при аммонолизе высших алкокси- и ароксисиланов циклизация затруднена, по-видимому, из-за стерических факторов. В этих случаях в основном образуются диалкоксидиаминосиланы $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ и тетраалкоксидиаминодисилазаны $(\text{RO})_2(\text{NH}_2)\text{SiHNSi}(\text{NH}_2)(\text{OR})_2$, которые превращаются в циклосилазаны только при длительном нагревании⁴⁶⁵.

Диалкил(диарил)дихлорсиланы реагируют с первичными аминами, как правило, с образованием диалкил(диалкиламино)силанов $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR}')_2$ ⁴⁵⁰. Этим способом удается получить и циклосилазаны. Так, при реакции диметилдихлорсилана с анилином, кроме $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, можно выделить и N-фенилзамещенный циклотрисилазан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNC}_6\text{H}_5]_3$ ⁴⁵⁶.

Недавно были описаны замещенные алкиламино-группами органоциклосилазаны⁴⁶⁸, которые получают термическим разложением алкил(триалкиламино)силанов $\text{RSi}(\text{NHR}')_3$.



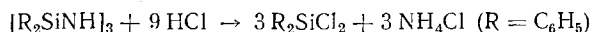
Описанные до сих пор методы приводили к образованию только циклических тримеров и тетрамеров. Димеры, содержащие четырехчленный силазановый цикл строения XI, получают при аммонолизе бис(триалкилсилокси) дихлорсилана $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$ ⁴⁶⁹, термическом разложении N-триалкилсилилциклосилазанов $[\text{R}_2\text{SiNSiR}_3]$ ⁴⁷⁰ или путем следующей реакции обменного разложения⁴⁷⁰:



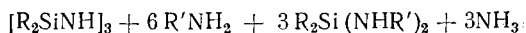
Все органические производные циклосилазанов являются бесцветными жидкостями или кристаллами, хорошо растворимыми в органических растворителях. Были изучены физические свойства и строение ряда органоциклосилазанов, ИК-спектры⁴⁷¹⁻⁴⁷³, спектры комбинационного рассеяния⁴⁷², спектр ядерного магнитного резонанса⁴⁷⁴. Как следует из спектральных данных^{472, 475}, неподеленная пара электронов азота частично делокализуется за счет 3*d*-орбит кремния, поэтому связь SiNHSi имеет частичный двоевязный характер (порядок связи равен 1,18). Это позволяет предполагать, что в циклосилазанах проявляется частичный ароматический характер⁵. Для связи $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ в циклосилазанах характерны полосы поглощения $928-932$ и 1169 см^{-1} в тримере и 939 и 1183 см^{-1} в тетрамере⁴⁷³.

Диметилциклосилазаны были изучены электронографическим методом^{251, 252}, в результате чего были определены длины связей и валентные углы: $\text{Si}-\text{N}=1,78 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\angle \text{NSiN}=111 \pm 5^\circ$, $\angle \text{SiNSi}=117 \pm 4^\circ$ (в тримере) и $123 \pm 4^\circ$ (в тетрамере). Для установления точного строения органоциклосилазанов требуются дополнительные исследования, так как по спектральным данным шестичленный цикл Si_3N_3 плоский (симметрия D_{3h})⁴⁷², а на основании электронографических данных этот цикл считается неплоским²⁵¹. Восьмичленный цикл Si_4N_4 неплоский.

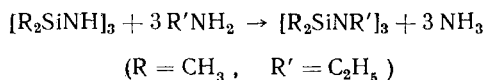
Органоциклосилазаны представляют собой термоустойчивые вещества, выдерживающие нагревание при высоких температурах. В гидролитическом отношении органоциклосилазаны менее устойчивы и при гидролизе водой расщепляются на аммиак и диорганодигидроксисилан или органосилоксан. Большую роль при гидролитических процессах органоциклосилазанов играет pH среды. Так, в кислой среде органоциклосилазаны гидролизуются легко, отщепляя соль аммония, в то время как в щелочной среде они совершенно устойчивы к гидролизу⁴⁷⁶. Хлористый водород расщепляет органоциклосилазаны с образованием соответствующего диорганодихлорсилана и соли аммония⁴⁷¹:



Недавно опубликованы интересные данные о реакциях переаминирования органоциклосилазанов аминами. Первичные амины довольно легко раскрывают силазановые циклы в том случае, если берется избыток амина, с образованием диорганоди(алкиламино)силанов⁴⁶⁰:

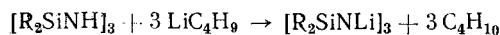


В случае же переаминирования органоциклосилазанов анилином, взятым в эквивалентном количестве, удается выделить N-замещенные циклосилазаны ⁴⁷⁷:

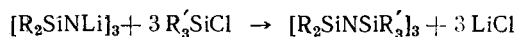


Следует отметить, что в результате этой реакции всегда образуются N-замещенные циклотрисилазаны, независимо от того, были ли исходные вещества циклотри- или тетрасилазанами ⁴⁷⁷.

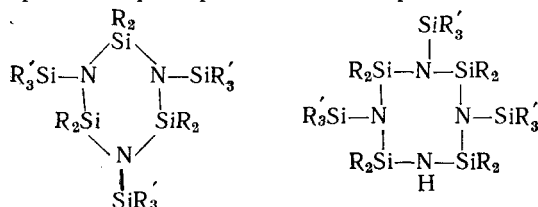
Очень интересна также реакция замещения водорода >NH-группы в органоциклосилазанах литием. Циклосилазаны реагируют с бутиллитием в *n*-гексане, образуя N-литийорганосилоциклосилазаны, в виде кристаллических веществ, устойчивых в атмосфере азота ⁴⁷⁸:



При помощи бутиллития можно заменить атом водорода 1, 2 или 3 >NH-групп на литий. N-литийпроизводные циклосилазанов легко реагируют с органохлорсиланами с образованием N-силилзамещенных циклосилазанов ⁴⁷⁸:



Получены тримеры и тетрамеры подобного строения:

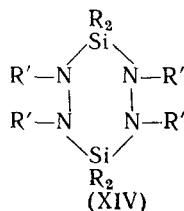


Нагреванием при 300—325° и 350—410° гексаметилдисилазана с гексаметилциклотрисилазаном из реакционной смеси выделяют линейный октаметилтрисилазан, что указывает на раскрытие цикла ⁹¹.

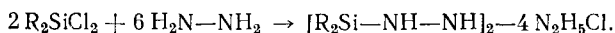
Циклосилазаны могут служить исходными веществами для синтеза полимеров. Описаны полимеризация гексафенилциклотрисилазана ⁴⁷⁹ и получение силазансилоксановых сополимеров ⁴⁸⁰. Кстати, полимеры со связью SiN считаются очень перспективными термоустойчивыми материалами ⁴⁸¹. Описано также применение циклосилазанов в качестве гидрофобизирующих веществ ^{457, 482—484}, ингибиторов коррозии ^{466, 480, 485}, или модифицирующих агентов для меламино-формальдегидных смол ⁴⁷⁹ или отвердителей эпоксидных смол ⁴⁸⁶.

3. Дисилатетразины

Интересный класс циклических соединений представляют собой органоциклодисилатетразины следующего строения:



Дисилатетразины получают реакцией диорганодихлорсиланов с гидразином ^{487, 488}:

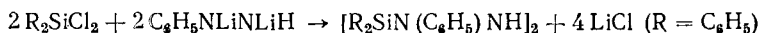


В случае, если $R=CH_3$ получают только высокомолекулярные линейные полигидразинсиланы $[(CH_3)_2SiNHNH]_n$, представляющие собой масло- или стеклообразные продукты ^{488, 489}. В случае же $R=C_6H_5$ получается циклическое соединение XIV, где $R=C_6H_5$, $R'=H$. Аналогичным образом реагирует фенилгидразин с диорганодихлорсиланами, что приводит к циклическим продуктам ⁴⁸⁸

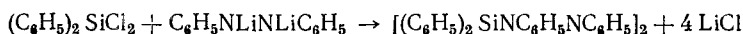


($R=CH_3, C_6H_5$).

Другая возможность синтеза циклических дисилатетразинов состоит в реакции диорганодихлорсиланов с литийзамещенным фенилгидразином ⁴⁸⁸:



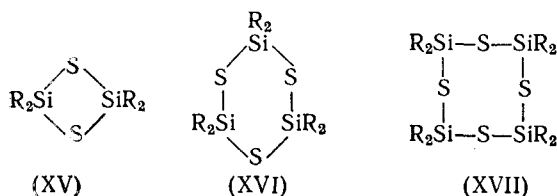
Гексафенилциклодисилатетразин образуется и при использовании дилитийазобензола ⁴⁹⁰:



Химические свойства циклических дисилатетразинов зависят от степени замещения атома азота. Тетрафенилциклодисилатетразин $[(C_6H_5)_2SiNHNH]_2$ очень чувствителен к гидролизу, в то время как гексафенилциклодисилатетразин $[(C_6H_5)_2SiNC_6H_5NH]_2$ не гидролизуется водой и разбавленными кислотами, а октафенилциклодисилатетразин $[(C_6H_5)_2SiNC_6H_5NC_6H_5]_2$ полностью устойчив на воздухе и в присутствии воды.

4. Циклосилтианы

В литературе описан ряд неорганических и органических производных 4-, 6- и 8-членных циклов, состоящих из 2, 3 и 4 звеньев SiS :



В известных неорганических соединениях силтиановые циклы обрываются атомами галогена. Первый представитель этого класса — тиохлорид кремния Cl_2SiS — получен реакцией четыреххлористого кремния с сероводородом ⁴⁹⁴⁻⁴⁹⁵ наряду с соединением Cl_3SiSH .

В присутствии пиридина ⁴⁹⁶ четыреххлористый кремний реагирует с сероводородом, образуя циклический димер $[Cl_2SiS]_2$. В газообразном состоянии реакция $SiCl_4$ с сероводородом идет только при температурах выше 500° (оптимальная температура 650°) с образованием Cl_3SiSH , $Cl_3SiSSiCl_3$ и $[Cl_2SiS]_n$, $n=4$, и строение соответствует формуле XVII ($R=Cl$) ⁴⁹⁷. Удалось разъяснить сложный характер этой реакции, изучая ее в интервале температур $700-1000^\circ$; было установлено ⁴⁹⁸, что состав продуктов реакции сильно зависит от температуры (см. схему 3).

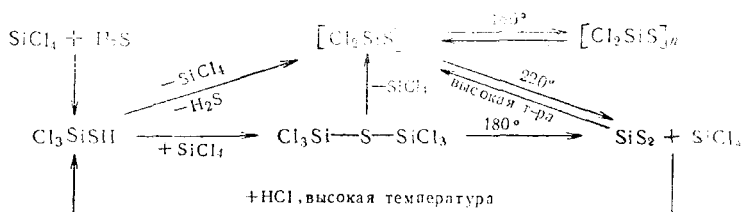
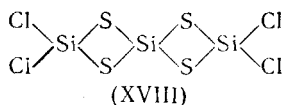


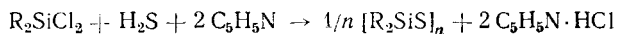
Схема 3

Было выделено и соединение $\text{Si}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$, которому приписали строение XVIII. При нагревании при 180° кристаллический димер $[\text{Cl}_2\text{SiS}]_2$ превращается в жидкий полимер с молекулярным весом, близким к тетрамеру $[\text{Cl}_2\text{SiS}]_4$. Тем не менее, в чистом виде выделить тетрамер не удалось.



Изучение спектра комбинационного рассеяния⁴⁹⁹ подтвердило циклическое строение димера $[\text{Cl}_2\text{SiS}]_2$ с плоским циклом Si_2S_2 .

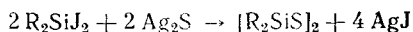
Органоцикლოსилтианы $[\text{R}_2\text{SiS}]_n$ были впервые описаны в 1952 г.⁵⁰⁰ При пропускании сероводорода через раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ в петролейном эфире в присутствии пиридина, образуется циклический димер $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiS}]_2$, имеющий строение XV ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). В дальнейшем при помощи этой реакции, протекающей по схеме:



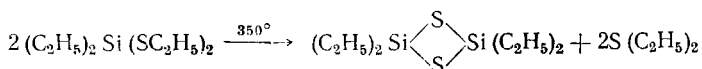
были получены циклосилтианы с различными органическими радикалами у кремния: метильными⁵⁰¹⁻⁵⁰³, этильными^{500, 504}, *n*-пропильными^{501, 504}, фенильными⁵⁰⁵.

Следует отметить, что при тиогидролизе диметилхлорсилана при нормальной температуре образуется циклический тример $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$ ^{502, 503}. При нагревании тримера в токе сероводорода⁵⁰³ происходит интересная реакция перестройки силтианового цикла с образованием димера $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_2$. Превращение тримера в димер при нагревании наблюдается и в случае этил- и пропиловых производных; возможно также обратное превращение димера в тример⁵⁰⁴.

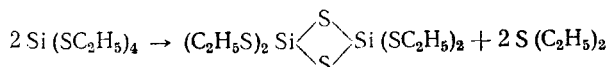
Тетраэтилдисилтиан⁵⁰¹ и тетраметилдисилтиан⁵⁰⁶ были получены также реакцией диалкилдиодсилана с сульфидом серебра:



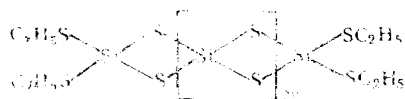
Циклосилтианы образуются и в результате термического разложения меркаптосиланов. Так, при нагревании $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ при 350° образуется тетраэтилциклодисилтиан⁵⁰⁷.



Аналогично, нагревание тетраэтилмеркаптосилана приводит к циклодисилтиану⁵⁰⁷ с функциональными группами:



При проведении этой реакции был выделен и продукт состава $\text{Si}_{22}\text{S}_{42}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$, имеющий строение:



такое соединение является промежуточным продуктом при получении сульфида кремния $[\text{Si}_2\text{S}_2]_n$ разложением меркаптосиланов.

Органоциклосилтианы — бесцветные жидкие или кристаллические вещества. В присутствии воды (и даже влаги воздуха) они легко гидролизуются с образованием соответствующим органоциклоксисиланов или органосилоксанов и сероводорода.

Строение органоциклосилтианов было изучено различными физическими методами. Были определены радиально-рентгеновские метилпроизводных циклосилтианов²²³ для которых найдены следующие значения: $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}_2$, $d = 0,32$; $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}_2$, $d = 1,0$. Следовательно, четырехчленный цикл Si_2S_2 является плоским; бесцикличный — Si_2S_3 — неросским.

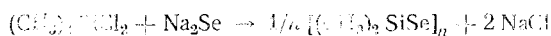
При помощи рентгенографического метода было подтверждено циклическое строение димера и тримера. Были найдены следующие межатомные расстояния и углы связей: $\text{Si} \cdots \text{Si}$ $2,18 \pm 0,03$ Å в димере и $2,15 \pm 0,03$ Å в тримере; $\angle \text{SSiS}$ 105° в димере и 113° в тримере; $\angle \text{SiSSi}$ 75° в димере и 110° в тримере.

Были изучены также ИК-спектры метилциклосилтианового димера и тримера⁵⁰² и спектры комбинационного рассеяния⁴⁹⁹ димера $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}_2$, на основании которых также подтверждено их циклическое строение. Предполагается, что шестичленный цикл Si_3S_3 имеет конфигурацию «ванны»⁵⁰².

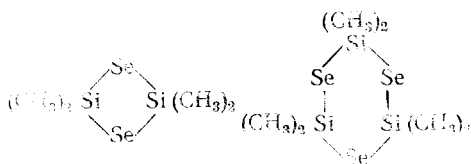
Возможности практического применения органосилтианов ограничены из-за их малой гидролитической устойчивости. Тем не менее, в патентной литературе⁵⁰⁵ указывается на возможность их применения в качестве добавок к органосилоксановым и углеводородным маслам и в качестве ингибиторов и фунгицидов.

5. Циклосилселаны

Циклы, состоящие из кремния и селена, были получены только в виде метилпроизводных⁵⁰⁹ при реакции диметилдихлорсилана с селенидом натрия:



Были выделены два продукта: димер и тример с циклическим строением:

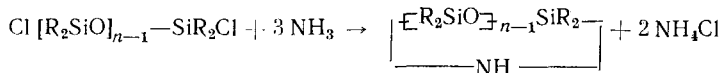


Димер является кристаллическим продуктом, тример — жидким, с отрицательным зарядом. Оба вещества гидролитически мало устойчивы.

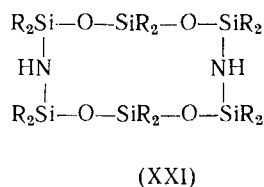
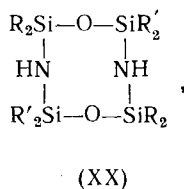
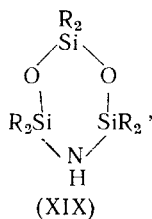
III. СМЕШАННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

При рассмотрении строения и свойств органоциклоксилосоксанов видно, что они являются прототипами неорганических циклов кремния; следовательно, можно осуществить частичное замещение атомов кремния и кислорода в этих циклах на другие элементы и получить таким образом циклы, содержащие, наряду с кремнием, алюминий, бор, фосфор, титан, азот и другие элементы. Так, кислород можно частично заместить на азот или серу и получить, соответственно, циклосилазоксаны и циклосилтиоксаны. Кремний можно частично заменить на бор, алюминий, фосфор, мышьяк, сурьму, титан с образованием соответствующих органоциклоэлементосилоксанов. Такие смешанные гетероциклы являются переходными соединениями между органоциклоксилосоксанами и другими неорганическими циклами.

Органоциклоксилазоксаны были получены реакцией аммонолиза α,ω -дихлорсилосоксанов при низких температурах ^{75, 122, 510}:

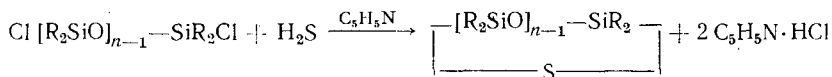


Реакция ранее была описана в патенте ⁵¹¹, однако чистые циклические соединения автором патента выделены не были. Описаны следующие органоциклоксилазоксаны ^{75, 510}:

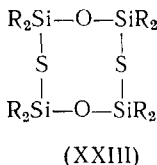
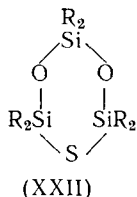


где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, CH_3 . Полученные соединения, за исключением октаметилциклотетрасилазодиоксана, являются бесцветными веществами. Октаметилциклотетрасилазодиоксан — кристаллическое вещество с т. пл. 40° , кристаллизующееся в виде призматических или игольчатых кристаллов. Все они хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Органоциклоксилтиоксаны были получены при тиогидролизе α,ω -дихлорсилосоксанов в присутствии пиридина ⁵¹²

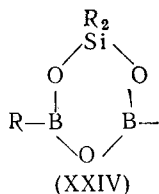


Изучен синтез метилпроизводных циклов этого типа:



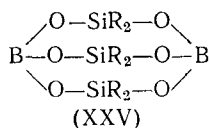
Гексаметилциклотрисилтиодиоксан — бесцветная прозрачная жидкость с т. кип. $172,5^\circ$, а октаметилциклотетрасилтиодиоксан — кристаллическое вещество с т. пл. $38-42^\circ$, оба хорошо растворяются в различных органических растворителях.

Синтез *циклодиборсилтриоксанов* строения XXIV был осуществлен при нагревании 2—3 молей арил- или циклоалкилборной кислоты с диарилсиландиолами в присутствии кислого катализатора⁵¹³. Интересно отметить, что если в реакцию брать исходные соединения в отношении Si : B = 1 : 1, то циклы с таким соотношением не получаются, а образуются циклодиборсилтриоксан; часть диалкилдигидроксисилана остается непрореагировавшей.



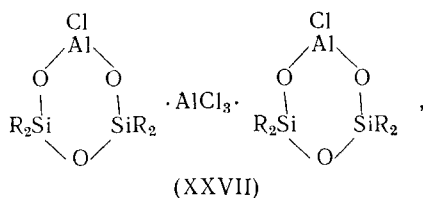
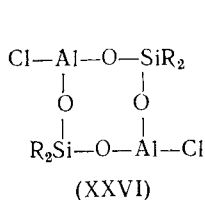
Указывается на возможность применения полученных органоциклоборосилоксанов в качестве добавок к полимерам для придания им стойкости к горению и способности поглощать нейтроны, сцинтилляционных агентов, активных компонентов фунгицидных, бактерицидных и инсектицидных составов, теплообменных сред, добавок к смазочным материалам и т. п.⁵¹³. Эти данные, вероятно, несколько преувеличены.

Имеются сведения¹⁹⁸ о получении⁵¹⁴ бициклического боросилоксана (XXV):



Однако метод получения и свойства этого вещества не описаны.

Впервые данные о получении *циклоалюмосилоксанов* появились в патентной литературе²⁶⁴. Указано, что при реакции треххлористого алюминия с органоциклотетрасилоксанами образуются циклические алюмосилоксаны строения (XXVI).

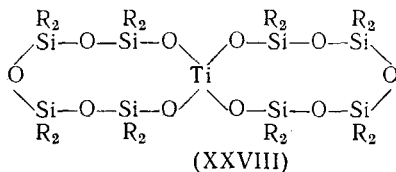


где R = CH₃, C₂H₅.

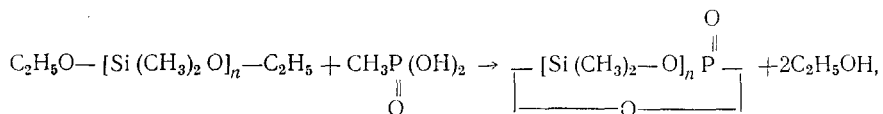
Другие авторы показали⁵¹⁵, что при взаимодействии AlCl₃ с циклотетрасилоксанами образуется 1,3-дихлортетраалкилдисилоксан и комплексное соединение строения (XXVII).

Циклы, состоящие из алюминия, кремния и кислорода, но без органического обрамления, содержатся и в некоторых природных силикатах. Моноциклический анион [AlSi₅O₁₈]¹³⁻, образованный заменой одного атома кремния на алюминий в цикле [Si₆O₁₈]¹²⁻, был найден в координерите⁵¹⁶ α-Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈] и индиалите⁵¹⁷ γ-Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈].

Несмотря на то, что в литературе описан ряд титаносилоксановых соединений, существует только одно сообщение⁵¹⁸ о получении *органоциклотитаносилоксана*. При взаимодействии тетрабутоксититана с дифенилдигидроксисилоном образуется соединение строения (XXVIII):

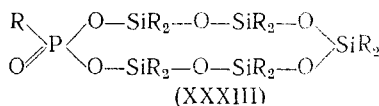
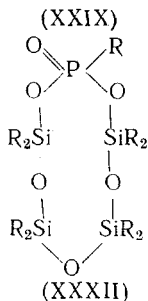
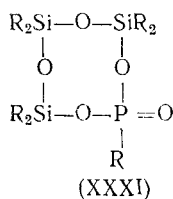
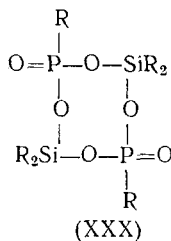
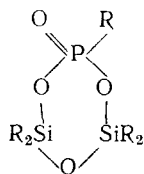


Реакцией α,ω -диэтоксидиметилсилоксанов с метилфосфиновой кислотой был получен ряд циклофосфосилоксанов⁵¹⁹.



где $n=1-5$.

Выделены следующие представители этого нового класса неорганических циклов с органическим обрамлением⁵¹⁹:

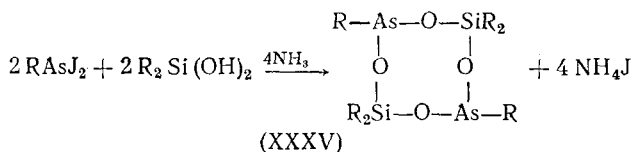


Полученные соединения очень легко гидролизуются водой с образованием метилфосфиновой кислоты и полидиметилсилоксанов. Изучение полимеризации диметилциклофосфорсилоксанов при действии катализаторов кислотно-щелочного типа показало⁵²⁰, что эти соединения, в отличие от диметилциклосилоксанов, полимеризуются очень плохо. Тем не менее, диметилциклофосфорсилоксаны гладко сополимеризуются с октаметилциклотетрасилоксаном, давая диметилсилоксановый полимер, содержащий в цепи фосфор. Полученные из этих полимеров резины, содержащие 0,02—0,03% фосфора в цепи полимера, обладают большей прочностью на разрыв и большим относительным удлинением по сравнению с резинами из диметилсилоксанового каучука.

Реакцию взаимодействия α,ω -диэтоксидиметилсилоксанов с метилфосфиновой кислотой изучили также Орлов и Воронков⁵²¹, получившие высокомолекулярные вязкие или каучукоподобные полимеры. Такое отличие в характере продуктов объясняется различными температурными условиями, при которых проводились реакции.

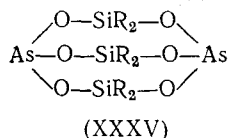
Описаны циклические соединения, в которые входит мышьяк^{198, 522}. При взаимодействии фенилдинодарсина с дифенилдигидроксисилоном

образуется соединение, содержащее восьмичленный арсиносилоксановый цикл:

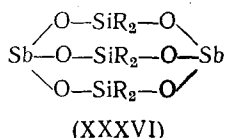


Выделенное циклическое соединение представляет собой кристаллический продукт с т. пл. 145°.

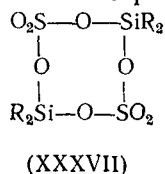
При взаимодействии треххлористого мышьяка с дифенилдиоксисиланом было получено¹⁹⁸ бициклическое соединение строения (XXXV):



Единственным, описанным в литературе, соединением, содержащем сурьму, является продукт реакции триэтоксисурьмы с диметилдиэтоксисиланом, которому авторы⁵²³ приписывают бициклическое строение (XXXVI):



При взаимодействии диметилдихлорсилана со 100%-ной серной кислотой образуется соединение, состав и молекулярный вес которого соответствует соединению циклического строения XXXVII⁵²⁴⁻⁵²⁶.

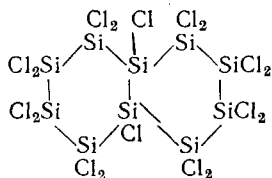


Тетраметилциклодисульфатодисилоксан — кристаллическое вещество с т. пл. 103—120°. Выше 150° оно разлагается с образованием полидиметилсилоксана и SO_3 . Соединения этого класса очень чувствительны к гидролизу. Вода разрушает цикл с образованием серной кислоты и полисилоксанов.

IV. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

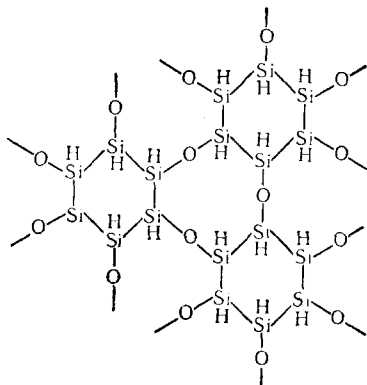
Полициклические соединения кремния также можно классифицировать на гомо- и гетероциклические²⁻⁵.

Гомополициклические соединения содержат циклы, образованные только из атомов кремния. Число таких соединений пока невелико. В качестве примера можно привести персиликохлордекалин $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$, полученный при нагревании $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ ⁵²⁷.



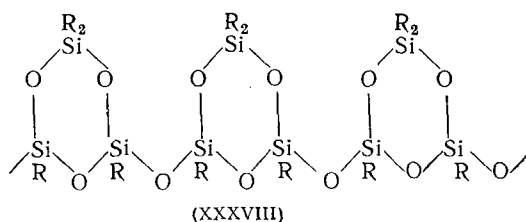
Высокомолекулярными полициклическими соединениями являются $[\text{SiCl}]_x$ и $[\text{SiH}]_x$, содержащие конденсированные шестичленные циклы.

Гораздо больше число гетерополициклических соединений, содержащих циклы, образованные чередованием атомов кремния с другими атомами, такими как кислород, азот, сера. Известны также полициклические структуры, содержащие одновременно гомо- и гетероциклы, — например, силоксен $[\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6]_n$ и его производные^{528–535}, которые построены из шестичленных циклов Si_6H_6 , связанных между собой кислородными мостиками.

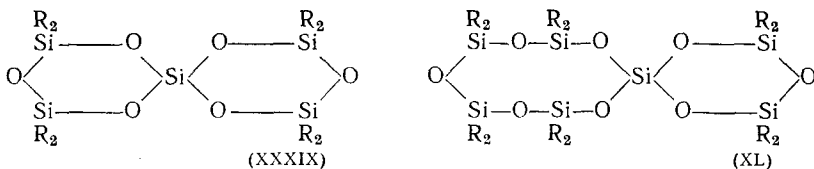


Известные полициклические строения кремния можно классифицировать так^{3–5}:

а) линейные или циклоцепочные полициклические соединения:

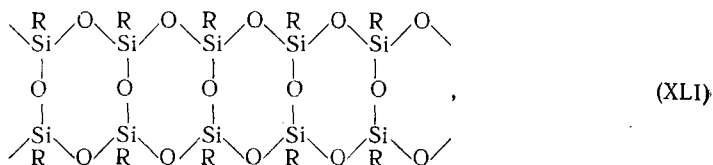


б) спиранные соединения, в которых циклы имеют один общий атом:

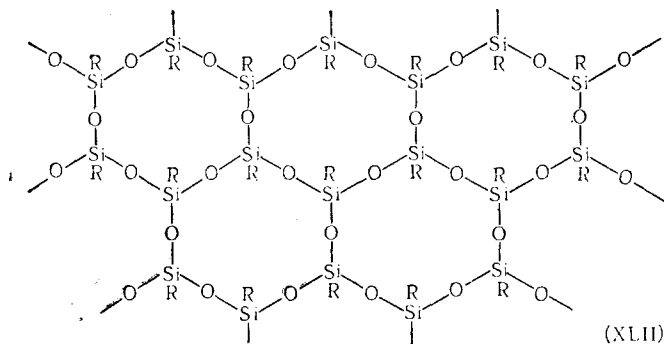


в) конденсированные полициклические соединения, в которых циклы имеют два или больше общих атомов.

Конденсация циклов может иметь место либо в одном направлении, с образованием ленточных (циклолинейных) полициклических полимеров:



ли бо в двух направлениях (в плоскости) с образованием сетчатых структур



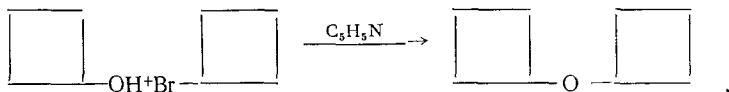
(XLII)

либо в пространстве, с образованием сшитых сложных трехмерных структур.

Все эти типы полициклических соединений встречаются в природных силикатах²⁶, а среди синтетических соединений — в органических производных силоксанов. В данном обзоре из-за обилия материала полициклические силикаты не рассматриваются.

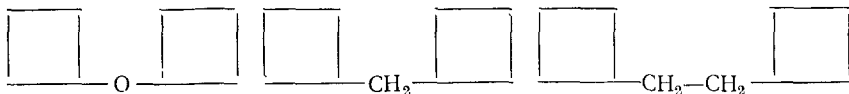
Существуют как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные полициклические соединения. Наибольшее число низкомолекулярных полициклических соединений основано на кремнийкислородном скелете. Полициклосилоксаны образуют все типы упомянутых полициклических структур.

Соединения, в которых циклы связаны мостиками, образуются либо реакциями конденсации⁵³⁶:

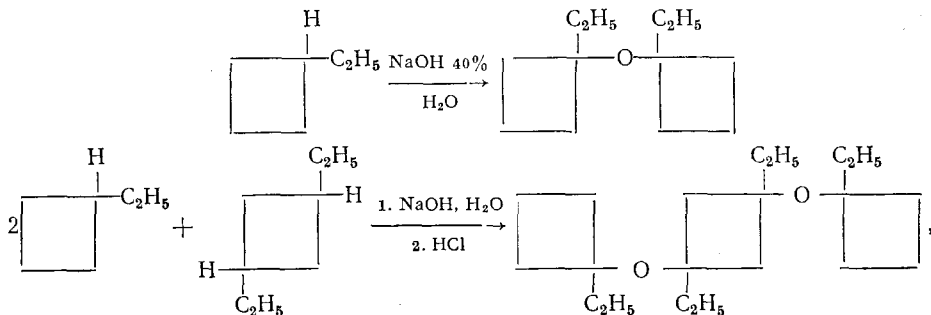


где $\square = (\text{CH}_3)_7\text{Si}_4\text{O}_4-$,

либо при действии на октаметилциклосилоксан частицами высоких энергий (радиационное облучение). В этом случае образуются разные продукты, в которых циклы связаны через кислородные, метиленовые или этиленовые мостики:



Описан метод синтеза полициклосилоксанов путем щелочного гидролиза гидроциклосилоксанов и конденсации полученных гидроциклосилоксанов⁵³⁷:

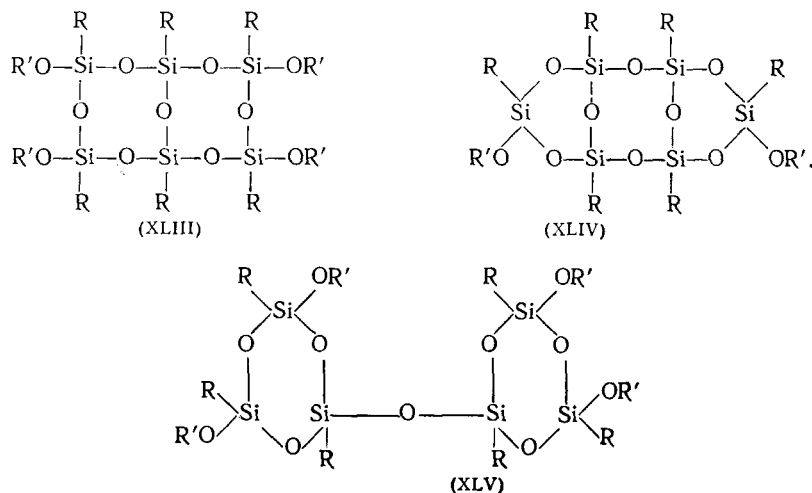


где $\square =$ цикл Si_4O_4 , обремененный CH_3 -группами.

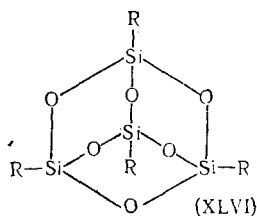
При согидролизе $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{RCH}_2\text{SiCl}_2$ ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$)⁴²⁷ кроме моноциклических продуктов было выделено также и полициклическое соединение, для которого на основании анализа и ИК-спектров предложено трициклическое строение.

Спироциклосилоксаны (XXXIX), (XL) были получены при термической деструкции продукта согидролиза диметилдихлорсилана с четыреххлористым кремнием^{538,539}. Октаметилспироциклопентасилоксан был изучен рентгенографически^{540,541}, что подтвердило его строение ($\text{SiO} = 1,64 \pm 0,03 \text{ \AA}$).

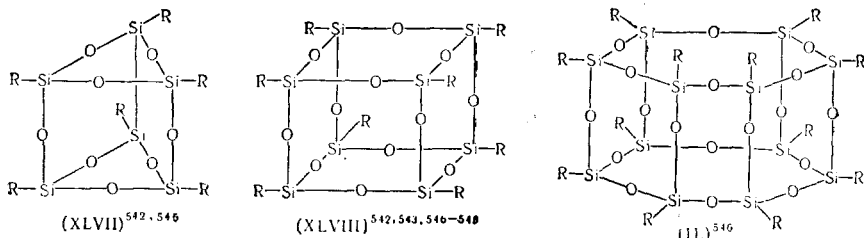
При гидролизе метил- и этилтриэтоксисилана^{542,543} были выделены циклические соединения, состав которых соответствует строению XLIII и XLIV. Возможно также строение XLV с мостиковой связью:



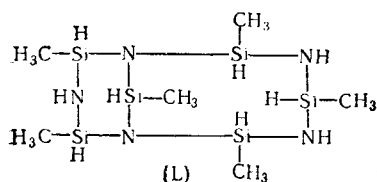
При гидролизе трехфункциональных производных образуются разного типа полициклические органосилоксаны. Описаны органоциклосилоксаны со структурой типа уротропина (XLVI, $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7-$, трет.- C_4H_9)^{544, 545}.



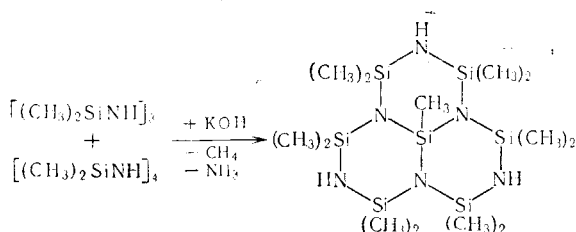
Получены интересные пространственные полициклические соединения XLVII, XLVIII, IL (при термической деструкции продуктов гидролиза RSiX_3)⁵⁴²⁻⁵⁴⁸:



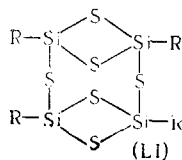
Описаны также полициклические соединения со связями SiN и SiS. При аммонолизе $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ было выделено ⁴⁶² соединение строения L.



При каталитической перегруппировке смеси гексаметилциклотрисилазана с октаметилциклотетрасилазаном в присутствии KOH было получено трициклическое соединение ⁵⁴⁹:

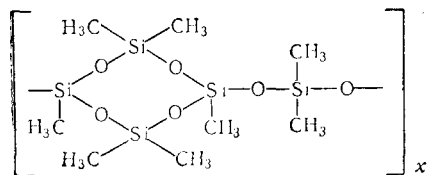


При реакции алкилтрихлорсиланов с сероводородом образуются полициклические соединения строения LI ^{550, 551}.

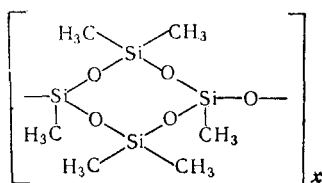


Циклолинейные высокомолекулярные соединения строения XXXVIII образуются при согидролизе органотрихлорсиланов с диорганодихлорсиланом ⁵⁵²⁻⁵⁵⁵. Такие же полициклические соединения образуются при окислении этильных групп в $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ или при расщеплении фенильных групп в том же продукте под действием серной кислоты ³⁷⁴⁻³⁷⁷.

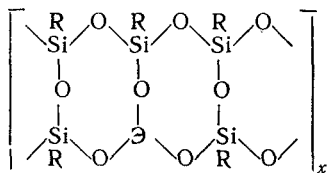
При согидролизе гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксана и диметилдихлорсилана ⁵⁵⁶ образуются полимеры следующего строения:



При простом гидролизе гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксана образуется линейный полимер:

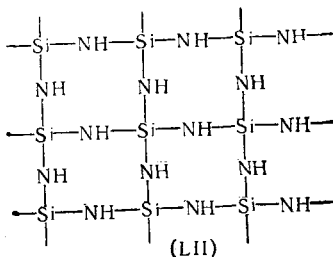


Циклолинейные конденсированные полисилоксаны строения XLI получены при гидролизе органотрихлорсиланов RSiCl_3 ($\text{R}=\text{H}$, алкил, арил). Известны как неорганические прототипы этого класса⁵⁵⁷, так и органические производные. Фенилпроизводным полисилоксана $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_x$ приписывают стереорегулярное строение^{558, 559} (цис-синдиотактическое). Такое же полициклическое строение имеют и полиорганосилоксаны, полученные при согидролизе органотрихлорсиланов и галогенидов алюминия, титана, олова^{1, 2 560}:

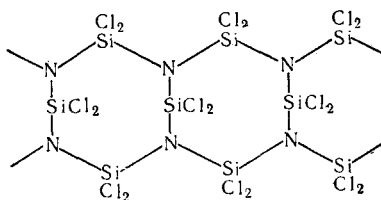


где $\text{Э}=\text{Al}$, Ti , Sn . Эти полимеры по термографическим данным обладают высокой термостойкостью.

Полициклосилазаны образуются при аммонолизе полифункциональных хлоридов кремния, HSiCl_3 или SiCl_4 . При аммонолизе четыреххлористого кремния образуется «силикодиимид» $[\text{Si}(\text{NH})_2]_x$, имеющий полициклическое строение LII^{561–563}. Можно предположить, что полициклическим строением обладают также продукты аммонолиза трихлорсиланов.



При реакции четыреххлористого кремния с азотом под действием электрического разряда наряду с моноциклическими и линейными продуктами образуются и сложные полициклические полимеры^{454, 455}:



Неорганические кремнийсодержащие циклические соединения и их органические производные представляют собой большую группу веществ, относящихся к различным классам неорганических и элементоорганических соединений. Циклическая структура их молекул, образованная из неорганических элементов, обуславливает ряд специфических свойств, резко отличных от свойств циклических органических соединений. Высокая реакционная способность неорганических циклов, содержащих кремний, по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам типична для всех известных в настоящее время циклических соединений. Это отличает их от органических карбоциклических соединений и открывает большие возможности для использования их в различных синтезах элементоорганических и неорганических соединений и, особенно, для синтеза полимеров.

Особое значение неорганические циклические соединения, содержащие кремний, приобретают для получения полимеров с неорганическими главными цепями молекул. Кроме того, исследования структуры, свойств, реакционной способности неорганических кремнийсодержащих циклических соединений и их органических производных могут способствовать решению многих теоретических вопросов элементоорганической и неорганической химии.

К рассмотренным соединениям не сводятся все синтетические возможности в этой интересной области; здесь сделано еще очень мало, но имеются большие перспективы. Эти соединения лежат на границе органической и неорганической химии, успехи в их изучении могут оказать плодотворное влияние на развитие этой малоизученной пограничной области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, *Химия и технол. полимеров*, **4**, 26 (1960).
2. К. А. Андрианов, *J. Polym. Sci.*, **52**, 257 (1961).
3. И. Хайдук, *Ж. структ. химии*, **2**, 374 (1961).
4. I. Haiduc, *J. Chem. Educ.*, **38**, 135 (1961).
5. I. Haiduc. *Introducere in chimia ciclurilor anorganice* (Введение в химию неорганических циклов), Edit. Acad. RPR, Bucuresti, 1960.
6. F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.*, **119**, 830 (1921).
7. F. S. Kipping, J. E. Sands, Там же, **119**, 848 (1921).
8. F. S. Kipping, Там же, **123**, 2590 (1923).
9. F. S. Kipping, Там же, **123**, 2598 (1923).
10. A. R. Steele, F. S. Kipping, Там же, **1929**, 2545.
11. F. S. Kipping, Там же, **1924**, 2291.
12. F. S. Kipping, Там же, **1927**, 2978.
13. F. S. Kipping, *Proc. Roy. Soc. London*, **159A**, 239 (1957).
14. H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2076 (1960).
15. A. W. P. Jarvie, H. J. S. Winkler, D. J. Peterson, H. Gilman, Там же, **83**, 1921 (1961).
16. H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie, H. J. S. Winkler, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 5.
17. H. J. Winkler, A. W. P. Jarvie, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4089 (1961).
18. H. Gilman, A. W. P. Jarvie, *Chem. and Ind.*, **1960**, 965.
19. A. W. P. Jarvie, H. S. Winkler, H. Gilman, *J. Org. Chem.*, **27**, 614 (1962).
20. A. W. P. Jarvie, H. Gilman, Там же, **26**, 1999 (1961).
21. F. S. Kipping, A. G. Murray, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 360.
22. C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963 (1949).
23. C. A. Burkhard, *Am. pat.* 2554976 (1950); *C. A.*, **45**, 8809 (1951).
24. G. Urry, *Angew. Chem.*, **70**, 379 (1958).
25. И. Хайдук, *ЖОХ*, **30**, 1395 (1960).
26. H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Akad. Verlag, Leipzig, 1957.
27. W. H. Zachariasen, *Ztschr. Krist.*, **74**, 139 (1930).
28. D. E. Henshaw, *Mineralog. Mag.*, **30**, 585 (1953).

29. B. K. Brunowski, *Acta Physicochim. URSS*, **5**, 863 (1936).
30. B. Gossner, F. Mussnung, *Zbl. Miner.*, **1930**, 81.
31. F. Liebau, M. Sprung, E. Thilo, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **297**, 213 (1958).
32. B. Gossner, F. Mussnung, *Zbl. Miner.*, **1938**, 274.
33. T. Ito, Y. Takeuchi, *Acta Cryst.*, **5**, 202 (1952).
34. W. L. Bragg, J. West, *Proc. Roy. Soc. London*, **111**, 691 (1926).
35. Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева, *ДАН* **73**, 299 (1950).
36. Н. В. Белов, И. П. Бутузов, Н. В. Головастиков, *ДАН*, **87**, 953 (1952).
37. H. G. Heide, K. Boll-Dornberger, E. Thilo, E. M. Thilo, *Acta Cryst.*, **8**, 425 (1955).
38. H. G. Heide, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss., Kl. Chem. Biol. Geol.*, **1955** (1957), 104; *РЖХим.*, **1958**, 3627.
39. В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *ДАН*, **131**, 176 (1960).
40. R. Schwarz, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **276**, 33 (1954).
41. L. Troost, P. Hautefeuille, *C. r.*, **73**, 568 (1871).
42. L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim.*, **7**, 452 (1876).
43. H. Rheinbold, W. Wisfeld, *Lieb. Ann.*, **517**, 197 (1955).
44. W. C. Schumb, D. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2753 (1941).
45. W. C. Schumb, *Chem. Rev.*, **31**, 587 (1942).
46. D. W. S. Chambers, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5088.
47. W. C. Schumb, A. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 261 (1937).
48. D. L. Bailey, E. R. York, *Ам. пат.* 2810626 (1957); *C. A.*, **52**, 1516 (1957).
49. W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 358 (1946).
50. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, *Там же*, **68**, 667 (1946).
51. S. D. Brewer, *Там же*, **70**, 3962 (1948).
52. R. Okawara, E. Asada, T. Watase, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 141 (1953).
53. J. F. Hyde, *Ам. пат.* 2438478 (1948); *C. A.*, **42**, 5264 (1948).
54. J. F. Hyde, *Ам. пат.* 2455999 (1948); *C. A.*, **43**, 3441 (1949).
55. J. Jack, *Англ. пат.* 857343 (1960); *C. A.*, **55**, 15999 (1961).
56. Н. Б. Барановская, *Авт. свид.*, 125252 (1960); *C. A.*, **54**, 12651 (1960).
57. Midland Silicones Ltd., *Англ. пат.*, 817237 (1959); *C. A.*, **54**, 8635 (1960).
58. J. Jack, *Ам. пат.*, 2934550 (1960); *C. A.*, **54**, 14777 (1960).
59. H. J. Fletcher, *Ам. пат.*, 2860152 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 43676.
60. E. R. York, *Англ. пат.*, 774040 (1957); *C. A.*, **51**, 15619 (1957).
61. E. R. York, *Ам. пат.*, 2816124 (1957); *C. A.*, **52**, 2940 (1958).
62. Midland Silicones Ltd., *Англ. пат.*, 799917 (1958); *C. A.*, **53**, 5131 (1951).
63. A. F. Gordon, *Ам. пат.*, 28884432 (1959); *C. A.*, **53**, 17904 (1959).
64. Midland Silicones Ltd., *Англ. пат.*, 832487 (1960); *C. A.*, **55**, 381 (1961).
65. Midland Silicones Ltd., *Англ. пат.*, 835523 (1960); *C. A.*, **55**, 1445 (1961).
66. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, *Пат. ФРГ*, 1044814 (1958); *C. A.*, **55**, 3433 (1961).
67. Midland Silicones Ltd., *Англ. пат.*, 804098 (1958); *C. A.*, **53**, 9060 (1959).
68. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, *ДАН*, **101**, 81 (1955).
69. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, *Хим. пром.*, **1955**, 329.
70. C. R. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **33**, 153 (1958).
71. H. Baba, S. Nishizaki, *Японск. пат.*, 1444 (1957); *C. A.*, **52**, 4678 (1958).
72. E. Inaba, *Японск. пат.*, 961 (1957); *C. A.*, **52**, 4679 (1958).
73. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1585 (1953).
74. G. R. Lucas, R. W. Martin, *Там же*, **74**, 5225 (1952).
75. Н. Н. Соколов, *Методы синтеза полиорганосилоксанов*, Госэнергоиздат, М., 1958.
76. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, *ДАН*, **82**, 909 (1952).
77. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, *Там же*, **101**, 81 (1955).
78. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, Т. А. Красовская, М. А. Клейновская, *ЖОХ*, **27**, 491 (1957).
79. D. G. Dabay, *Ам. пат.*, 2769829 (1956); *C. A.*, **51**, 7403 (1957).
80. J. G. E. Wright, *Ам. пат.*, 2426912 (1947); *C. A.*, **41**, 7809 (1947).
81. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 798, (1941).
82. J. F. Hyde, R. C. De Long, *Там же*, **63**, 1194 (1941).
83. L. F. Frevel, M. J. Hunter, *Там же*, **67**, 2275 (1945).
84. B. A. Bleunstein, *Ам. пат.* 2793198 (1957); *C. A.*, **53**, 5726 (1959).
85. R. Okawara, S. Imaeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 194 (1958).
86. R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 962 (1946).
87. Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов, С. М. Акимова, *ЖОХ*, **26**, 933 (1956).
88. R. O. Sauer, *Ам. пат.*, 2595891 (1952); *C. A.*, **46**, 7821 (1952).

89. British Thompson—Houston Co., Англ. пат., 632955 (1949); С. А., 44, 7886 (1950).
90. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).
91. S. D. Brewer, C. P. Haber, Там же, 70, 3888 (1948).
92. D. T. Hurd, R. C. Osthoff, Там же, 75, 234 (1953).
93. D. G. Dobay, Ам. пат., 2769830 (1956); С. А., 51, 7403 (1957).
94. R. Okawara, E. Asada, T. Watase, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 141 (1953).
95. Н. Н. Соколов, С. М. Акимова, ЖОХ, 26, 2276 (1956).
96. Dow Corning Ltd., Англ. пат., 659011 (1949); С. А., 46, 4853 (1952).
97. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. А. Угарова, ЖОХ, 29, 4059 (1959).
98. P. L. Brown, Ам. пат., 2911427 (1959); С. А., 54, 5467 (1960).
99. Midland Silicones Ltd., Англ. пат., 812252 (1959); С. А., 53, 19880 (1959).
100. Soc. Usines Rhône—Poulenc, Франц. пат., 1142551 (1957); С. А., 54, 1303 (1960).
101. A. N. Pines, Пат. ФРГ 1023463 (1958); С. А., 54, 14125 (1960).
102. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 67, 2173 (1945).
103. V. Bažant, M. Vavruška, Chem. listy, 50, 1786 (1956).
104. R. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 70, 1115 (1948).
105. J. F. Hyde, Ам. пат., 2371050 (1945).
106. G. Schott, H. Berge, Ztschr. anorg. allg. Chem., 297, 44 (1958).
107. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 74, 6275 (1952).
108. C. A. Burkhard, Пат. ФРГ 944903 (1951); С. А., 47, 5966 (1953).
109. R. Robison, F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc. London, 24, 25 (1908).
110. J. M. Hersch, Ам. пат., 2464231 (1949); С. А., 43, 8210 (1949).
111. N. W. Cusa, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1932, 2205.
112. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 81, 4785 (1959).
113. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1615.
114. P. Simons, Пат. ФРГ 888851 (1953); С. А., 52, 12895 (1958).
115. W. H. Nebergall, Angew. Chem., 72, 172 (1960).
116. J. W. Ryan, J. L. Speier, J. Org. Chem., 24, 2052 (1959).
117. G. M. Guzmán, J. L. Orbiso, Annales real. soc. españ. fis. y. quim., 52B, 745 (1956).
118. М. Момонои, N. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 581 (1957); С. А., 53, 5169 (1959).
119. М. Момонои, N. Suzuki, O. Yamaguki, Там же, 78, 1600 (1957); С. А., 54, 1376 (1960).
120. G. W. Holbrook, A. F. Gordon, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., 82, 825 (1960).
121. P. Tarrant, Ам. пат., 2911428 (1959); С. А., 54, 5465 (1960).
122. Н. Н. Соколов, ЖОХ, 29, 258 (1959).
123. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2384384 (1945); С. А., 40, 730 (1946).
124. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Англ. пат., 572331 (1945); С. А., 42, 793 (1948).
125. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Англ. пат., 572401 (1945); С. А., 42, 922 (1948).
126. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2439856 (1945); С. А., 42, 5267 (1948).
127. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2465547 (1949); С. А., 43, 5791 (1959).
128. M. Matsui, J. Sci. Research Inst. Tokyo, 51, 225 (1957); С. А., 57, 12446 (1958).
129. Z. Lasoczki, Roczniki Chem., 31, 837 (1957); С. А., 52, 10005 (1958).
130. S. W. Kantor, R. C. Osthoff, D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 77, 1685 (1955).
131. General Electric Co., Англ. пат., 785384 (1957); С. А., 52, 4229 (1958).
132. F. M. Precopio, Ам. пат., 2867553 (1959); С. А., 53, 5736 (1959).
133. S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., 75, 2712 (1953).
134. R. L. Schaaf, P. T. Kan, C. T. Lenk, J. Org. Chem., 26, 1790 (1961).
135. M. Matsui, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 54, 142 (1960); С. А., 55, 3112 (1961).
136. Dow Chemical Co., Англ. пат., 618459 (1959); С. А., 43, 6221 (1949).
137. K. C. Frisch, R. B. Young, Ам. пат., 2671101 (1954); С. А., 49, 2499 (1955).
138. D. L. Bailey, E. R. York, Англ. пат., 788983 (1958); С. А., 52, 14652 (1958).
139. Н. Н. Соколов, ЖОХ, 29, 248 (1959).
140. R. Okawara, U. Takahashi, M. Sakiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 608 (1957).
141. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, Ю. Ф. Конопченко, Высокомо-
мол. соед., 2, 719 (1960).
142. A. N. Pines, R. Y. Mixer, D. L. Bailey, W. T. Black, Пат. ФРГ, 1060862
(1959); С. А., 55, 13316 (1961).
143. A. N. Pines, R. Y. Mixer, D. L. Bailey, W. T. Black, Англ. пат., 847082
(1960); С. А., 55, 17079 (1961).

144. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 457.
145. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолекул. соед., **1**, 613 (1959).
146. M. Sasin, J. Cermák, Chem. listy, **51**, 1766 (1957).
147. D. L. Bailey, W. T. Black, Ам. пат., 2975203 (1961); С. А., **55**, 17079 (1961).
148. D. L. Bailey, W. T. Black, Ам. пат. 2849473 (1958); С. А., **53**, 13081 (1959).
149. L. R. Vyle, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **125**, 2616 (1924).
150. C. Shaw, W. E. Smith, H. G. Emblem, Ам. пат., 2580852 (1952); С. А., **46**, 3327 (1952).
151. J. F. Hyde, Ам. пат., 2629725 (1953); С. А., **47**, 5720 (1953).
152. T. Takiguchi, M. Sakurai, T. Kishi, J. Ichimura, Y. Iizuka, J. Org. Chem., **25**, 310 (1960).
153. J. F. Hyde, Ам. пат., 2629726 (1953); С. А., **47**, 5720 (1953).
154. E. Fraignet, R. Calas, C. Fritsch, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1480.
155. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, Хань Энь-Дзе, В. С. Тихонов, ЖОХ, **32**, 3951 (1960).
156. J. Duane, Англ. пат. 683182 (1952); С. А., **47**, 5720 (1953).
157. M. Kumada, H. Hattori, J. Inst. Polytechn. Osaka Univ., **3**, 77 (1952); С. А., **48**, 7542 (1954).
158. R. O. Sauer, Ам. пат. 2534149 (1950); С. А., **45**, 4739 (1951).
159. H. Frost, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 207 (1958).
160. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1514 (1959).
161. T. Takiguchi, J. Org. Chem., **23**, 1216 (1958).
162. T. Takiguchi, Там же, **24**, 861 (1959).
163. E. G. Rochow, K. Gingold, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4852 (1954).
164. T. Takiguchi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **62**, 148 (1959).
165. C. E. Reed, J. M. Tome, Ам. пат. 2741630 (1955); РЖХим., **1957**, 52845.
166. В. С. Фихтенгольц, А. Л. Клебанский, К. А. Ржедзинская, ЖОХ, **27**, 2984 (1957).
167. E. C. Britton, L. F. Berhenke, Ам. пат. 2521673 (1950); С. А., **45**, 2265 (1951).
168. C. D. Doyle, Ам. пат. 2542641 (1951); С. А., **45**, 4484 (1951).
169. Farbenfabriken Bayer AG, Англ. пат., 722441 (1954); С. А., **49**, 9324 (1955).
170. W. Dillthey, Бер., **38**, 4132 (1905).
171. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., London, **24**, 25 (1908).
172. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2142 (1912).
173. F. S. Kipping, Там же, **101**, 2125 (1912).
174. R. Robison, F. S. Kipping, Там же, **105**, 40 (1914).
175. H. S. Pink, F. S. Kipping, Там же, **123**, 2830 (1923).
176. J. F. Hyde, L. K. Frevel, N. S. Nutting, P. S. Petrie, M. A. Purcell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 488 (1947).
177. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, Химия и практ. примен. кремнийорг. соед., Тр. II конф., **2**, 124 (1958).
178. G. Schott, H. Berge, Ztschr. anorg. allg. Chem., **297**, 32 (1958).
179. Z. Lasocki, S. Chrzczonowicz, Междунар. симпоз. макромолекул. хим., Москва, 1960, секц. 2, 521.
180. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2174 (1945).
181. T. Takiguchi, J. Org. Chem., **24**, 989 (1959).
182. H. Kupowski, Пат. ФРГ 1069388 (1959); С. А., **55**, 12297 (1961).
183. G. H. Wagner, C. E. Ereckson, Ам. пат. 2731485 (1949); РЖХим., **1957**, 6144.
184. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1508 (1959).
185. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1270 (1959).
186. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1514 (1959).
187. Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1518 (1959).
188. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Павлов, ДАН, **102**, 85 (1955).
189. К. А. Андрианов, В. М. Мантрова, ЖОХ, **27**, 1243 (1957).
190. P. C. Servais, Ам. пат., 2485928 (1949); С. А., **44**, 3007 (1950).
191. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, ЖОХ, **26**, 1102 (1956).
192. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2998 (1955).
193. W. J. Haggerty, L. W. Breed, J. Org. Chem., **26**, 2464 (1961).
194. L. J. Tyler, Ам. пат. 2695274 (1952); С. А., **46**, 11770 (1952).
195. R. M. Pike, J. Polymer Sci., **50**, 151 (1961).
196. P. A. McCusker, T. Ostdick, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1103 (1958).
197. P. A. McCusker, T. Ostdick, Там же, **81**, 5550 (1959).
198. B. L. Chamberland, A. G. MacDiarmid, Там же, **82**, 4542 (1960).
199. E. D. Hornbaker, F. Conrad, J. Org. Chem., **24**, 1858 (1959).
200. L. H. Sommer, R. P. Pioch, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, J. Kerlin, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2932 (1953).
201. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, Там же, **71**, 1474 (1949).

202. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1085.
203. C. B. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **68**, 364 (1946).
204. D. F. Wilcock, Там же, **68**, 691 (1946).
205. M. Takeda, A. Yamada, Chem. High Polymers Japan, **12**, 86 (1955); C. A., **51**, 1695 (1957).
206. M. Nakamuta, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 257 (1955).
207. M. Nakamuta, Там же, **76**, 1279 (1955).
208. M. Nakamuta, Там же, **77**, 858 (1956).
209. О. З. Голик, П. П. Чолпан, Укр. физ. ж., **5**, 850 (1960).
210. R. Kiyama, H. Teranishi, K. Inoue, Rev. phys. Chem. Japan, **23**, 20 (1953); C. A., **48**, 4913 (1954).
211. K. Shinoda, J. H. Hildebrand, J. Phys. Chem., **65**, 183 (1961).
212. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **68**, 667 (1946).
213. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase, J. Chem. Phys., **19**, 1330 (1951).
214. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase. Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 15 (1955).
215. T. Tanaka, Technol. Repts. Osaka Univ., **8**, 437 (1958); C. A., **53**, 18850 (1959).
216. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 282 (1960).
217. K. B. Goldblum, L. S. Moody, Ind. Eng. Chem., **47**, 847 (1955).
218. R. C. Osthoff, W. T. Grubb, J. Am. Chem. Soc., **76**, 399 (1954).
219. R. C. Osthoff, W. T. Grubb, C. A. Burkhard, Там же, **75**, 2227 (1953).
220. A. C. Jenkins, G. F. Chambers, Ind. Engng. Chem., **46**, 2367 (1954).
221. D. F. Othmer, D. Zudkevitch, Там же, **51**, 791 (1959).
222. H. Reuther, E. Rosenbaum, Chem. Techn., **7**, 124 (1955).
223. H. Reuther, E. Rosenbaum, Там же, **7**, 333 (1955).
224. G. Ferreol, A. Saillard, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 848.
225. J. D. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6313 (1953).
226. M. Joerges-Heyden, H. G. Margraf, A. Nikuradze, R. Ulbrich, Naturforsch., **10a**, 10 (1955).
227. O. B. Young, C. E. Dickermann, Ind. Engng Chem., **46**, 346 (1954).
228. R. O. Sauer, D. J. Mead, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1794 (1946).
229. R. M. Mathur, Chem. and Ind., **1957**, 1125.
230. H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **298**, 223 (1959).
231. H. Kriegsmann, Там же, **298**, 232 (1959).
232. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1949**, 124.
233. H. Kriegsmann, K. H. Schowtko, Ztschr. phys. Chem. (Leipzig), **209**, 261 (1958).
234. M. Sakiyama, Kōgyō Kagaku Zasshi, **60**, 1385 (1957).
235. M. Sakiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 67 (1958).
236. M. Sakiyama, Technol. Repts. Osaka Univ., **8**, 163 (1958); C. A., **53**, 7763 (1959).
237. И. И. Плюснина, Г. Б. Бокий, Кристаллография, **3**, 752 (1958).
238. И. И. Плюснина, Ж. структ. химии, **2**, 330 (1961).
239. N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **69**, 803 (1947).
240. H. Murata, J. Chem. Phys., **19**, 659 (1951).
241. М. Слободин, Я. Е. Шмуляковский, К. А. Ржедзинская, ДАН, **105**, 958 (1955).
242. L. Savidan, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 411.
243. R. Ulbrich, Naturforsch., **9b**, 380 (1954).
244. C. A. Burkhard, E. H. Winslow, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3277 (1950).
245. E. G. Rochow, H. G. Le Clair, J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 3 (1956).
246. E. G. Rochow, H. G. Le Clair, Там же, **1**, 92 (1956).
247. H. E. Weaver, B. M. Tolbert, R. C. LaForce, J. Chem. Phys., **23**, 1956 (1955).
248. G. R. Holzmann, P. C. Lauterbur, J. H. Anderson, W. Koth, Там же, **25**, 172 (1956).
249. E. H. Aggarwal, S. H. Bauer, Там же, **18**, 42 (1950).
250. K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, Y. Ueda, Там же, **18**, 1414 (1950).
251. M. Yokoi, K. Yamasaki, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4139 (1953).
252. M. Yokoi, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 100 (1957).
253. M. Yokoi, Там же, **30**, 106 (1957).
254. G. Peyronel, Atti Acad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis. mat. e natur., **15**, 402 (1953).
255. G. Peyronel, Там же, **16**, 78 (1954).
256. G. Peyronel, Там же, **16**, 231 (1954).
257. H. Steinfink, B. Post, W. Fankuchen, Acta Cryst., **8**, 420 (1955).

258. А. Ф. Скрышевский, В. П. Клочков, Ю. В. Пасечник, Ж. структ. химии, **2**, 140 (1961).
259. D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
260. H. S. Booth, M. L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2847 (1950).
261. G. Fritz, Naturforsch., **10b**, 423 (1955).
262. F. S. Kipping, J. E. Hackford, J. Chem. Soc., **99**, 138 (1911).
263. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, ЖОХ, **32**, 320 (1962).
264. J. F. Hyde, Ам. пат. 2645654 (1953); С. А., **48**, 7050 (1954).
265. W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1931**, 2774.
266. S. Maeda, E. Nojimoto, M. Nagata, Японск. пат., 3860 (1957); С. А., **52**, 5880 (1958).
267. М. Г. Воронков, Л. М. Чудесова, ЖОХ, **29**, 1534 (1959).
268. J. F. Hyde, Ам. пат. 2756982 (1956); С. А., **51**, 1247 (1959).
269. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 882.
270. М. Г. Воронков, ЖОХ, **29**, 907 (1959).
271. М. Г. Воронков, З. И. Шабарова, ЖОХ, **29**, 1528 (1959).
272. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи, АН СССР, Москва, 1961.
273. Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, ЖОХ, **32**, 608 (1962).
274. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. В. Комарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 724.
275. F. S. Kipping, R. Robison, J. Chem. Soc., **105**, 484 (1914).
276. H. Jenkner, Naturforsch., **14b**, 133 (1959).
277. R. O. Sauer, Ам. пат. 2421653 (1947); С. А., **41**, 5544 (1947).
278. К. А. Андрианов, В. В. Северный, ДАН, **134**, 1347 (1960).
279. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1456.
280. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Там же, **1961**, 1788.
281. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Там же, **1961**, 1610.
282. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, ДАН, **131**, 561 (1960).
283. E. L. Warrick, Ам. пат. 2607792 (1952); С. А., **47**, 9346 (1953).
284. W. I. Patnode, Ам. пат. 2469888 (1949); С. А., **43**, 6220 (1949).
285. D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2294 (1946).
286. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, Там же, **76**, 5190 (1954).
287. G. F. Roedel, Там же, **71**, 269 (1949).
288. T. Ishizuka, T. Aihara, Kōgyō Kagaku Zasshi, **59**, 1198 (1956); С. А., **52**, 13307 (1958).
289. S. Sliwinski, Пат. ГДР 14309 (1958); С. А., **53**, 7469 (1959).
290. H. Manami, J. Koyama, S. Nishizaki, Kōgyō Kagaku Zasshi, **61**, 219 (1958); С. А., **53**, 23066 (1959).
291. M. Momono, N. Suzuki, Япон. пат. 4842 (1959); С. А., **54**, 16915 (1960).
292. General Electric Co., Япон. пат. 788748 (1958); С. А., **53**, 18533 (1959).
293. K. Hizawa, E. Itsugi, Япон. пат., 3738 (1958); С. А., **53**, 5735 (1959).
294. E. Itsugi, T. Tamura, Япон. пат., 3395 (1957); С. А., **52**, 5880 (1958).
295. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **71**, 273 (1949).
296. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат. 2507316 (1950); С. А., **44**, 7343 (1950).
297. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, Т. А. Красовская, М. А. Клейновская, ЖОХ, **27**, 491 (1957).
298. K. Hizawa, E. Nojimoto, Япон. пат. 4700 (1956); С. А., **51**, 18697 (1957).
299. L. H. Sommer, R. P. Pioch, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6337 (1953).
300. L. H. Sommer, Франц. пат. 1060089 (1954); РЖХим., **1955**, 50565.
301. R. L. Merker, Ам. пат. 2770632 (1956); С. А., **51**, 7403 (1957).
302. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 757855 (1956); С. А., **51**, 15600 (1957).
303. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 758168 (1956); С. А., **51**, 15599 (1957).
304. R. L. Merker, Ам. пат. 2783263 (1957); С. А., **51**, 10573 (1957).
305. R. L. Merker, Ам. пат. 2783262 (1957); С. А., **51**, 10572 (1957).
306. R. L. Merker, Ам. пат. 2863898 (1958); С. А., **53**, 9060 (1959).
307. J. E. Noll, Ам. пат., 2732391 (1956); С. А., **50**, 8126 (1956).
308. R. L. Merker, Ам. пат. 2770631 (1956); С. А., **51**, 6683 (1957).
309. L. H. Sommer, Ам. пат., 2770633 (1956); С. А., **51**, 6683 (1957).
310. L. H. Sommer, W. D. English, G. R. Ansul, D. N. Vivona, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2485 (1955).
311. J. L. Speier, Ам. пат. 2550205 (1951); С. А., **45**, 9074 (1951).
312. Dow Corning Ltd., Англ. пат. 706290 (1954); С. А., **49**, 6300 (1955).
313. R. L. Merker, Ам. пат. 2770632 (1956); С. А., **51**, 15600 (1957).
314. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, Ам. пат. 2961425 (1960); С. А., **55**, 14309 (1961).
315. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, ДАН, **135**, 595 (1960).

316. D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Corrin, J. Am. Chem. Soc., **76**, 249 (1954).
317. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, Там же, **77**, 1405 (1955).
318. M. Kučera, Химия и практ. примен. кремнийорг. соед., Тр. II конф., **2**, 71 (1958).
319. M. Kučera, M. Jelinek, Межд. симпоз. макромолекуляр. хим., Москва, 1960, Секц. 2, стр. 232.
320. M. Kučera, M. Jelinek, Высокомолекуляр. соед., **2**, 1860 (1960).
321. M. Kučera, M. Jelinek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 536 (1960).
322. J. F. Hyde, W. H. Daudt, Ам. пат. 2443353 (1948); С. А., **42**, 7573 (1948).
323. J. F. Hyde, O. R. Johansson, Ам. пат. 2453092 (1948); С. А., **43**, 3657 (1949).
324. J. Marsden, Ам. пат. 2546036 (1951); С. А., **45**, 5966 (1951).
325. J. F. Hyde, Ам. пат. 2634284 (1953); РЖХим., **1954**, 19145.
326. T. Araki, K. Ohsuga, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo, **50**, 161 (1955); С. А., **50**, 596 (1956).
327. T. Araki, K. Ohsuga, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 302 (1955); С. А., **49**, 14369 (1955).
328. V. Chvalovský, V. Matousek, V. Bažant, Chem. průmysl., **7**, 377 (1957).
329. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, ЖОХ, **28**, 685 (1958).
330. A. R. Gilbert, S. W. Kantor, J. Polym. Sci., **40**, 35 (1958).
331. B. A. Buestein, Пат. ФРГ 1066749 (1959); С. А., **55**, 19298 (1961).
332. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, O. K. Johansson, J. C. Saylor, E. D. Brown, Ind. Engng. Chem., **52**, 783 (1960).
333. Б. Е. Неймарк, И. К. Ставицкий, А. В. Карлин, Авт. свид. 134668 (1961); С. А., **55**, 13905 (1961).
334. С. Н. Борисов, А. В. Карлин, И. А. Малышева, Высокомолекуляр. соед., **4**, 74 (1962).
335. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолекуляр. соед., **3**, 1554 (1961).
336. O. K. Johansson, J. F. Hyde, Пат. ФРГ 886075 (1953); РЖХим., **1955**, 53694.
337. W. H. Daudt, J. F. Hyde, Пат. ФРГ 872087 (1953); Цит. по 371.
338. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 791370 (1958); С. А., **52**, 15125 (1958).
339. O. R. Pierce, G. Holbrook, O. K. Johansson, Ind. Engng. Chem., **52**, 785 (1960).
340. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 794629 (1958); С. А., **52**, 19237 (1958).
341. General Electric Co., Англ. пат. 803288 (1958); С. А., **53**, 5735 (1959).
342. J. F. Hyde, J. R. Wehrly, Ам. пат. 2891920 (1959); С. А., **53**, 19449 (1959).
343. General Electric Co., Англ. пат. 794119 (1958); С. А., **52**, 21227 (1958).
344. S. W. Kantor, A. R. Gilbert, Ам. пат. 2883366 (1959); С. А., **53**, 20886 (1959).
345. M. Kučera, M. Jelinek, Чехосл. пат. 89809 (1959); С. А., **54**, 8145 (1960).
346. E. L. Warrick, Ам. пат. 2634252 (1953); РЖХим., **1954**, 13855.
347. Н. Н. Соколов, ЖОХ, **28**, 3328 (1958).
348. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2998 (1955).
349. K. Kojima, N. Tagumi, S. Wakatusi, Nippon Kagaku Zasshi, **76**, 1205 (1955); С. А., **51**, 17369 (1957).
350. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, Авт. свид., 115674 (1958); С. А., **53**, 12739 (1959).
351. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. А. Кириченко, В. Н. Чурмаева, см. 177, **2**, 57 (1958).
352. J. F. Hyde, Ам. пат. 2467976 (1949); С. А., **43**, 5639 (1949).
353. M. Morton, A. Rembaum, E. E. Vostick, J. Polym. Sci., **32**, 530 (1958).
354. Б. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолекуляр. соед., **1**, 1194 (1959).
355. Б. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Там же, **3**, 84 (1961).
356. Б. Н. Грубер, К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Т. А. Михайлова, Л. С. Мухина, Там же, **3**, 89 (1961).
357. Б. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Там же, **3**, 174 (1961).
358. E. C. Britton, H. C. White, C. L. Moyle, Ам. пат. 2460805 (1949); С. А., **43**, 3238 (1949).
359. К. А. Андрианов, Т. А. Красовская, Хим. пром., **1956**, 462.
360. S. Ishizuka, T. Aihara, K. Yoshida, Япон. пат. 3647 (1958); С. А., **53**, 8703 (1959).
361. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium, Nr. 15, Teil C, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
362. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолекуляр. соед., **2**, 1508 (1960).
363. M. L. Corrin, Ам. пат. 2803617 (1957); С. А., **52**, 4230 (1958).
364. M. G. Agens, Ам. пат. 2448756 (1948); С. А., **43**, 432 (1949).
365. S. Nitzsche, Пат. ФРГ 831098 (1949); С., **1952**, 6450.
366. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, Авт. свид., 14968 (1955).
367. И. К. Ставицкий, Хим. наука и пром., **2**, 331 (1957).
368. Б. Н. Грубер, М. М. Фомичева, Л. С. Мухина, Авт. свид. 122874 (1959); С. А., **54**, 10375 (1960).

369. W. Noll, P. Simons, Пат. ФРГ 895651 (1953); С. А., 52, 6840 (1958).
370. M. L. Dunham, G. H. Wagner, Ам. пат. 2759006 (1956); С. А., 51, 2322 (1957).
371. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
372. M. L. Dunham, G. H. Wagner, Ам. пат. 2759007 (1956); С. А., 51, 2322 (1957).
373. M. L. Dunham, G. H. Wagner, Ам. пат. 2759008 (1956); С. А., 51, 2323 (1957).
374. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Канад. пат. 515205 (1955); РЖХим., 1956, 76386.
375. J. F. Hyde, Ам. пат. 2467976 (1949); С. А., 43, 5639 (1949).
376. J. F. Hyde, Ам. пат. 2386466 (1944); С. А., 40, 1062 (1946).
377. J. F. Hyde, Ам. пат. 2371050 (1945); С. А., 39, 4888 (1945).
378. E. L. Warrick, Ind. Engng. Chem., 47, 2388 (1955).
379. S. W. Kantor, Ам. пат. 2766220 (1956); С. А., 51, 3181 (1957).
380. General Electric Co., Англ. пат. 783313 (1957); С. А., 52, 790 (1958).
381. W. J. Burlant, C. Taylor, J. Polymer Sci., 41, 547 (1959).
382. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., 1, 1805 (1959).
383. A. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 82, 3519 (1960).
384. E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455 (1956).
385. E. J. Lawton, W. T. Grubb, Ам. пат. 2904481 (1959); С. А., 54, 961 (1960).
386. E. J. Lawton, W. T. Grubb, Англ. пат. 810684 (1959); С. А., 53, 17568 (1959).
387. C. A. Berridge, Ам. пат. 2857343 (1958); С. А., 53, 8681 (1959).
388. J. T. Goodwin, Ам. пат. 2857356 (1958); С. А., 53, 1857 (1959).
389. R. M. Savage, Ам. пат. 2891033 (1959); С. А., 53, 20883 (1959).
390. General Electric Co., Англ. пат. 847556 (1960); С. А., 55, 5008 (1961).
391. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий, А. В. Карлин, И. А. Малышева, Авт. свид., 132405 (1960); С. А., 55, 8914 (1961).
392. D. T. Hurd, R. C. Osthoff, Ам. пат. 2737506 (1956); С. А., 50, 9054 (1956).
393. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 750534 (1956); С. А., 50, 16170 (1956).
394. D. L. Bailey, W. T. Black, M. L. Dunham, Англ. пат. 819245 (1959); С. А., 54, 12638 (1960).
395. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 790182 (1958); С. А., 52, 17793 (1958).
396. A. R. Gilbert, Ам. пат. 2867606 (1959); С. А., 53, 12738 (1959).
397. O. K. Johansson, Ам. пат. 2868766 (1959); С. А., 53, 7672 (1959).
398. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., 43, 297 (1960).
399. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий, А. В. Карлин, И. А. Малышева, Высокомол. соед., 3, 1377 (1961).
400. В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова, Высокомол. соед., 4, 30 (1962).
401. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 264.
402. К. А. Андрианов, К. М. Волкова, Л. Тартаковская, Там же, 1963, 294.
403. I. Fukukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58, 940 (1955).
404. M. M. Sprung, F. O. Guenther, J. Am. Chem. Soc., 77, 4173 (1955).
405. M. M. Sprung, F. O. Guenther, Там же, 77, 6045 (1955).
406. R. Okawara, I. Ishimaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 582 (1954).
407. R. Okawara, G. Minami, Z. Oki, Там же, 31, 22 (1958).
408. O. Okawara, M. Katayama, Там же, 33, 659 (1960).
409. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Высокомол. соед., 3, 1580 (1961).
410. L. Troost, P. Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. France, 19, 255 (1873).
411. T. Takatani, Nippon Kagaku Zasshi, 74, 892 (1953); С. А., 49, 3784 (1955).
412. T. Takatani, Там же, 76, 7 (1955).
413. T. Takatani, Там же, 76, 697 (1955).
414. R. Schwarz, A. Kessler, Ztschr. anorg. allg. Chem., 263, 15 (1950).
415. R. K. Iler, P. S. Pinkney, Ind. Engng. Chem., 39, 1384 (1947).
416. R. K. Iler, Ам. пат. 2547944 (1951); С. А., 45, 8027 (1951).
417. R. Okawara, S. Hotta, T. Watase, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 541 (1955).
418. R. Okawara, S. Hotta, T. Watase, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 759 (1954); С. А., 51, 13746 (1957).
419. T. Takatani, Там же, 74, 890 (1953); С. А., 49, 3784 (1955).
420. R. Okawara, S. Hotta, T. Watase, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 27, 785 (1953).
421. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, ДАН, 126, 996 (1959).
422. P. D. George, M. R. Prober, J. R. Elliott, Chem. Revs., 56, 1065 (1956).
423. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
424. V. B. Jex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2911426 (1959); С. А., 54, 4390 (1960).
425. V. B. Jex, J. E. McMahon, Ам. пат. 2907784 (1959); С. А., 54, 4388 (1960).
426. R. P. Cahoy, R. N. Meals, B. A. Ashby, P. F. Silva, J. Org. Chem., 26, 2008 (1961).

427. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Н. В. Соколова, Высокомол. соедин., **4**, 401 (1962).
428. R. H. Kriebble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2291 (1946).
429. J. R. Elliott, R. H. Kriebble, Ам. пат. 2513924 (1950); С. А., **44**, 9978 (1950).
430. К. А. Ржендзинская, И. К. Ставицкий, См. ¹⁷⁷, **2**, 82 (1958).
431. R. R. McGregor, E. Warrick, Ам. пат. 2522053 (1950); С. А., **45**, 2266 (1951).
432. R. L. Prochaska, Ам. пат. 2763675 (1956); С. А., **51**, 5848 (1957).
433. А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, В. И. Кудина, Хим. наука и пром., **3**, 285 (1958).
434. M. Prober, Ам. пат. 2837550 (1958); С. А., **52**, 15958 (1958).
435. M. Prober, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5180 (1955).
436. M. Prober, Там же, **77**, 3224 (1955).
437. General Electric Co., Англ. пат. 781519 (1957); С. А., **52**, 10148 (1958).
438. G. D. Cooper, M. Prober, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3943 (1954).
439. R. L. Merker, Ам. пат. 2793223 (1957); С. А., **51**, 12541 (1957).
440. L. H. Sommer, J. M. Masterson, O. W. Steward, R. H. Leitheiser, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2010 (1956).
441. P. D. George, J. R. Elliott, Там же, **77**, 3493 (1955).
442. J. R. Elliott, Ам. пат. 2754311 (1956); С. А., **51**, 4423 (1957).
443. J. R. Elliott, Ам. пат. 2754312 (1956); С. А., **51**, 4424 (1957).
444. G. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2500 (1954).
445. C. D. Cooper, Там же, **76**, 3713 (1954).
446. A. R. Gilbert, Ам. пат. 2768193 (1956); С. А., **51**, 5816 (1957).
447. G. D. Cooper, J. Org. Chem., **21**, 1214 (1956).
448. G. D. Cooper, Ам. пат. 2789121 (1957); С. А., **51**, 12129 (1957).
449. O. K. Johansson, Ам. пат. 2762827 (1956); С. А., **51**, 5848 (1957).
450. R. Fessenden, J. S. Fessenden, Chem. Revs., **61**, 361 (1961).
451. A. Stock, K. Somieski, Ber., **54**, 740 (1921).
452. A. Stock, F. Zeidler, Там же, **56**, 986 (1923).
453. W. C. Schumb, L. H. Towle, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6085 (1953).
454. A. Pflugmacher, H. Dahmen, H. Knoblauch, Angew. Chem., **69**, 97 (1957).
455. A. Pflugmacher, H. Dahmen, Ztschr. anorg. allg. Chem., **290**, 184 (1957).
456. E. Larsson, B. Smith, Acta Chem. Scand., **3**, 487 (1949).
457. C. P. Haber, Ам. пат. 2462635 (1949); С. А., **43**, 5033 (1949).
458. C. P. Haber, Ам. пат. 2553314 (1951); С. А., **45**, 6777 (1951).
459. K. Hizawa, E. Nojimoto, Kôgyô Kagaku Zasshi, **59**, 1445 (1959); С. А., **53**, 4176 (1959).
460. E. Larsson, L. Bjellerup, J. Am. Chem. Soc., **75**, 995 (1953).
461. L. H. Sommer, L. J. Tyler, Там же, **76**, 1030 (1954).
462. Е. А. Семенова, Д. Я. Жинкин, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 269.
463. В. С. Чурунов, ЖОХ, **23**, 777 (1953).
464. L. Rosnati, Gazz. chim. ital., **78**, 516 (1948); С. А., **43**, 1005 (1949).
465. R. Schwarz, F. Weigel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **268**, 291 (1951).
466. F. Weigel, K. Knoll, Пат. ФРГ 901174 (1954); С. А., **52**, 12936 (1958).
467. E. Larsson, B. Smith, Svensk. Kem. Tidskr., **62**, 141 (1950); С. А., **45**, 2858 (1951).
468. L. Tansjö, Acta Chem. Scand., **14**, 2097 (1960).
469. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2169.
470. W. Fink, Angew. Chem., **73**, 736 (1961).
471. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6308 (1953).
472. H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **298**, 223 (1959).
473. Г. В. Цицишвили, Г. Д. Багратишвили, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, М. Л. Кантария, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1197.
474. G. R. Holzman, P. C. Lauterbur, J. H. Anderson, W. Koth, J. Chem. Phys., **25**, 172 (1956).
475. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1088 (1957).
476. К. А. Андрианов, Т. Я. Румба, ЖОХ, **31**, 4038 (1961).
477. К. А. Андрианов, Т. Я. Румба, Там же, **32**, 1993 (1962).
478. U. Wannagat, H. Niedergrün, Angew. Chem., **70**, 745 (1958).
479. S. J. Groszos, J. A. Hall, Ам. пат. 2885370 (1959); С. А., **53**, 16586 (1959).
480. J. L. Speier, Ам. пат. 2676163 (1954); С. А., **48**, 9746 (1954).
481. E. G. Rochow, Chim. et Ind., **85**, 897 (1961).
482. Н. Г. Беленькая, М. Г. Воронков, В. Н. Долгов, ЖПХ, **28**, 886 (1955).
483. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 749958 (1956); С. А., **50**, 15123 (1956).
484. G. W. Pedlow, C. S. Miner, Ам. пат. 2566363 (1951); С. А., **46**, 3068 (1952).
485. K. Knoll, Пат. ФРГ 940545 (1956); С. А., **52**, 15092 (1958).

486. F. Weigel, Пат. ФРГ 1035897 (1959); РЖХим., **1961**, 1 П 179.
487. U. Wannagat, H. Niederprüm, Angew. Chem., **70**, 745 (1958).
488. H. Niederprüm, U. Wannagat, Ztschr. anorg. allg. Chem., **311**, 270 (1961).
489. U. Wannagat, W. Liehr, Angew. Chem., **69**, 783 (1957).
490. M. V. George, D. Wittenberg, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 361 (1959).
491. J. Pierre, C. r., **24**, 814 (1847).
492. J. Pierre, Там же, **26**, 523 (1848).
493. C. Friedel, A. Ladenburg, Lieb. Ann., **145**, 179 (1868).
494. M. Blix, Ber., **36**, 4218 (1903).
495. M. Blix, W. Wirbelauer, Ber., **36**, 4220 (1903).
496. Y. P. Etienne, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 791.
497. W. C. Schumb, W. J. Bernard, J. Am. Chem. Soc., **77**, 862 (1955).
498. D. J. Panckhurst, C. J. Wilkins, P. W. Craighead, J. Chem. Soc., **1955**, 3395.
499. J. Goubeau, W. D. Hiersemann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **290**, 292 (1957).
500. G. Champetier, Y. P. Etienne, R. Kulmann, C. r., **234**, 1985 (1952).
501. Y. P. Etienne, C. r. **235**, 966 (1952).
502. H. Kriegsmann, H. Clauss, Ztschr. anorg. allg. Chem., **300**, 210 (1959).
503. T. Nomura, M. Yokoi, K. Yamasaki, Proc. Japan Acad., **29**, 342 (1953).
504. E. Wiberg, C. Dathé, Diplomarbeit, München 1955; цит. по ³⁶¹.
505. L. S. Moody, Ам. пат. 2567724 (1951); С. А., **47**, 7534 (1953).
506. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1950**, 3077.
507. M. Schmeiser, H. Müller, Angew. Chem., **69**, 781 (1957).
508. M. Yokoi, T. Nomura, K. Yamasaki, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4484 (1955).
509. M. Schmidt, H. Ruf, Angew. Chem., **73**, 64 (1961).
510. Н. Н. Соколов, См. ¹⁷⁷, **2**, 130 (1958).
511. W. J. Ratnode, Ам. пат. 2503919 (1950); С. А., **44**, 5899 (1950).
512. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Н. Нехаева, ЖОХ, **32**, 3447 (1962).
513. S. J. Groszos, Ам. пат. 2957900 (1960); РЖХим., **1961**, 24 Л 106.
514. R. P. Anderson, M. M. Sprung, WADC Techn. Report, 59—61, March 1959; цит. по ¹⁹⁸.
515. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1261.
516. A. Byström, Ark. Kem. Min. Geol., **15B**, 42 (1942).
517. G. Bergerhoff, W. Nowacki, Schweiz. Min. Petr. Mitt., **35**, 410 (1955).
518. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4618 (1957).
519. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1062.
520. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Л. М. Хананашвили, Высокомол. соед., **4**, 708 (1962).
521. Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, ЖОХ, **32**, 608 (1962).
522. B. L. Chamberland, A. G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc., **83**, 549 (1961).
523. F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost, Makromol. Chem., **18**, 102 (1956).
524. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Angew. Chem., **70**, 470 (1958).
525. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Ber., **93**, 878 (1960).
526. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Там же, **94**, 2446 (1961).
527. R. Schwarz, Angew. Chem., **67**, 117 (1955).
528. H. Kautsky, Ztschr. anorg. allg. Chem., **117**, 209 (1921).
529. H. Kautsky, G. Herzberg, Там же, **139**, 135 (1924).
530. H. Kautsky, G. Herzberg, Ber., **57**, 1665 (1924).
531. H. Kautsky, Ztschr. Elektrochem., **32**, 349 (1926).
532. H. Kautsky, O. Gaubatz, Ztschr. anorg. allg. Chem., **191**, 382 (1930).
533. H. Kautsky, Naturforsch., **76**, 174 (1952).
534. H. Kautsky, H. P. Siebel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **273**, 113 (1953).
535. H. Kautsky, T. Richter, Naturforsch., **11b**, 365 (1956).
536. D. W. Riley, R. Y. Mixer, Ам. пат., 2954391 (1960); С. А., **55**, 3434 (1961).
537. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, И. С. Бельенькая, Высокомол. соед., **4**, 591 (1962).
538. D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 356 (1948).
539. D. W. Scott, Ам. пат. 2418051 (1947); С. А., **51**, 4508 (1947).
540. W. L. Roth, J. Am. Chem. Soc., **69**, 474 (1947).
541. W. L. Roth, D. Harker, Acta Cryst., **1**, 34 (1948).
542. M. M. Sprung, F. O. Guenther, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3990 (1955).
543. M. M. Sprung, F. O. Guenther, Там же, **77**, 3996 (1955).
544. E. Wiberg, W. Simmler, Angew. Chem., **67**, 723 (1955).
545. E. Wiberg, W. Simmler, Ztschr. anorg. allg. Chem., **282**, 330 (1955).

546. A. J. Barry, W. D. Daudt, J. J. Domicone, J. W. Gilkey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4248 (1955).
547. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 460.
548. K. Olsson, C. Gronwall, Arkiv för Kemi, **17**, 529 (1961).
549. К. А. Андрианов, Т. Я. Румба, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1313.
550. Y. P. Etienne, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 791.
551. Y. P. Etienne, Angew. Chem., **67**, 753 (1955).
552. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1033.
553. С. И. Дженчельская, К. А. Андрианов, Ю. К. Петрашко, См.¹⁷⁷, **2**, 45 (1958).
554. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, ЖПХ, **32**, 1344 (1959).
555. К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, А. С. Кузнецова, ЖОХ, **29**, 1504 (1959).
556. Н. Н. Соколов, ЖОХ, **29**, 253 (1959).
557. G. Becherer, O. Dühring, Naturwiss., **43**, 300 (1956).
558. Anonym, Chem. Engng. News, **38**, 47 (1960).
559. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Kranz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960).
560. К. А. Андрианов, И. Ф. Манучарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 420.
561. M. Billy, C. r., **246**, 433 (1958).
562. I. Haiduc, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 489.
563. M. Billy, Там же, **1960**, 1653.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова