

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 заполимеризовать 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.

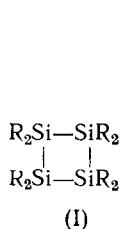
В химии элементоорганических полимеров с неорганическими цепями молекул большое значение имеют реакции образования неорганических циклов и их превращение в высокомолекулярные соединения<sup>1, 2</sup>. На примере полиоргансилоксанов было показано, что реакцией раскрытия и полимеризации октаметилциклотрасилоксана 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.

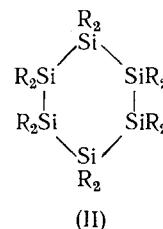
В настоящем обзоре рассматриваются работы, посвященные различным вопросам химии неорганических циклов кремния, включая важнейшие работы за первую половину 1962 года. Для удобства изложения большого экспериментального материала все неорганические циклы, содержащие кремний, были разбиты на следующие классы<sup>3, 4, 5</sup>: 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 —  $[R_2SiO]_n\cdot\mathcal{E}\cdot Y$ , где  $\mathcal{E}=Al, B, Ti, P, As, Sb$ , а  $Y=O, N$ ; 4) полициклические соединения кремния.

### I. ГОМОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

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



Циклотетрасиланы



Циклогексасиланы

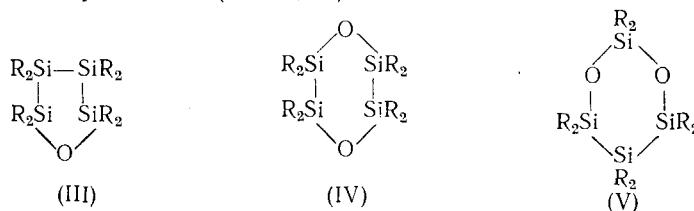
**Циклотетрасиланы.** Описаны только арилзамещенные циклотетрасиланы  $[R_2Si]_4$ , где  $R=C_6H_5$ <sup>6-15</sup> и  $CH_3C_6H_4$ <sup>10</sup>. Такие соединения получаются при взаимодействии диарилдихлорсиланов с металлическим натрием:



Так, например, были охарактеризованы два соединения<sup>6-13</sup>, 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 ( $R=C_6H_5$ )<sup>14, 15</sup>, а так называемый продукт В, которому неправильно было приписано строение I, в действительности является гексамером строения II ( $R=C_6H_5$ )<sup>15-17</sup>.

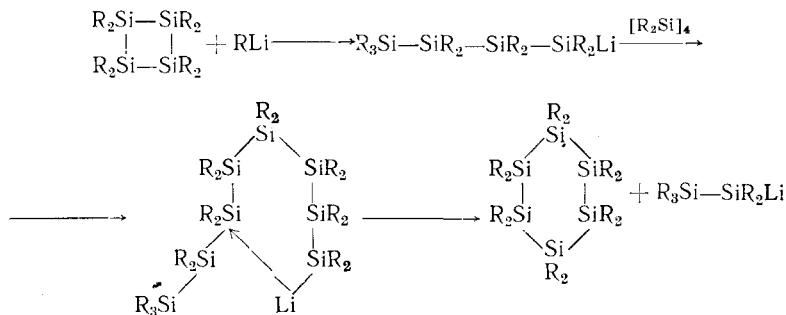
Изучение химических свойств октафенилциклотетрасилана показало, что взаимодействие его с иодом<sup>6</sup>, дихлорэтаном<sup>6</sup> и хлорной ртутью<sup>18</sup> сопровождается раскрытием цикла и образованием дииод- и, соответственно, дихлорпроизводных октафенилтетрасиланов. Гидролиз полученных соединений  $Cl[(C_6H_5)_2Si]_4Cl$  и  $J[(C_6H_5)_2Si]_4J$  приводит к образо-

ванию соединения  $(C_6H_5)_8Si_4O$ , которому приписывают циклическое строение III ( $R=C_6H_5$ )<sup>6, 19</sup>. При окислении октафенилциклотрасилана или соединения III азотной кислотой или влажным иодом<sup>6, 19</sup> образуется соединение состава  $(C_6H_5)_8Si_4O_2$ . Это же соединение образуется и при дегидратации тетрафенилдисиланола  $HO[(C_6H_5)_2Si]_2OH$ <sup>19</sup>, что доказывает строение IV ( $R=C_6H_5$ ). При окислении октафенилциклотрасилана нитробензолом образуется изомерный продукт  $(C_6H_5)_8Si_4O_2$  строения V ( $R=C_6H_5$ )<sup>6, 19</sup>.



Металлический литий в тетрагидрофуране раскрывает четырехчленный цикл с образованием  $Li[(C_6H_5)_2Si]_4Li$ , в котором литий может быть заменен на метильные группы, что послужило косвенным доказательством строения исходного циклического вещества<sup>14, 15</sup>.

Металлоорганические соединения также реагируют с соединением  $[(C_6H_5)_2Si]_4$ . Например, в результате реакции с фениллитием образуется ряд продуктов, из смеси которых был выделен додекафенилциклогексасилен, высший член ряда циклосилианов<sup>20</sup>:



где  $R=C_6H_5$ .

При взаимодействии октафенилциклотрасилана с трифенилсилиллитием наряду с другими продуктами также образуется  $[(C_6H_5)_2Si]_6$ <sup>20</sup>.

Октафенилциклотрасилан при нагревании подвергается термическому разложению с образованием очень сложной смеси продуктов, содержащих группы  $-(C_6H_5)_2Si-$  и  $(C_6H_5)_3Si-$ <sup>21</sup>.

На схеме I (см. стр. 542) приведен обзор важнейших реакций октафенилциклотрасилана.

**Циклогексасилены.** В литературе описаны додекаметил-<sup>22</sup> и додекафенилциклогексасилены<sup>16, 17</sup>.

Додекаметилциклогексасилен (II,  $R=CH_3$ ) был выделен из продуктов реакции диметилдихлорсилана с металлическим натрием<sup>22</sup> и запатентован в качестве добавки для улучшения свойств бутилкаучука<sup>23</sup> (по-видимому, играет роль ингибитора окисления).

Додекафенилциклогексасилен (II,  $R=C_6H_5$ ) впервые был получен Киппингом, который ошибочно приписал ему строение тетрамера  $[(C_6H_5)_2Si]_4$ <sup>6, 8</sup>. Гильман и сотрудники<sup>16, 17</sup>, получившие это соединение из дифенилдихлорсилана и металлического натрия, доказали, что так

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

Некоторые наблюдения позволяют утверждать, что циклогексасиаланы более устойчивы, чем циклотетрасиалан, поскольку их цикл менее напряжен. Так, в отличие от тетрамера, циклический гексамер не реагирует с фениллитием в тех же условиях<sup>20</sup> 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  $\text{Br}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_6\text{Br}$ <sup>17</sup>.

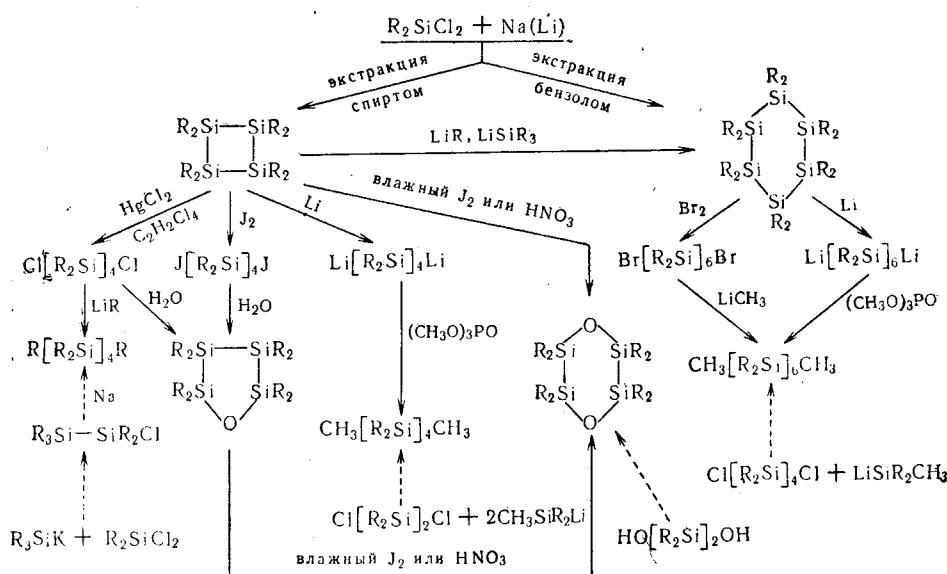


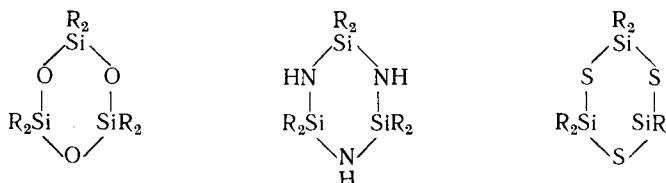
Схема 1. Превращения органических циклосиленов ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

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

Было сообщение<sup>24</sup> о получении  $\text{Si}_6\text{H}_6$  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  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiS}$ . 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.

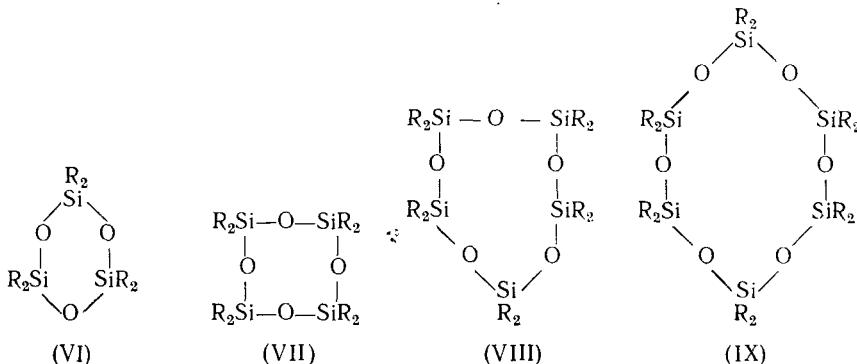
Следовательно, в настоящее время известно три типа неорганических гетероциклов кремния: а) гетероциклы, содержащие связь  $-\text{Si}-\text{Si}-$  и гетероатомы; б) гетероциклы с регулярным чередованием атомов кремния с атомами других элементов (кислород, азот, сера, селен), содержащие одинаковые структурные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

Гетероциклические соединения типа *a* мало изучены, и известные данные о них были приведены в предыдущем разделе в связи с химическими превращениями органоциклоисланов. 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.<sup>5</sup>, гл. XXI, XXII).

## 1. Циклосилоксаны

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

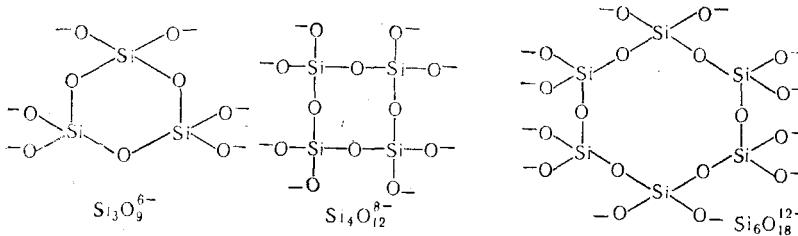


Такие циклы могут быть обрамлены неорганическими группами ( $R=Cl$ ,  $Br$ ,  $OH$  или  $-O^{(-)}$ ), органическими радикалами ( $R$ =алкил, арил) или функциональными группами ( $R$ =алкокси-, арокси-, алкиламино-, ариламино-группы и т. д.) в виде заместителей, занимающих оставшиеся после образования 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 циклосиликатами<sup>26</sup>. Шестиличленный цикл  $Si_3O_9$  в виде аниона  $Si_3O_9^{6-}$  содержится в бенитоите<sup>27</sup>  $BaTi[Si_3O_9]$ , ваденте<sup>28</sup>  $K_2Zr[Si_3O_9]$ , катаплите<sup>29</sup>  $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot H_2O$ , евдиалите<sup>30</sup> ( $Na, Ca, Fe$ )<sub>6</sub> $Zr[(OH, Cl)(Si_3O_9)_2]$ , метасиликате марганца<sup>31</sup>  $\alpha$ - $MnSiO_3$  и других<sup>26</sup>. Восьмичленный цикл  $Si_4O_8$ , в виде аниона  $Si_4O_8^{8-}$ , содержится в нептуните<sup>32</sup>  $Na_2(Fe, Mn)Ti[Si_4O_8]$ , кайносите<sup>33</sup>  $Ca_2(Ce, Y)_2[(CO_3)(Si_4O_8)]$ , аксините<sup>33</sup>  $Ca_2(Fe, Mn)Al_2[(OH)(BO_3)Si_4O_8]$  и др. Двенацатичленный цикл  $Si_6O_6$ , в виде аниона  $Si_6O_6^{12-}$ , содержится в берилле<sup>34, 35</sup>  $Be_2Al[Si_6O_6]$ , диоптазе<sup>35-38</sup>  $Cu_6[Si_6O_6] \cdot 6H_2O$ , ловозерите<sup>39</sup>  $Na_2Zr[Si_6O_6(OH)_6]$  и в ряде силикатов группы турмалина<sup>26</sup>.

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 сульфида кремния<sup>40</sup>.

Оксигалогениды кремния  $[X_2SiO]_n$  (где  $X=Cl, Br; n=3,4$ ) также являются циклическими соединениями. Оксилхлорид кремния  $Cl_8Si_4O_4$  (или октахлорциклотетрасилоксан) был получен окислением четыреххлористого кремния в парообразном состоянии<sup>41-45</sup> при высокой температуре. В последнее время<sup>46</sup> доказано, что среди продуктов этой реакции находится также тример  $Cl_6Si_3O_3$  (строение VI,  $R=Cl$ ) и пентамер  $Cl_{10}Si_5O_5$  (VIII,  $R=Cl$ ). При окислении тетрабромида кремния при 670–695° образуется оксибромид кремния  $Br_8Si_4O_4$  (или октабромциклотетрасилоксан)<sup>47</sup> наряду с линейными бромосилоксантами общего состава  $Br_{2n+2}Si_nO_{n-1}$ .

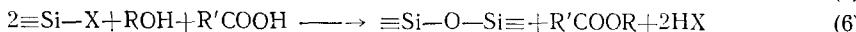
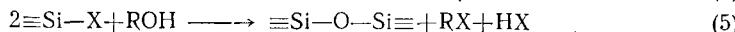
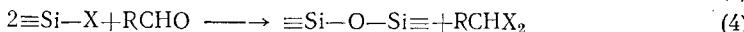
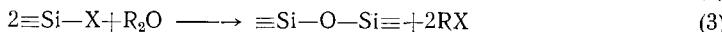
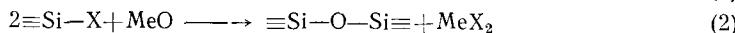
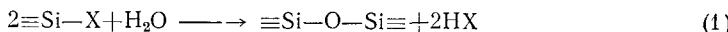
Были получены гидроцикlosилоксаны  $[H_2SiO]_n$  ( $n=4, 5, 6$ )<sup>48</sup>, являющиеся прототипами органических производных (VII, VIII, IX, где  $R=H$ ).

### Органические производные

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

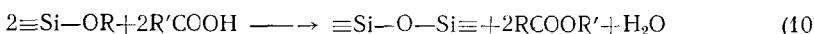
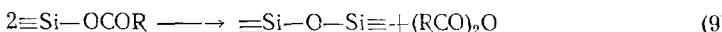
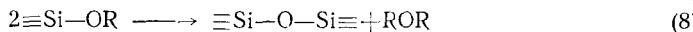
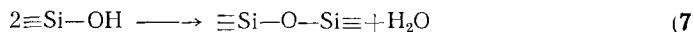
В принципе, синтез органоцикlosилоксанов может осуществляться любой реакцией образования силоксанной связи. Силоксанная связь образуется в результате многих разнообразных реакций, которые можно классифицировать следующим образом:

*a. 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.:

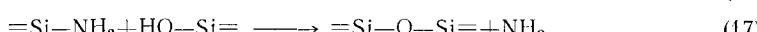
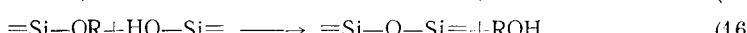
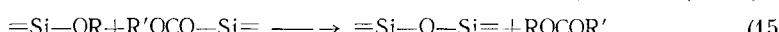
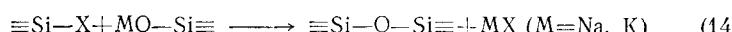
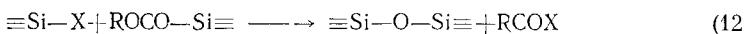
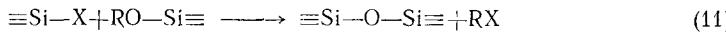


Важнейшей реакцией этого типа является реакция гидролиза.

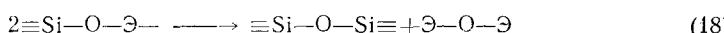
б. *Реакции гомофункциональной конденсации.* Эти реакции обычно протекают в присутствии катализаторов или конденсирующих агентов:



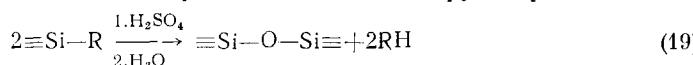
в. *Реакции гетерофункциональной конденсации.* Эти реакции обычно протекают в присутствии катализаторов и при нагревании:



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 функциональные 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 потребуется 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-

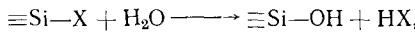
ных связей с превращением высокополимера в низкомолекулярные циклические соединения<sup>49-54</sup>



где  $py = x$ .

Эта реакция в последнее время широко применяется, особенно для синтеза гексаоргансилоксанов<sup>55-70</sup>.

а. *Реакции функциональных производных кремния с веществами, способными отдавать кислород*. Гидролиз функциональных производных кремния является важнейшим методом получения циклосилоксанов. Органоцикличесилоксаны  $[R_2SiO]_n$  образуются наряду с линейными силоксанами  $HO[R_2SiO]_nSiR_2OH$  при гидролизе дифункциональных производных типа  $R_2SiX_2$ , где  $X$ =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  $Si-X$ :

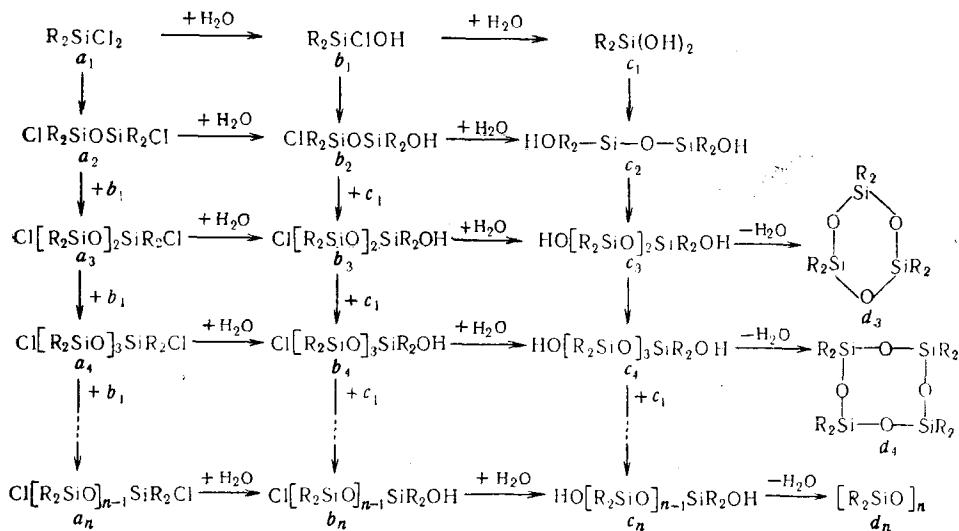


и реакция конденсации:



Более правильно назвать эту реакцию гидролитической поликонденсацией<sup>75</sup>.

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.



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 диалкетоксисиланов. 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  $\alpha, \omega$ -дихлорорганосилоксаны (ряд  $a_1 - a_n$ ). Кстати, этим методом были получены соединения типа  $C[R_2SiO]_n \cdot SiR_2Cl$  ( $R = CH_3$ ,  $n = 1 - 5$ )<sup>49, 71</sup>. При проведении гидролиза в нейтральной среде (путем нейтрализации образующегося хлористого водорода) можно выделить диметилдигидроксисилан  $(CH_3)_2Si(OH)_2$ <sup>72, 73</sup> и тетраметилдигидроксидисилоксан  $HO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OH$ <sup>74</sup>. 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  $\alpha, \omega$ -дигидроксиорганосилоксанов, которая приводит к образованию циклических соединений с большими выходами<sup>75</sup>. 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-спектрометрически<sup>76</sup>.

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  $pH$  среды<sup>75</sup>.

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 гидролиза<sup>75</sup>:



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 влияние<sup>77</sup>; так при гидролизе диэтилдихлорсилана в эфире<sup>78</sup> 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

тетрамер<sup>70</sup>. 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 диорганодигидроксисилианы; 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 силоксанов<sup>80</sup>.

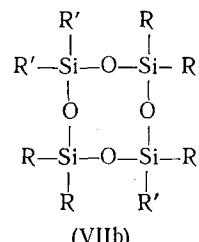
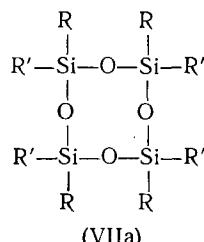
Реакциями гидролиза диорганодихлорсиланов получены многие представители циклосилоксановых производных общего состава  $[R_2SiO]_n$  со следующими радикалами: диметил ( $n=3-9$ )<sup>49, 77, 81-85</sup>, гидрометил ( $n=4-6$ )<sup>86-89</sup>; диэтил ( $n=3-5$ )<sup>78, 90-93</sup>, гидроэтил ( $n=3-5$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

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

Гидролизом диалкил(арил)диаллоксисилианов были также получены некоторые циклосилоксаны: диметил ( $n=3-12$ )<sup>123-129</sup>, метилвинил ( $n=4-6$ )<sup>130-132</sup>, метилхлорфенил ( $n=3$ )<sup>133</sup>, этилвинил ( $n=3$ )<sup>101</sup>, тетраметилбисфеноцил<sup>134</sup> и другие<sup>135</sup>. Следует отметить, что при гидролизе аллоксисилианов даже недостаточным количеством воды наряду с линейными органодиаллоксисилоксанами  $RO[R_2SiO]_{n-1}SiR_2OR$  образуются и циклические соединения<sup>136</sup>.

Гидролизом метилгексенилдиацетоксисилиана водой получен тетраметилгексенилциклотетрасилоксан  $[CH_3(CH_2)_3C \equiv C-Si(CH_3)O]_4$ <sup>137</sup>.

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:  $H_2SiCl_2$ <sup>138</sup>,  $CH_3SiHCl_2$ <sup>139, 140</sup>,  $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$ <sup>141-143</sup>,  $C_2H_5(CH_2=CH)SiCl_2$ <sup>142, 143</sup>,

$(C_6H_5)_2SiCl_2$ <sup>144</sup>,  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$ <sup>144, 145</sup>,  $ClC_6H_4(CH_3)SiCl_2$ <sup>144, 145</sup>,  $C_6H_5(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$ <sup>146</sup>. Описаны и другие примеры реакции согидролиза<sup>90, 135, 140, 142, 143, 147, 148</sup>.

В реакции органодихлорсиланов с окисями металлов [реакция (2)], для образования силоксановой связи используется кислород последних. Например, при взаимодействии дибензилдихлорсилана с окисью ртути<sup>149</sup> образуется тример  $[R_2SiO]_3$ . Использованы окиси меди, цинка, бериллия, магния, серебра, кальция, свинца<sup>150–152</sup>. Если в реакции участвует недостаточное количество окиси металла, то образуются нециклические органогалогенсилоксаны<sup>153</sup>. При реакции диметилдихлорсилана с окисью железа также не происходит циклизация, а образуется только 1,3-дихлортетраметилдисилоксан<sup>154, 155</sup>.

В целом же, говоря об этих интересных реакциях взаимодействия органодихлорсиланов 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<sup>152, 156</sup>. Например, при реакции диэтилдихлорсилана с  $NaHCO_3$  образуется тример  $[(C_2H_5)_2SiO]_3$ <sup>156</sup>.

При реакции органогалогенсиланов с простыми эфирами [реакция (3)] образуются циклосилоксаны. Диметилдигидрофторсилан с диэтиловым эфиром образует  $[(CH_3)_2SiO]_4$  и этилбромид<sup>157</sup>. При 200°, под давлением и в присутствии  $AlCl_3$  диметилдихлорсилан реагирует с диметиловым эфиром, образуя силиконовое масло, содержащее тример  $[(CH_3)_2SiO]_3$ <sup>158</sup>.

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

При реакции хлорсиланов со спиртами обычно образуются алкооксисиланы, но в качестве побочной реакции происходит и образование силоксанов [по реакции (5)], особенно в случае метилового<sup>165, 166</sup>, и трет.-бутилового спиртов<sup>167, 168</sup>. Следует отметить, что выход циклических органосилоксанов 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  $CH_3OH + CH_3COOH$  выход циклических органосилоксанов составляет меньше 10%<sup>169</sup>.

6. *Реакции гомофункциональной конденсации.* Конденсация органогидроксисиланов [реакция (7)] является одной из конкурирующих реакций при гидролизе дифункциональных органосиланов, так как в процессе гидролиза в некоторых случаях удалось выделить органогидроксисиланы. Конденсация дифенилдигидроксисилана в спирте или в уксусном ангидриде приводит к образованию циклического тримера  $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ , который был первым представителем класса органоциклических силоксанов<sup>170</sup>. Описаны и другие реакции этого типа<sup>102, 106, 111, 171–179</sup>.

Подробно реакция циклоконденсации была изучена на примере силоксандиолов  $HO[R_2SiO]_nH$ ; при этом получались в основном циклические

ские соединения, содержащие  $2n$ ,  $3n\dots$  групп  $R_2SiO$  в цикле, когда  $n \geq 2$ , и даже  $n \geq 3$ <sup>75</sup>.

Конденсации органогидроксисиланов способствуют нагревание и катализитическое действие кислот или оснований. Интересно отметить, что при конденсации  $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$  в присутствии щелочей образуется тетramer  $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ <sup>180, 181</sup>, а в присутствии кислот или спиртов — тример<sup>181</sup>. Описана конденсация органодигидроксисиланов при действии ионообменных смол; диэтилдигидроксисилан образует при этом смесь тримера и тетрамера<sup>182</sup>.

Гомоконденсация аллоксисиланов [реакция (8)], протекающая с образованием силоксанов, может быть осуществлена при нагревании под давлением в присутствии катализаторов ( $AlX_3$ ,  $BX_3$ ). Например, диэтилдигидроксисилан конденсируется с образованием как линейных аллоксисиланов, так и циклического тримера<sup>183</sup>.

Конденсирующими агентами для аллоксисиланов являются также органические кислоты и их ангидриды<sup>184-186</sup> [реакция (10)]. Так, диметилдигидроксисилан легко реагирует с уксусным ангидридом, а также с уксусной кислотой, давая линейные и циклические органосилоксаны. Механизм здесь более сложен и включает реакции гетерофункциональной конденсации аллоксисиланов с ацетоксисиланами<sup>187</sup>.

Гомоконденсация ацилоксисиланов, например диацетоксиорганосиланов [реакция (9)], происходит при нагревании выше  $200^\circ$  и приводит к образованию жидких органосилоксанов<sup>188</sup>. 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 аллоксисиланами [реакция (11)] протекает при нагревании в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафтса. 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 органоцикlosилоксаны<sup>183</sup>. Избыток хлор- или аллоксисилана способствует образованию линейных  $\alpha, \omega$ -дихлор- или диаллоксисилоксанов. Если ( $R = CH_3$ )<sup>189</sup>, то образуется полимер. При нагревании  $(CH_3)_2SiCl(OCH_3)$  в присутствии  $FeCl_3$  при  $80^\circ$  образуется смесь линейных и циклических силоксанов<sup>190</sup>.

Реакция органогалогенсиланов с ацилоксисиланами, в частности ацетоксисиланами [реакция (12)], приводит преимущественно к образованию линейных силоксанов<sup>191</sup>.

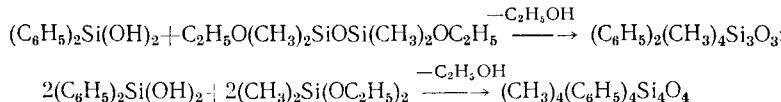
Реакция органогалогенсиланов с органогидроксисиланами [реакция (13)] является элементарным актом гидролитической поликонденсации и приводит к циклическим и линейным полимерам. При взаимодействии диметилдихлорсилана с 1,3-диокситетраметилдисилоксаном образуется полидиметилсилоксан<sup>192</sup>.

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

Аллоксисиланы 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<sup>191, 193</sup>.

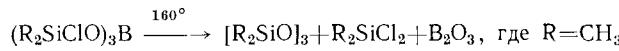
Реакция аллоксисиланов с органодиоксисиланами [реакция (16)] проте-

кает в присутствии щелочных или кислых катализаторов, например силанолятов натрия, и может служить для синтеза циклов. При реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  с (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется циклотетрасилоксан (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9)_4(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ <sup>194</sup>. Описаны также следующие реакции<sup>194</sup>:

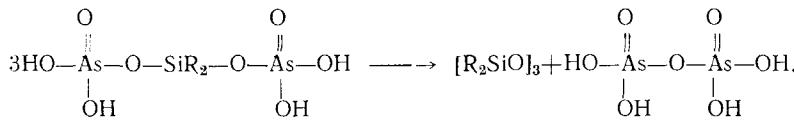


Аминосиланы реагируют также с органооксисиланами [реакция (17)] с образованием силоксановой связи. Указывается на образование линейных и циклических органосилоксанов<sup>195</sup> при реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  с 1,5-дигидроксигексаметилтрисилоксаном.

г. *Реакции разрыва силоксановой связи* [реакция (18)], которые могут протекать либо гидролитически, либо путем диспропорционирования при нагревании, также могут приводить к образованию циклосилоксанов, например<sup>196, 197</sup>:



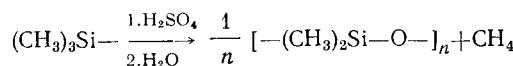
Образование циклосилоксанов наблюдалось и при диспропорционировании арсенатосилоксанов<sup>198</sup>:



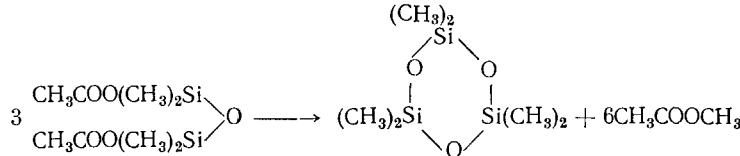
где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

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 циклосилоксанов<sup>199</sup>.

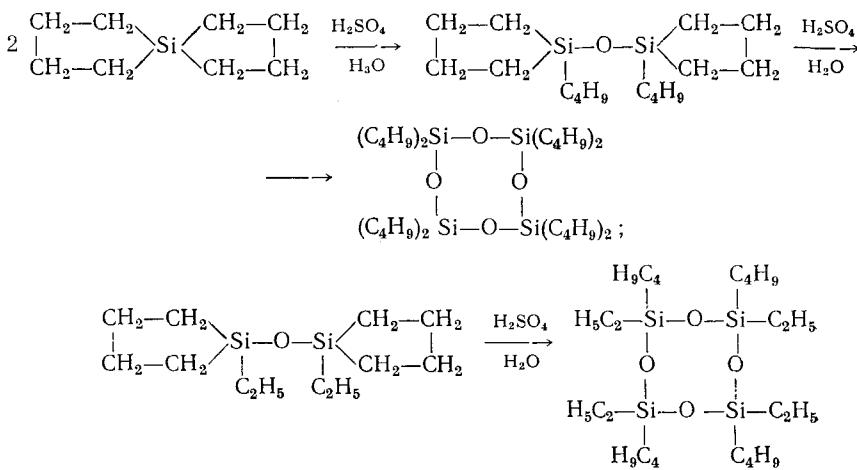
д. *Реакции отщепления органического радикала от атома кремния*. Эти реакции протекают, как правило, при воздействии концентрированной серной кислоты и воды с образованием углеводорода и силоксанной связи. В первой стадии образуются силилсульфаты, гидролизующиеся затем водой. Таким образом можно превращать триметилсилильную группу в диметилсилоксанную<sup>200</sup>:



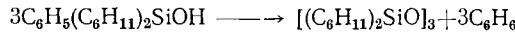
Эти реакции расщепления характерны для ряда соединений, содержащих функциональные группы в органическом радикале, например<sup>201</sup>:



Интересным применением этой реакции является превращение циклических кремнийуглеводородов в циклосилоксаны<sup>202</sup>:



Фенильные группы от атома кремния отрываются легче, чем алкильные. Бис(циклогексил)фенилсиланол при нагревании с  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  в уксусной кислоте образует циклический тример<sup>111</sup>:



С бромом в уксусной кислоте образуется смесь того же тримера с тетрамером<sup>111</sup>.

## 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 органоциклюксанов, в частности диметилпроизводных. Приведены данные о вязкости<sup>203–209</sup>, сжимаемости<sup>209–211</sup>, поверхностном натяжении<sup>212</sup>, молекулярном объеме<sup>203</sup>. Получен ряд термодинамических характеристик: теплоты образования<sup>213–217</sup>, уравнение состояния<sup>218</sup>, термическое расширение<sup>203</sup>, давление паров<sup>204, 218–220</sup>, теплоты испарения<sup>203, 218, 220</sup>, теплоты плавления, сублимации и энтропия<sup>218, 219, 221</sup>, криоскопические константы<sup>218–221–223</sup>. Определялись диэлектрические постоянные<sup>224–226</sup>, дипольные моменты<sup>224, 227, 228</sup>, магнитные свойства<sup>229</sup>. Органоциклюксаны были объектом довольно широкого спектроскопического исследования. Изучены инфракрасные спектры диметилциклюксанов<sup>90, 230, 231</sup>, диэтилциклюксанов<sup>90</sup>, дифенилциклюксанов<sup>90, 232, 233</sup> и других циклосилоксанов, содержащих разные органические радикалы<sup>90, 234–236</sup>, и циклосиликатов<sup>237, 238</sup>. Установлено, что полоса поглощения 1020  $\text{см}^{-1}$  соответствует шестичленному циклу, а 1060–1080  $\text{см}^{-1}$  — восьмичленному. Спектры комбинационного рассеяния были изучены для диметил-<sup>230, 231, 239–241</sup>, диэтил-<sup>242</sup> и других циклосилоксанов<sup>233, 242, 243</sup>. Описаны также УФ-спектры<sup>244</sup> и спектры ядерного магнитного резонанса<sup>245–248</sup> некоторых органоциклюксанов.

## Строение органоциклосилоксанов

На примере диметилциклоксилоксанов строение изучалось при помощи электронографического<sup>249-253</sup> и рентгенографического<sup>254-258</sup> методов.

В тримере  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$  шестичленный цикл  $\text{Si}_3\text{O}_3$  плоский. Расстояние  $\text{Si}-\text{O}$ , равное 1,614 Å, гораздо меньше суммы ковалентных радиусов кислорода и кремния, что указывает на делокализацию  $\pi$ -электронов кислорода за счет  $3d$ -орбит кремния, с частичным осуществлением ароматичности<sup>5</sup>. Углы связей  $\text{OSiO}=104^\circ$  и  $\text{SiOSi}=136^\circ$  при плоском строении цикла указывают на присутствие некоторого напряжения в цикле, что проявляется и в большей реакционной способности циклосилоксанов по сравнению с их гомологами в ряду циклосилоксанов.

В тетрамере  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  восьмичленный цикл  $\text{Si}_4\text{O}_4$  неплоский (конфигурация «кресла»). Расстояние  $\text{Si}-\text{O}$ , равное 1,65 Å<sup>257</sup>, также указывает на делокализацию  $\pi$ -электронов с осуществлением  $d_\pi-p_\pi$  сопряжения<sup>5, 259</sup>. Углы связей  $\text{SiOSi}=142,5^\circ$  и  $\text{OSiO}=109^\circ$ .

### Химические свойства органических циклосилоксанов

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,  $\text{NaOH}$ , может привести к образованию мономеров, олигомеров, или может вызывать полимеризацию циклосилоксана. Механизм один и тот же, но в зависимости от соотношения количеств  $\text{NaOH}$ :циклосилоксан и от условий реакции полученные продукты по своей природе могут быть разными.

*Реакции расщепления циклов.* Если для реакции с циклосилоксантами 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  $\text{NaOH}$  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  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , также расщепляют силоксанный цикл. Так,  $\text{HF}$  превращает  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ <sup>260</sup>. Литийалюминийгидрид восстанавливает органические циклосилоксаны с образованием диорганосиланов<sup>261</sup>:



где  $\text{R}=\text{CH}_3$ .

Магнийорганические соединения образуют после гидролиза триорганосиланолы<sup>262, 263</sup>:



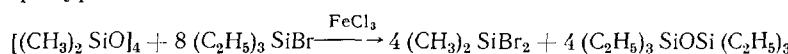
Галогениды бора реагируют с органическими циклосилоксантами с образованием соединений, содержащих связь  $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ , которые диспропорционируют до диорганодигалогенсилана и  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>196, 197</sup>. При изучении этой реакции наблюдалось стереохимическое влияние 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 хлорприводного; остальная часть образует алюмосилоксаны<sup>264</sup>.  $[(C_6H_5)_2SiO]_3$  расщепляется до  $SiCl_4$ <sup>265</sup>.

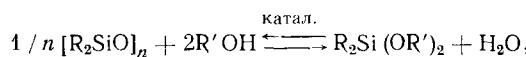
Действием  $SiCl_4$  (давление, 250°) органоцикlosилоксаны также превращаются в диалкилдихлорсиланы. Например, при действии на  $[(CH_3)_2SiO]_4$  достаточным количеством  $SiCl_4$  образуется  $(CH_3)_2SiCl_2$ <sup>266</sup>.

Алкилгалогенсиланы в определенных условиях также расщепляют циклосилоксаны в присутствии треххлористого железа. Алкилбром- и алкилиодсиланы в присутствии  $FeCl_3$  расщепляют циклосилоксаны при температуре их кипения<sup>267</sup>:



Алкилхлорсиланы расщепляют циклосилоксаны только под давлением.

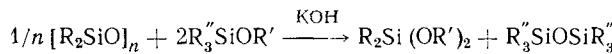
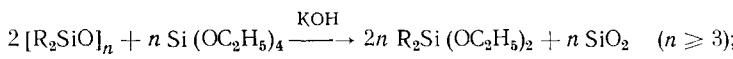
Интересна реакция расщепления органоцикlosилоксанов спиртами и фенолами в присутствии 1—10 мол. % гидроокиси, алкоголята или сила-нолята натрия<sup>268—273</sup>:



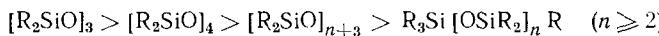
где  $n=3, 4, 5$ ; R = алкил или арил.

Для осуществления этой реакции надо удалять образующуюся воду путем азотропной отгонки или, лучше, при помощи водоотнимающих средств, например,  $Si(OH_2)_4$ .

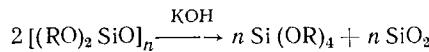
Частным случаем указанной выше реакции является расщепление циклосилоксанов алкосиланами<sup>269, 270, 271</sup> в присутствии KOH:



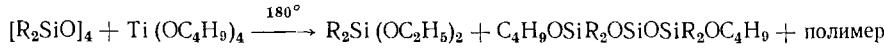
Реакционная способность органоцикlosилоксанов при каталитическом расщеплении их алкосиланами убывает в ряду<sup>272</sup>:



Подобной реакцией является диспропорционирование алкосилосилоксанов в присутствии KOH<sup>269, 270, 272</sup>:

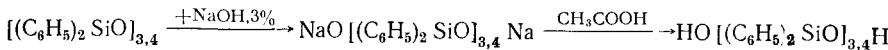


Органоцикlosилоксаны реагируют с бутилтитанатом<sup>274</sup> с образованием диалкосисиланов и полимера, содержащего связи Si—O—Ti:



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

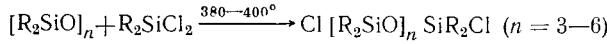
кремния, сколько и исходный цикл<sup>275</sup>:



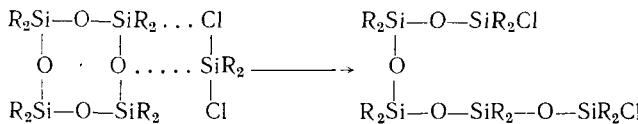
Сходным образом действуют и некоторые металлоорганические соединения<sup>276</sup>:



Диорганодигалогенсиланы при высокой температуре и под давлением также образуют олигомеры<sup>277</sup>:



*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 органоцикlosилоксаны при высокой температуре (250—300°) и под давлением образуется ряд  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксанов, содержащих  $a+n+1$  атомов кремния (где  $n$ =число атомов кремния в исходном цикле  $a=1, 2, 3\dots$ ). Механизм этой реакции можно представить следующим образом: первым актом является раскрытие цикла с образованием  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксана с  $n+1$  атомами кремния<sup>278</sup>:



В условиях реакции образовавшийся  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксан взаимодействует со второй молекулой циклосилоксана, и цепь растет на  $n$  единиц SiO. Таким путем были получены  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксаны  $Cl[R_2SiO]_n SiR_2Cl$  с  $n=3, 6, 9$  и  $R=CH_3, C_2H_5$  при раскрытии циклотрисилоксанов  $[R_2SiO]_3$ <sup>279</sup> и  $Cl[R_2SiO]_n SiR_2Cl$  с  $n=4, 8, 12\dots$  и  $R=CH_3, C_2H_5$  и др. при раскрытии циклотетрасилоксанов  $[R_2SiO]_4$ <sup>278, 280</sup>. При раскрытии циклосилоксанов триалкилдихлорсиланами образуются олигомеры, содержащие на одном конце цепи группу  $-SiR_3$ <sup>281</sup>.

Подобная реакция теломеризации наблюдается и при взаимодействии четыреххлористого титана с органоцикlosилоксантами<sup>282</sup>, когда образуются соединения  $Cl[R_2SiO]_n TiCl_3$ , где  $n=4, 8$  и т. д.

По патентным данным<sup>283</sup>  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксаны  $HO[(CH_3)_2SiO]_n H$  (в среднем  $n=5,5; 10,4$  и  $18,1$ ) образуются при действии воды на гексаметилциклотрисилоксан под давлением.

*Реакции перегруппировки.* Смеси органоцикlosилоксанов с органодисилоксантами при катализитическом действии гидроокисей щелочных металлов, кислот, силанолятов 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<sup>49, 284-291</sup>:



При реакции органоцикlosилоксана с органодисилоксаном образуются линейные полимеры типа  $R_3SiO[R_2SiO]_n SiR_3$ , где  $n$ =число групп SiO в исходном цикле,  $a=1, 2, 3$ <sup>285</sup>. Реакция широко используется для синтеза органосилоксанных жидкостей. В литературе описано много при-

меров катализитической перегруппировки органоцикlosилоксанов с ди-силиксантами, например перегруппировка  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  с  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>49,284-291</sup>  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}_2]\text{O}^{292}$ ;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}^{293}$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{SO}_4^{294}$ , 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<sup>138,298</sup>.

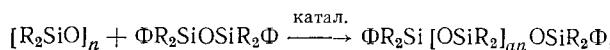
Кинетические исследования<sup>286</sup> показали, что способность органосилоксанов к перегруппировке в присутствии кислотных катализаторов убывает в ряду:



Щелочными катализаторами этот порядок меняется:



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

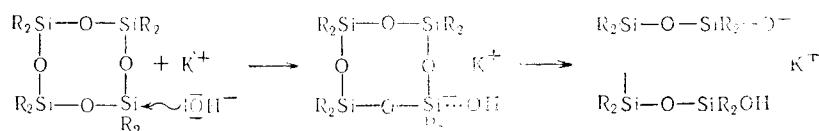


где  $\Phi$ —карбофункциональная группа,  $a=1, 2, 3, \dots$  и  $n$ —число групп  $\text{SiO}$  в исходном цикле. Этим методом были получены силоксанные олигомеры, содержащие на концах цепей следующие функциональные группы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>299,300</sup>;  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>301</sup>;  $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>302</sup>;  $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>303</sup>;  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>304</sup>;  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>305</sup>;  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{SCH}_2(\text{CH}_3)_2 \times \text{SiO}$ <sup>306</sup>;  $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>307</sup>;  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_2(\text{CH}_3)_2 \times \text{SiO}$ <sup>308</sup>;  $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>309</sup>;  $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ <sup>309,310</sup> и другие<sup>311-315</sup>.

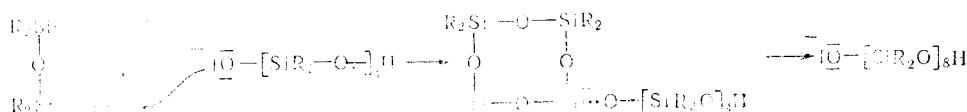
*Раскрытие циклов с образованием полимеров.* Следует обратить внимание на следующие особенности некоторых из вышеописанных реакций: а) при действии ряда агентов, как например, щелочи и кислоты, происходит раскрытие силоксанного цикла; б) первоначальные продукты раскрытия циклов способны сами раскрывать новые силоксанные циклы с ростом цепи. Это позволяет понять механизм полимеризации органоцикlosилоксанов при катализитическом 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. Катализитические количества вызывают полимеризацию путем непрерывного роста цепи в результате взаимодействия активных конечных групп с циклическими молекулами до установления равновесия.

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

Механизм полимеризации органоцикlosилоксанов 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 цепи<sup>316–321</sup>:

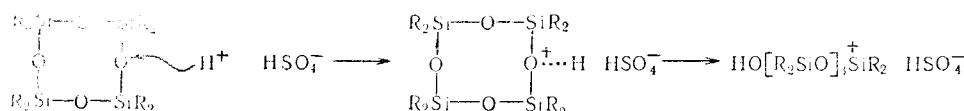


Таким путем процесс продолжается до установления равновесия. В составе равновесной смеси при полимеризации  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  под действием гидроксиси калия содержится  $\sim 94\%$  высокополимера и  $6\%$  непререагировавшего циклосилоксана<sup>317</sup>. Реакция лежит в основе получения диметилсиликоновых каучуков и изучена на большом числе примеров<sup>361</sup>.

Кинетические исследования<sup>316</sup> показывают, что катализитическое 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<sup>141, 316–335</sup>, в качестве катализатора можно применять силаноляты натрия или калия<sup>143, 323, 325, 330, 336–339</sup>, четвертичные аммониевые и фосфониевые основания<sup>330, 337, 340–344</sup>, амид калия<sup>345</sup>, алкоголяты щелочных металлов<sup>346</sup>.

Установлено, что способность различных органоциклических силикоксанов к полимеризации зависит от числа силоксановых групп в цикле и от природы органических радикалов. Легче всего полимеризуются шестичленные циклы; с ростом числа групп  $\text{SiO}$  в цикле способность к полимеризации уменьшается<sup>75, 347</sup>. Такое же влияние оказывает увеличение органического радикала.

Электрофильные реагенты действуют иначе, чем нуклеофильные, например<sup>145</sup>:



Таким образом, реакция протекает по ступенчатому механизму полимеризации. Имеются работы, в которых дальнейший процесс рассматривается как гетерофункциональная конденсация за счет групп  $\equiv Si-OH$  и  $\equiv Si-OSO_3H$  под действием протонов<sup>49, 348, 349</sup>. 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 приводят к уменьшению способности к полимеризации<sup>141, 145, 335</sup>.

Кинетическое изучение полимеризации  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показывает, что это реакция второго порядка по отношению к циклосилоксану<sup>348</sup>. Константа скорости пропорциональна концентрации кислоты; энергия активации составляет — 12,7 ккал/моль.

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

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):  $\text{SnCl}_4$ <sup>362</sup>;  $\text{FeCl}_3$ <sup>351, 363</sup>;  $\text{AlCl}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>364</sup>;  $\text{BF}_3$ <sup>365</sup>;  $\text{ZnCl}_2$ <sup>365</sup>;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>351, 366—368</sup>.

В патентах указывается<sup>369—371</sup> на возможность термической полимеризации органических циклосилоксанов 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 места<sup>348</sup>. Одновременное применение давления и щелочных или кислотных катализаторов уменьшает время полимеризации<sup>372, 373</sup>.

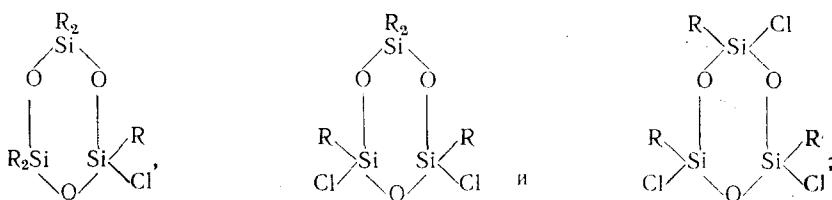
Другие способы полимеризации заключаются в отщеплении органических радикалов от атома кремния (например, полимеризация  $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$  под действием кислот с выделением  $\text{C}_6\text{H}_6$  и образованием поликлинического линейного полимера<sup>374—376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

Радиационное облучение также вызывает полимеризацию органических циклосилоксанов, по-видимому, с сохранением цикла и образованием мостиковых связей  $—\text{CH}_2—\text{CH}_2—$  и  $—\text{CH}_2—$  между атомами кремния различных циклов<sup>377—383</sup>. 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<sup>384—386</sup>.

*Сополимеризация циклов* в присутствии как электрофильных, так и нуклеофильных катализаторов применяется для улучшения свойств силоксанных полимеров путем введения различных радикалов. Описаны сополимеризация  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  с циклосилоксантами  $[\text{H}_2\text{SiO}]_6$ <sup>48</sup>;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ <sup>330, 387—389</sup>;  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]_4$ <sup>130, 132, 330, 390</sup>;  $[\text{RR}'\text{SiO}]_n$  (где  $n \geq 3$  R, R' =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>311</sup>;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ <sup>391</sup>;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ <sup>392</sup>;  $(\text{CH}_2 = \text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_3\text{O}_3$ <sup>143</sup> ( $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_6\text{Si}_1\text{O}_4$ ;  $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2 = \text{CH})\cdot(\text{CH}_3)_6\text{Si}_1\text{O}_4$ ;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]_3$ <sup>394</sup> и многие другие<sup>322, 334, 395—400</sup>.

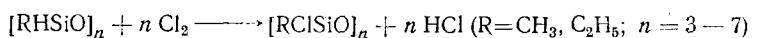
*Органические циклосилоксаны с функциональными группами у атома кремния.* В предыдущем разделе были описаны методы синтеза органических циклосилоксанов, т. е. таких соединений, в которых все валентности кремния, не входящие в цикл, заняты алкильными или арильными радикалами. За последнее время в литературе появился ряд сообщений о синтезе и исследовании свойств органических циклосилоксанов, 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 органических циклосилоксанов.

Описаны галогензамещенные три- и тетрамерные органоцикlosилоксаны типа:

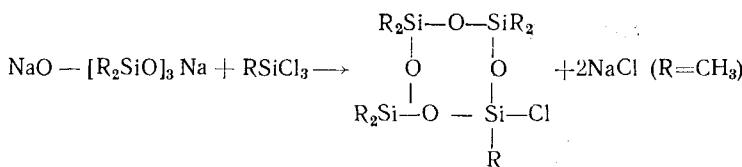


аналогичное строение имеют и галогензамещенные тетрамерные циклы.

Интересным методом синтеза органохлорцикlosилоксанов является хлорирование водородсодержащих органоцикlosилоксанов<sup>75, 87, 95, 139</sup>

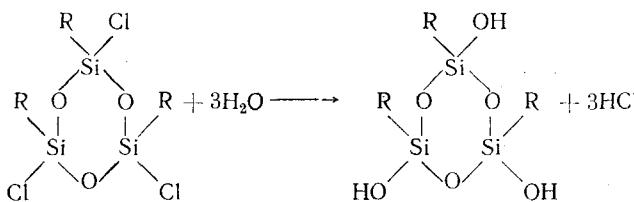


Другой способ получения органохлорцикlosилоксанов основан на реакции обменного разложения силанолятов натрия с галогенсиланами. Метод был использован, в частности, для синтеза монохлорциклотетрасилоксанов<sup>401, 402</sup>:



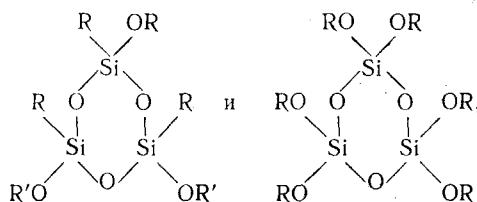
Так как атом хлора, связанный с кремнием, легко замещается на другие группы, такие соединения представляют определенный интерес для синтеза различных производных органоцикlosилоксанов, а также линейных и циклических олигомеров и полимеров.

Органооксицикlosилоксаны получаются при замещении атомов хлора в цикlosилоксанах на гидроксильные группы путем гидролиза<sup>75, 95</sup>:



Можно сказать, что подобные соединения являются слабыми алкил(арил)циклическими кислотами, подтверждением чему служит недавно синтезированный трифенилцикlosиланолят 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 фенилсилоxановый полимер<sup>403</sup>).

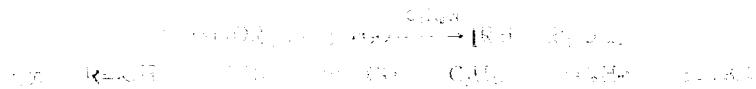
Описаны алкоxицикlosилоксаны двух типов — частично и полностью замещенные:



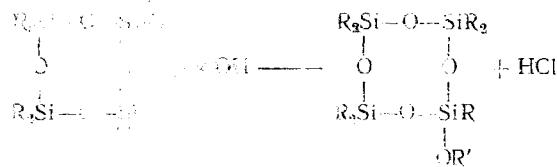
а также тетрацикlosилоксаны соответствующих типов. Алкилалкоксицикlosилоксаны получаются частичным гидролизом алкилтритиалкоксицикlosилоксанов<sup>404, 405</sup>:



Например, при частичном гидролизе метилтритиометоксицикlosилоксана  $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}]_3$  ( $n=3$ , 5, 6), Гидролиз алкилалкоксицикlosилоксана в среде пиридина приводит к образованию тетраоксицикlosилоксана и алкилтритиалкоксицикlosилоксанов<sup>406-408</sup>:

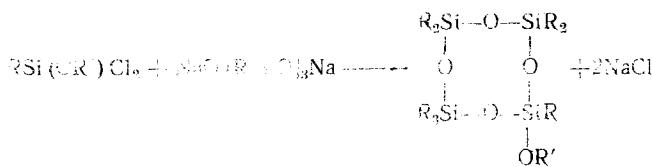


Соответствующим образом для алкилалкоксицикlosилоксана  $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}]_3$  получены тетраоксицикlosилоксаны и алкилтритиалкоксицикlosилоксаны. Для получения алкилтритиалкоксицикlosилоксанов в качестве исходных спиртов можно использовать, например,



где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ .

Для синтеза алкоxiалкилцикlosилоксанов применяют реакцию обменного разложения алкилалкоксицикlosилоксанов с динатриевыми солями органических кислот<sup>409, 410</sup>:



Этим способом были получены два типа алкоxiалкилцикlosилоксанов ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), представляющие собой прозрачные жидкости.

Диалкоксицикlosилоксаны получаются, либо замещением атомов хлора в неорганических хлоридах спиртовых алкоxi-группами<sup>410</sup>:



либо частичным гидролизом тетраэтоксицикlosилоксанов<sup>411-414</sup>:



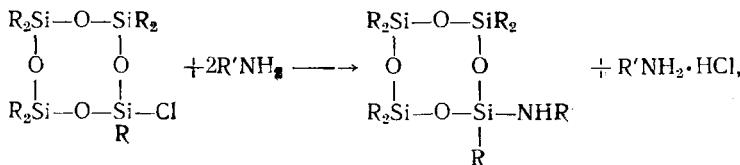
либо гидролизом диалкоксидихлорцикlosилоксанов<sup>415-418</sup> или  $\{(\text{RO})_2\text{Si}\}_2\text{O}$ <sup>419</sup>:



При реакции четыреххлорсилана с избытком спирта и избытком спиртами в присутствии большого количества воды также образуются тетрамерные диалкоксицикlosилоксаны<sup>420</sup>:



Органоаминцикlosилоксаны были получены замещением атома хлора в органохлорцикlosилоксанах действием амиака или аминов<sup>401</sup>:



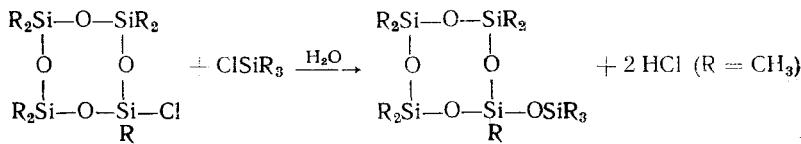
где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Триалкилсилоксизамещенные органоцикlosилоксаны представляют интерес с точки зрения изомерии неорганических циклов. Действительно, триалкилсилоксаны и циклопентасилоксаны, 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 гептаметилхлорциклопентасилоксана с триметилхлорсиланом<sup>75</sup>:



Полученный триметилсилоксигептаметилциклопентасилоксан является изомером описанного в литературе декаметилцикlopентасилоксана. Описаны также триэтилсилоксизамещенные циклопентасилоксаны<sup>421</sup>.

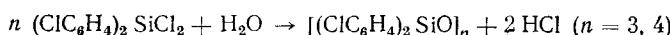
*Органоцикlosилоксаны, содержащие функциональные группы в органическом радикале.* В литературе описаны не только органоцикlosилоксаны с функциональными группами у атома кремния, но и с функциональными группами в органическом радикале. Подобные соединения представляют не только теоретический, но и практический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

В состав органических радикалов, обрамляющих цикlosилоксаны, могут входить следующие функциональные группы: хлоралкильная или хлорарильная —  $\text{RCl}$ , нитрильная —  $\text{CN}$ , эфирная —  $\text{COOR}$ , гидроксильная —  $\text{OH}$ , аминная —  $\text{NH}_2$ , тиольная —  $\text{SH}$  и т. д.

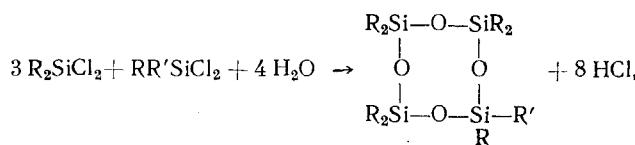
Химия карбофункциональных производных кремния, в том числе и карбофункциональных органоцикlosилоксанов, подробно рассмотрена в обзоре Джорджа, Пробера и Эллиота<sup>422</sup>, а также в книге Петрова и сотрудников<sup>423</sup>.

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

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



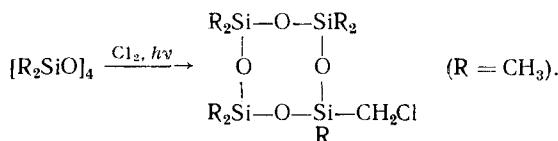
Возможен также гидролиз цианалкилпроизводных<sup>424-426</sup>. Согидролизом диметилдихлорсилана с метил- $\alpha$ - и  $\beta$ -цианэтилдихлорсиланами были получены соответственно гептаметил- $\alpha$ - и гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотетрасилоксаны<sup>427</sup>:



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

Так как очень часто функциональные группы реакционноспособны, получение цикlosилоксанов с карбофункциональными группами обычными методами затруднено. Поэтому для синтеза цикlosилоксанов, содержащих функциональные группы в органическом радикале, широко пользуются 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 органоцикlosилоксанах элементарным хлором, приводящее к образованию хлорметильных производных органоцикlosилоксанов. Так, при фотохимическом хлорировании октаметилциклотетрасилоксана с 70%-ным выходом образуется гептаметил(хлорметил)циклотетрасилоксан<sup>428-430</sup>:

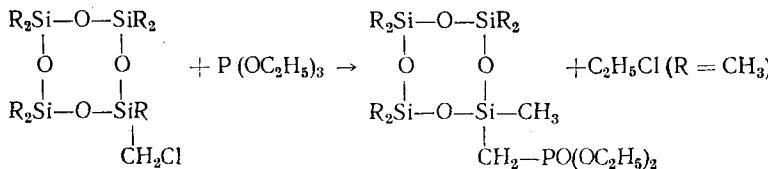


Аналогичным образом хлорируют и пентамер<sup>431</sup>.

Ценность хлорированных метилцикlosилоксанов 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<sup>430</sup>. Характерной чертой хлорметильных групп является их способность вступать в реакции замещения с сохранением силоксанового цикла. Цикlosилоксаны, содержащие хлорметильные группы, реагируют с металлическим магнием, образуя гриньяровский реагент, который затем можно превратить в карбоксиметилциклотетрасилоксан<sup>432, 433</sup>, либо в оксиалкил-<sup>434, 435</sup> и цианалкилциклотетрасилоксаны<sup>436</sup>. Хлорметильные группы цикlosилоксанов довольно легко реагируют с иодистым калием<sup>437, 438</sup>, солями органических кислот<sup>301, 439, 440</sup>, соединениями, содержащими N-алкил(арильные) группы<sup>441-443</sup>, меркаптидами метал-

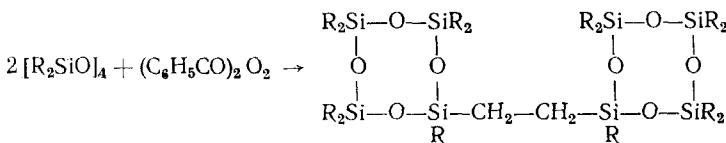
лов<sup>444, 445</sup>. Интересно отметить, что аминоалкилзамещенные органоциклические силоксаны легко полимеризуются при комнатной температуре<sup>441</sup>.

Хлорметилциклические силоксаны способны вступать в перегруппировку Арбузова<sup>446</sup>:



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

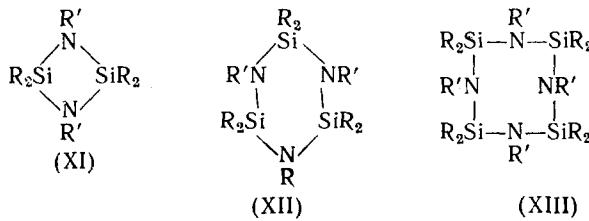
Перекись бензоила действует на октаметилциклотетрасилоксан, образуя бис(гептаметилциклотетрасилоксанил)этан<sup>337, 449</sup>:



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 циклических силоксанов в качестве добавок для частичного сшивания цепей.

## 2. Циклосилазаны

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

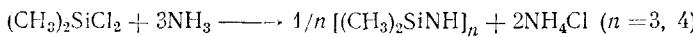


В описанных соединениях  $\text{R}$  является либо алкильным (арильным) радикалом, либо аллокси- или амино-группой;  $\text{R}'$ , либо водородом, либо углеводородным или алкилсилильным радикалом. Первые неорганические соединения, содержащие связь  $\text{SiN}$ , были получены аммонолизом хлорсиланов. Известно, что моноциклические соединения получаются из дифункциональных мономеров. Так, аммонолизом дихлорсилана<sup>451, 452</sup> 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 ( $825^\circ$ ) в газообразном состоянии<sup>453</sup>, то образуются низкомолекулярное линейное соединение  $\text{Cl}_3\text{SiNHSiCl}_3$  и циклический тет-

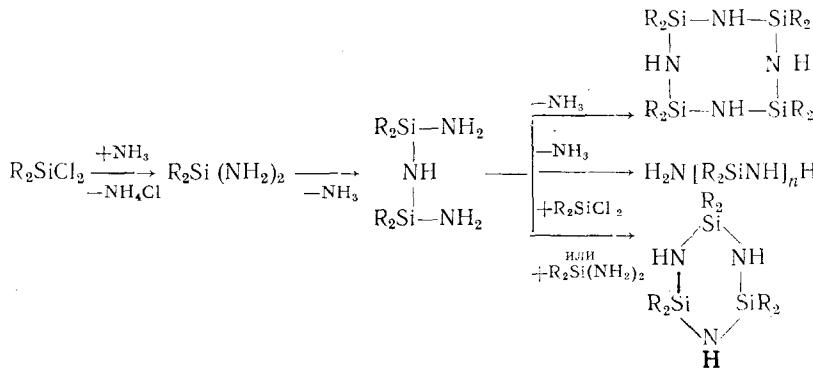
рамер  $\text{Si}_8\text{N}_4\text{Cl}_{26}$ , имеющий строение XIII ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=\text{SiCl}_3$ ). При реакции четыреххлористого кремния с азотом под влиянием тлеющего электрического разряда образуется гамма продуктов<sup>454, 455</sup>, в том числе циклические тримеры (XII,  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=-\text{SiCl}_3$ ) и тетрамеры (XIII,  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=\text{SiCl}_3$ ).

Первые органоцикlosилазаны были получены в 1948 г. аммонолизом диметилдихлорсилана<sup>91, 457, 458</sup>:



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

Механизм аммонолиза органодихлорсиланов 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.- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  и получение линейных органодиаминодисилазанов  $\text{H}_2\text{N}-\text{SiR}_2-\text{NH}-\text{SiR}_2-\text{NH}_2^{460, 463}$ , позволяют предположить, что образование органоцикlosилазанов происходит одновременно с образованием линейных органосилазанов по схеме:

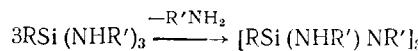


Однако условия, которые определяют направление реакции в ту или иную сторону, мало изучены. Направление реакции определяется природой органического радикала, применяемым растворителем, температурой реакции, концентрацией исходных продуктов и т. п.

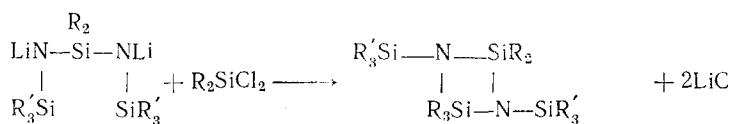
Аналогичным образом можно получить и органоцикlosилазаны с функциональными группами у атома кремния. Так, при аммонолизе диалкокси- или диароксидихлорсиланов были получены полиалкокси(арокси)цикlosилазаны:  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiN}]_n^{464}$ ;  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiNH}]_n^{464}$ ;  $[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{SiNH}]_{3,4}^{465, 466}$ ;  $[(\text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiNH}]_3^{467}$ ;  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{SiNH}]_3^{465}$ . 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 тетраалкоксиаминосиланы  $(\text{RO})_2(\text{NH}_2)\text{SiNHSi}(\text{NH}_2)(\text{OR})_2$ , которые превращаются в цикlosилазаны только при длительном нагревании<sup>465</sup>.

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 цикlosилазаны. 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 органоциклические силазаны<sup>168</sup>, которые получаются термическим разложением алкил(триалкиламино)силанов  $\text{RSi}(\text{NHR}')_3$ .



Описанные до сих пор методы приводили к образованию только циклических тримеров и тетramerов. Димеры, содержащие четырехчленный силазановый цикл строения XI, получаются при аммонолизе бис(триалкилсилокси) дихлорсилана  $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$ <sup>169</sup>, термическом разложении  $\text{N}$ -триалкилсилазициклосилазанов  $[\text{R}_2\text{SiNSiR}_3]$ <sup>170</sup> или путем следующей реакции обменного разложения<sup>170</sup>:



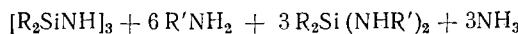
Все органические производные циклосилазанов являются бесцветными жидкостями или кристаллами, хорошо растворимыми в органических растворителях. Были изучены физические свойства и строение ряда органоциклических силазанов, ИК-спектры<sup>171-173</sup>, спектры комбинационного рассеяния<sup>172</sup>, спектр ядерного магнитного резонанса<sup>174</sup>. Как следует из спектральных данных<sup>172,175</sup>, неподеленная пара электронов азота частично делокализуется за счет  $3d$ -орбит кремния, поэтому связь  $\text{SiNHSi}$  имеет частичный двоесвязанный характер (порядок связи равен 1,18). Это позволяет предполагать, что в циклосилазанах проявляется частичный ароматический характер<sup>5</sup>. Для связи  $\text{Si}=\text{NH}=\text{Si}$  в циклосилазанах характерны полосы поглощения 928—932 и 1169  $\text{cm}^{-1}$  в тримере и 939 и 1183  $\text{cm}^{-1}$  в тетрамере<sup>173</sup>.

Диметилциклосилазаны были изучены электронографическим методом<sup>251,252</sup>, в результате чего были определены длины связей и валентные углы:  $\text{Si}=\text{N}=1,78 \pm 0,03 \text{\AA}$ ,  $\text{SiN}=\text{Si}=111 \pm 5^\circ$ ,  $\text{SiNSi}=117 \pm 4^\circ$  (в тримере) и  $123 \pm 4^\circ$  (в тетрамере). Для установления точного строения органоциклических силазанов требуются дополнительные исследования, так как по спектральным данным шестичленный цикл  $\text{Si}_3\text{N}_3$  плоский (симметрия  $D_{3h}$ )<sup>172</sup>, а на основании электронографических данных этот цикл считается неплоским<sup>251</sup>. Восьмичленный цикл  $\text{Si}_4\text{N}_4$  неплоский.

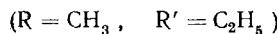
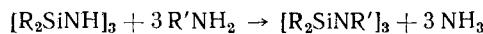
Органоциклические силазаны представляют собой термоустойчивые вещества, выдерживающие нагревание при высоких температурах. В гидролитическом отношении органоциклические силазаны менее устойчивы и при гидролизе водой расщепляются на аммиак и диорганодигидроксисилан или органосилоксан. Большую роль при гидролитических процессах органоциклических силазанов играет pH среды. Так, в кислой среде органоциклические силазаны гидролизуются легко, отщепляя соль аммония, в то время как в щелочной среде они совершенно устойчивы к гидролизу<sup>176</sup>. Хлористый водород расщепляет органоциклические силазаны с образованием соответствующего диорганодихлорсилана и соли аммония<sup>171</sup>:



Недавно опубликованы интересные данные о реакциях переаминирования органоциклических силазанов аминами. Первичные амины довольно легко раскрывают силазановые циклы в том случае, если берется избыток амина, с образованием диорганоди(алкиламино)силанов<sup>460</sup>:

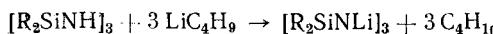


В случае же переаминирования органоцикlosилазанов анилином, взятым в эквивалентном количестве, удается выделить N-замещенные цикlosилазаны<sup>477</sup>:

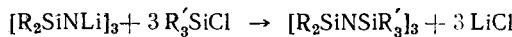


Следует отметить, что в результате этой реакции всегда образуются N-замещенные циклотрисилазаны, независимо от того, были ли исходные вещества циклотори- или тетрасилазанами<sup>477</sup>.

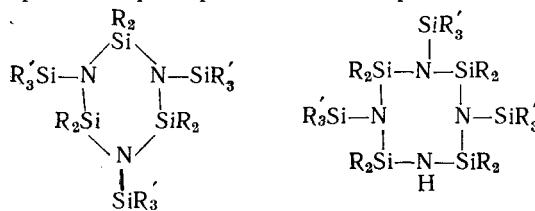
Очень интересна также реакция замещения водорода >NH-группы в органоцикlosилазанах литием. Цикlosилазаны реагируют с бутиллитием в *n*-гексане, образуя N-литийорганоцикlosилазаны, в виде кристаллических веществ, устойчивых в атмосфере азота<sup>478</sup>:



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



Получены тримеры и тетramer подобного строения:

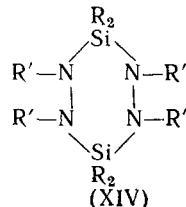


Нагреванием при 300—325° и 350—410° гексаметилдисилазана с гексаметилциклотрисилазаном из реакционной смеси выделяют линейный октаметилтристилазан, что указывает на раскрытие цикла<sup>91</sup>.

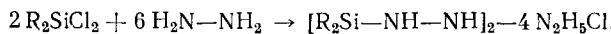
Цикlosилазаны могут служить исходными веществами для синтеза полимеров. Описаны полимеризация гексафенилциклотрисилазана<sup>479</sup> и получение силазансилоксановых сополимеров<sup>480</sup>. Кстати, полимеры со связью SiN считаются очень перспективными термоустойчивыми материалами<sup>481</sup>. Описано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

### 3. Дисилатетразины

Интересный класс циклических соединений представляют собой органоциклодисилатетразины следующего строения:



Дисилатетразины получаются реакцией диорганодихлорсиланов с гидразином<sup>487, 488</sup>:



В случае, если  $R=CH_3$  получаются только высокомолекулярные линейные полигидразинсиланы  $[(CH_3)_2SiNHNH]_n$ , представляющие собой масля- или стеклообразные продукты<sup>488, 489</sup>. 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<sup>488</sup>

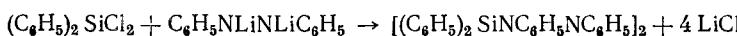


( $R=CH_3, C_6H_5$ ).

Другая возможность синтеза циклических дисилатетразинов состоит в реакции диорганодихлорсиланов с литийзамещенным фенилгидразином<sup>488</sup>:



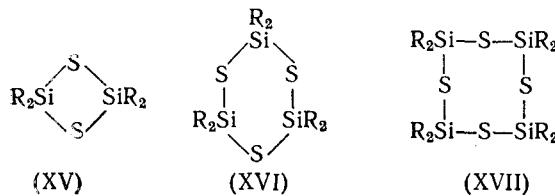
Гексафенилциклодисилатетразин образуется и при использовании дилитийазобензола<sup>490</sup>:



Химические свойства циклических дисилатетразинов зависят от степени замещения атома азота. Тетрафенилциклодисилатетразин  $[(C_6H_5)_2SiNHNH]_2$  очень чувствителен к гидролизу, в то время как гексафенилциклотетразин  $[(C_6H_5)_2SiNC_6H_5NC_6H_5]_2$  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 обрамлены атомами галогена. Первый представитель этого класса — тиохлорид кремния  $Cl_2SiS$  — получен реакцией четыреххлористого кремния с сероводородом<sup>494-495</sup> наряду с соединением  $Cl_3SiSH$ .

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

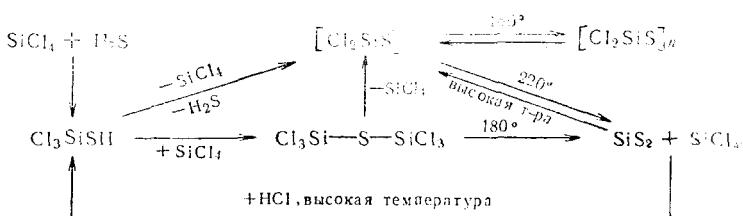
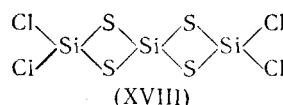


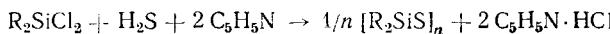
Схема 3

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



Изучение спектра комбинационного рассеяния<sup>499</sup> подтвердило циклическое строение димера  $[\text{Cl}_2\text{SiS}]_2$  с плоским циклом  $\text{Si}_2\text{S}_2$ .

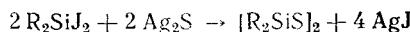
Органоцикlosилтианы  $[\text{R}_2\text{SiS}]_n$  были впервые описаны в 1952 г.<sup>500</sup>. При пропускании сероводорода через раствор  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  в петролейном эфире в присутствии пиридина, образуется циклический димер  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiS}]_2$ , имеющий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



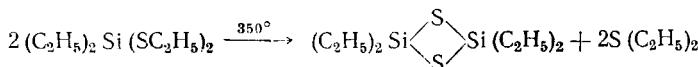
были получены цикlosилтианы с различными органическими радикалами у кремния: метильными<sup>501-503</sup>, этильными<sup>500, 504</sup>, *n*-пропильными<sup>501, 504</sup>, фенильными<sup>505</sup>.

Следует отметить, что при тиогидролизе диметилхлорсилана при нормальной температуре образуется циклический тример  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$ <sup>502, 503</sup>. При нагревании тримера в токе сероводорода<sup>503</sup> 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 пропилипроизводных; возможно также обратное превращение димера в тример<sup>504</sup>.

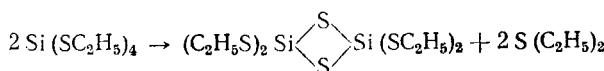
Тетраэтилдисилтиан<sup>501</sup> и тетраметилдисилтиан<sup>506</sup> были получены также реакцией дикалькилдииодсилана с сульфидом серебра:



Цикlosилтианы 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  $350^\circ$  образуется тетраэтилциклодисилтиан<sup>507</sup>,



Аналогично, нагревание тетраэтилмеркаптосилана приводит к циклодисилтиану<sup>507</sup> 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 угольфика кремния  $[\text{Si}_2\text{S}_2]$ , разложением меркаптосилианов.

Органоцикlosилгианы — бесцветные жидкые или кристаллические вещества. В присутствии воды (и даже влаги воздуха) они легко гидролизуются с образованием (поливодородных) фрагментов силиланов или органосилоксанов и сероводорода.

Строение органоцикlosилтианов было изучено различными физическими методами. Были определены циклические константы метилпроизводных цикlosилтианов<sup>223</sup>, для которых найдены следующие значения:  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Si})_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Si})_2\text{SSi}$ ,  $\delta = 147^\circ$ . Следовательно, четырехчленный цикл  $\text{Si}_2\text{S}_2$  является энантическим, а шестичленный —  $\text{Si}_3\text{S}_3$  — неэносским.

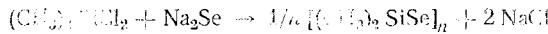
При помощи ЯМР-спектроводействия было подтверждено циклическое строение цикlosилтианов. Были найдены следующие межатомные расстояния для связей  $\text{Si} \cdots \text{Si}$ :  $2,18(2,19)$  Å в димере и  $2,15 \pm 0,03$  Å в тримере  $\text{SiSSi}$   $105^\circ$  в димере и  $115^\circ$  в тримере;  $\text{SiSSi}$   $75^\circ$  в димере и  $110^\circ$  в тримере.

Были изучены также ИК-спектры метанцикlosилтианового димера и тримера<sup>202</sup> и спектры комбинационного рассеяния<sup>499</sup> димера  $(\text{CH}_3)_2\text{SiS}_2$ , на основании которых также подтверждено их циклическое строение. Предполагается, что шестичленный цикл  $\text{Si}_3\text{S}_3$  имеет конфигурацию «квадры»<sup>502</sup>.

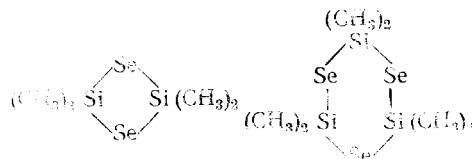
Возможность практического применения органосилтианов ограничена из-за их малой гидролитической устойчивости. Тем не менее, в патентной литературе<sup>503</sup> указывается на возможность их применения в качестве добавок к органосилоксановым и углеводородным маслам и в качестве инсектицидов и фунгицидов.

## 5. Цикlosилселаны

Циклы, состоящие из кремния и селена, были получены только в виде метилипроизводных<sup>500</sup> при реакции диметилдихлорсилана с селенидом натрия:



Были выделены два продукта: димер — кристаллическим строением:

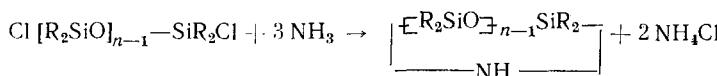


Димер является кристаллическим продуктом, тример — жидким, с запахом серы. Оба вещества гидролитически мало устойчивы.

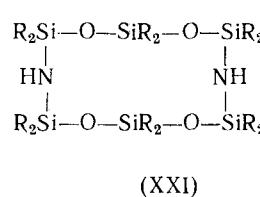
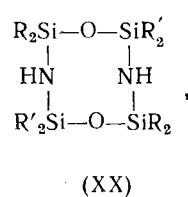
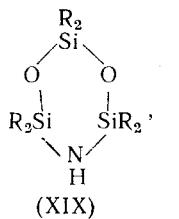
### III. СМЕШАННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

При рассмотрении строения и свойств органоцикlosилоксанов 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 заменить 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 органоцикlosилоксантами и другими неорганическими циклами.

Органоцикlosилазоксаны были получены реакцией аммонолиза  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксанов при низких температурах<sup>75, 122, 510</sup>:

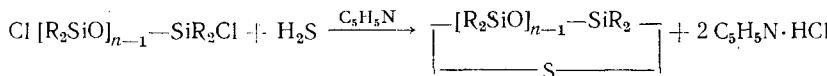


Реакция ранее была описана в патенте<sup>511</sup>, однако чистые циклические соединения автором патента выделены не были. Описаны следующие органоцикlosилазоксаны<sup>75, 510</sup>:

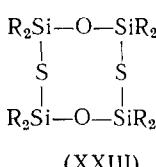
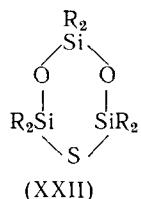


где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ . Полученные соединения, за исключением октаметилциклотетрасилазодиоксана, являются бесцветными веществами. Октаметилциклотетрасилазодиоксан — кристаллическое вещество с т. пл.  $40^\circ$ , кристаллизующееся в виде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

Органоцикlosилтиоксаны были получены при тиогидролизе  $\alpha,\omega$ -дихлорсилоксанов в присутствии пиридина<sup>512</sup>

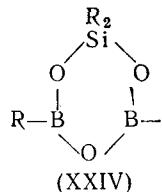


Изучен синтез метилпроизводных циклов этого типа:



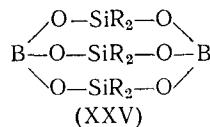
Гексаметилциклотрисилтиодиоксан — бесцветная прозрачная жидкость с т. кип.  $172,5^\circ$ , а октаметилциклотетрасилтиодиоксан — кристаллическое вещество с т. пл.  $38-42^\circ$ , оба хорошо растворяются в различных органических растворителях.

Синтез циклодиборсилтриоксанов строения XXIV был осуществлен при нагревании 2—3 молей арил- или циклоалкилборной кислоты с диарилсиландиолами в присутствии кислого катализатора<sup>513</sup>. 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.



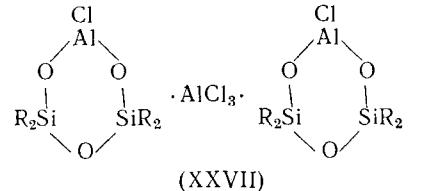
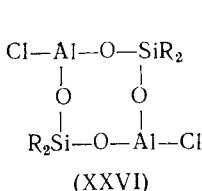
Указывается на возможность применения полученных органоциклоборосилоксанов в качестве добавок к полимерам для придания им стойкости к горению и способности поглощать нейтроны, сцинтилляционных агентов, активных компонентов фунгицидных, бактерицидных и инсектицидных составов, теплообменных сред, добавок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

Имеются сведения<sup>198</sup> о получении<sup>514</sup> бициклического боросилоксана (XXV):



Однако метод получения и свойства этого вещества не описаны.

Впервые данные о получении циклоалюмосилоксанов появились в патентной литературе<sup>264</sup>. Указано, что при реакции треххлористого алюминия с органоциклотетрасилоксанами образуются циклические алюмосилоксаны строения (XXVI).

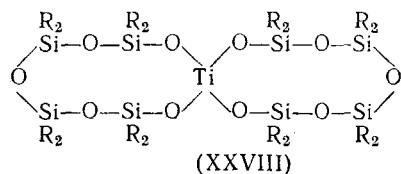


где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

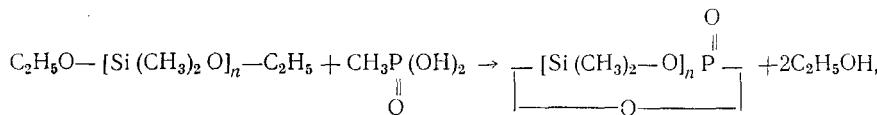
Другие авторы показали<sup>515</sup>, что при взаимодействии  $\text{AlCl}_3$  с циклотетрасилоксанами образуется 1,3-дихлортетраалкилдисилоксан и комплексное соединение строения (XXVII).

Циклы, состоящие из алюминия, кремния и кислорода, но без органического обрамления, содержатся и в некоторых природных силикатах. Моногидрат анион  $[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]^{13-}$ , образованный заменой одного атома кремния на алюминий в цикле  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ , был найден в коорднерите<sup>516</sup>  $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$  и индиалите<sup>517</sup>  $\gamma\text{-Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ .

Несмотря на то, что в литературе описан ряд титаносилоксановых соединений, существует только одно сообщение<sup>518</sup> о получении органоциклотитаносилоксана. При взаимодействии тетрабороксититана с ди-фенилдигидроксисиланом образуется соединение строения (XXVIII):

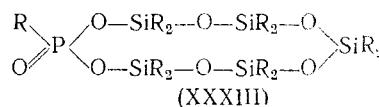
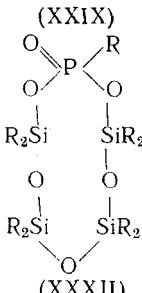
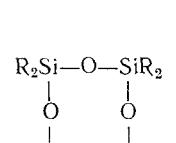
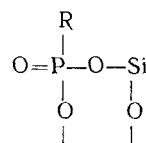
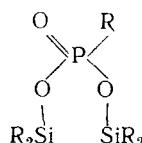


Реакцией  $\alpha,\omega$ -диэтоксидиметилсилоксанов с метилфосфиновой кислотой был получен ряд циклофосфосилоксанов<sup>519</sup>.



где  $n = 1 - 5$ .

Выделены следующие представители этого нового класса неорганических циклов с органическим обрамлением<sup>519</sup>:

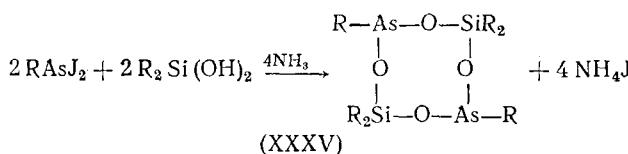


Полученные соединения очень легко гидролизуются водой с образованием метилфосфиновой кислоты и полидиметилсилоксанов. Изучение полимеризации диметилциклофосфорсилоксанов при действии катализаторов кислотно-щелочного типа показало<sup>520</sup>, что эти соединения, в отличие от диметилцикlosилоксанов, 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  $\alpha, \omega$ -диэтилкодиметилсиликсанов с метил-фосфиновой кислотой изучили также Орлов и Воронков<sup>521</sup>, получившие высокомолекулярные вязкие или каучукоподобные полимеры. Такое отличие в характере продуктов объясняется различными температурными условиями, при которых проводились реакции.

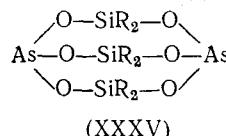
Описаны циклические соединения, в которые входит мышьяк 198, 522. При взаимодействии фенилдииодарсина с дифенилдигидроксилином

образуется соединение, содержащее восьмичленный арсиносилоксановый цикл:

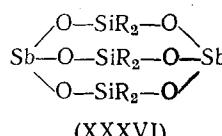


Выделенное циклическое соединение представляет собой кристаллический продукт с т. пл. 145°.

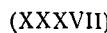
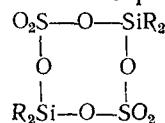
При взаимодействии треххлористого мышьяка с дифенилдиоксисиланом было получено<sup>198</sup> бициклическое соединение строения (XXXV):



Единственным, описанным в литературе, соединением, содержащем сурьму, является продукт реакции триэтоксисурьмы с диметилдиакетоксисиланом, которому авторы<sup>523</sup> приписывают бициклическое строение (XXXVI):



При взаимодействии диметилдихлорсилана со 100%-ной серной кислотой образуется соединение, состав и молекулярный вес которого соответствует соединению циклического строения XXXVII<sup>524-526</sup>:

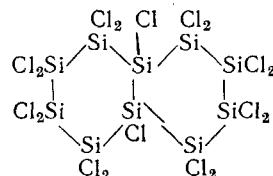


Тетраметилциклокисульфатодисилоксан — кристаллическое вещество с т. пл. 103—120°. Выше 150° оно разлагается с образованием полидиметилсилоксана и SO<sub>3</sub>. Соединения этого класса очень чувствительны к гидролизу. Вода разрушает цикл с образованием серной кислоты и полисилоксанов.

#### IV. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

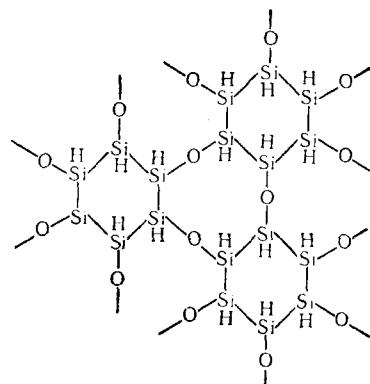
Полициклические соединения кремния также можно классифицировать на гомо- и гетероциклические<sup>2-5</sup>.

Гомополициклические соединения содержат циклы, образованные только из атомов кремния. Число таких соединений пока невелико. В качестве примера можно привести персиликохлордекалин Si<sub>10</sub>Cl<sub>18</sub>, полученный при нагревании Si<sub>10</sub>Cl<sub>20</sub>H<sub>2</sub><sup>527</sup>.



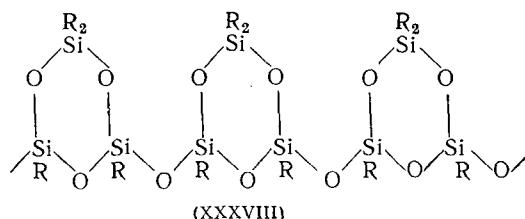
Высокомолекулярными полициклическими соединениями являются  $[\text{SiCl}]_x$  и  $[\text{SiH}]_x$ , содержащие конденсированные шестичленные циклы.

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<sup>528–535</sup>, которые построены из шестичленных циклов  $\text{Si}_6\text{H}_6$ , связанных между собой кислородными мостиками.

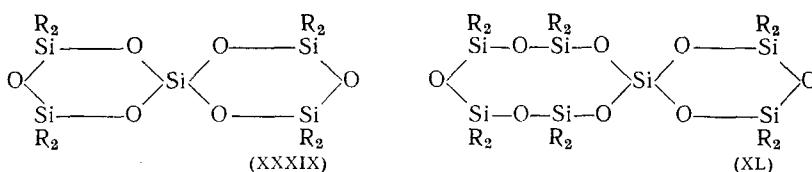


Известные полициклические строения кремния можно классифицировать так<sup>3–5</sup>:

а) линейные или циклоцепочные полициклические соединения:

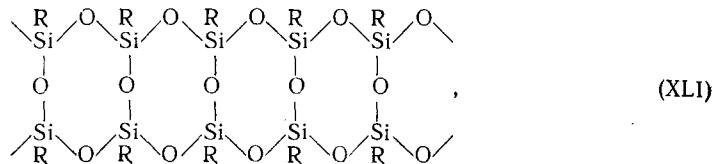


б) спирановые соединения, в которых циклы имеют один общий атом:

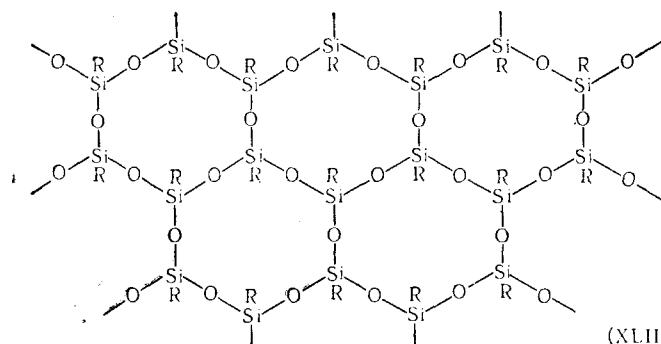


в) конденсированные полициклические соединения, в которых циклы имеют два или больше общих атомов.

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



либо в двух направлениях (в плоскости) с образованием сетчатых структур

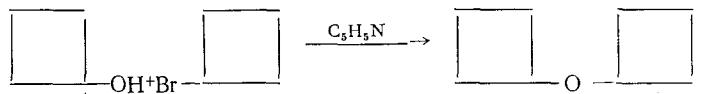


либо в пространстве, с образованием слитых сложных трехмерных структур.

Все эти типы полициклических соединений встречаются в природных силикатах<sup>26</sup>, 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. Полицикlosилоксаны образуют все типы упомянутых полициклических структур.

Соединения, в которых циклы связаны мостиками, образуются либо реакциями конденсации<sup>536</sup>:

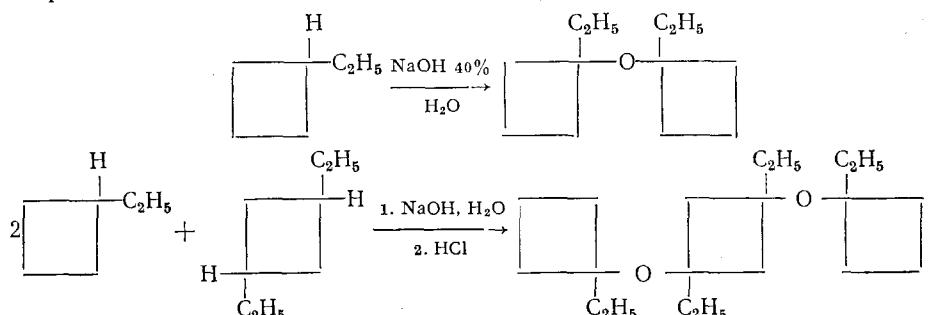


где  $\square = (\text{CH}_3)_7\text{Si}_4\text{O}_4$ ,

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



Описан метод синтеза полyciklosiloksanов путем щелочного гидролиза гидроцикlosилоксанов и конденсации полученных гидроцикlosилоксанов<sup>537</sup>:

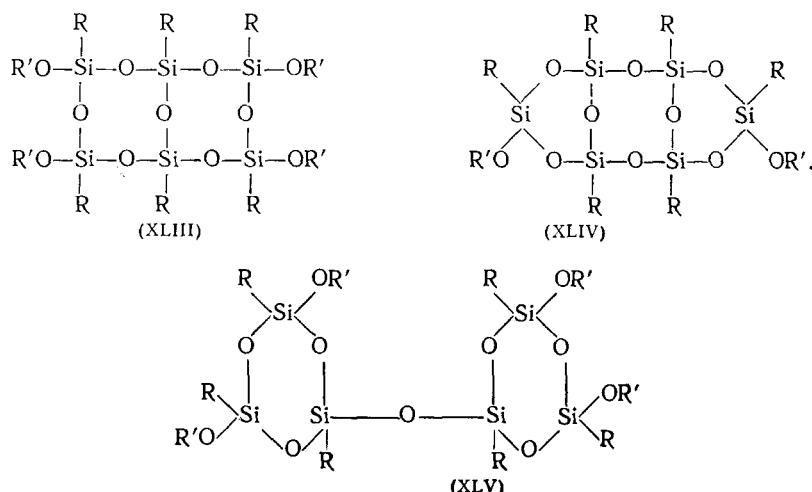


где  $\square$  = цикл  $\text{Si}_4\text{O}_4$ , обрамленный  $\text{CH}_3$ -группами.

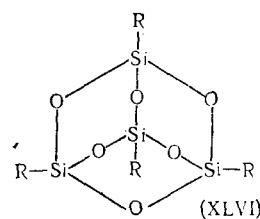
При согидролизе  $(CH_3)_2SiCl_2 + RCH_3SiCl_2$  ( $R = -CH_2-CH_2-CN$ )<sup>427</sup> кроме моноциклических продуктов было выделено также и полициклическое соединение, для которого на основании анализа и ИК-спектров предложено трициклическое строение.

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

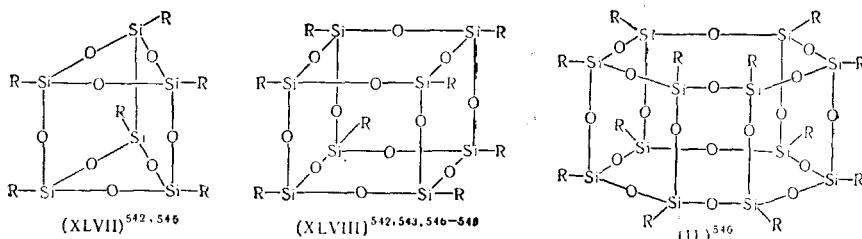
При гидролизе метил- и этилтриэтилоксисилиана<sup>542,543</sup> были выделены циклические соединения, состав которых соответствует строению XLIII и XLIV. Возможно также строение XLV с мостиковой связью:



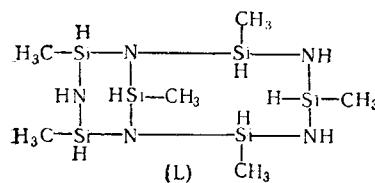
При гидролизе трехфункциональных производных образуются разного типа полициклические органосилоксаны. Описаны органоциклические силоксаны со структурой типа уротропина (XLVI,  $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$ —, трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sup>544, 545</sup>.



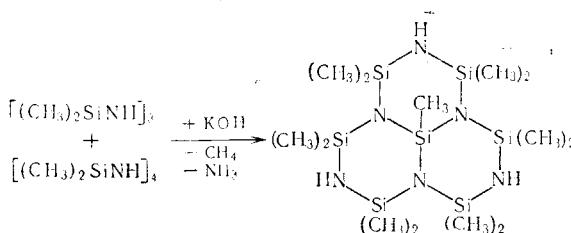
Получены интересные пространственные полициклические соединения XLVII, XLVIII, IL (при термической деструкции продуктов гидролиза  $RSiX_3$ ) 542–548.



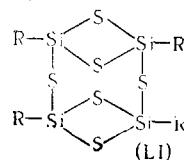
Описаны также полициклические соединения со связями SiN и SiS. При аммонолизе  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  было выделено<sup>462</sup> соединение строения L.



При катализитической перегруппировке смеси гексаметилциклотрисилазана с октаметилциклотетрасилазаном в присутствии KOH было получено трициклическое соединение<sup>549</sup>:

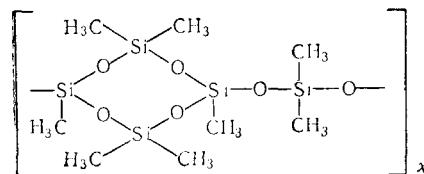


При реакции алкилтрихлорсиланов с сероводородом образуются полициклические соединения строения LI<sup>550, 551</sup>.

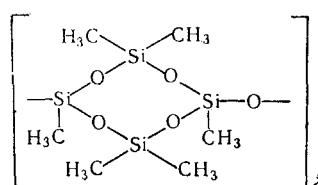


Циклонейные высокомолекулярные соединения строения XXXVIII образуются при согидролизе органотрихлорсиланов с диорганодихлорсиланом<sup>552-555</sup>. Такие же полициклические соединения образуются при окислении этильных групп в  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_3$  или при расщеплении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

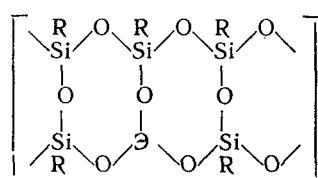
При согидролизе гексаметил-1,5-дихлорциклотетрасилоксана и диметилдихлорсилана<sup>556</sup> образуются полимеры следующего строения:



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

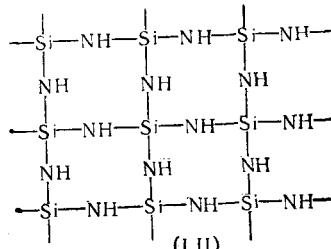


Циклонейные конденсированные полисилоксаны строения XL1 получены при гидролизе органотрихлорсиланов  $RSiCl_3$  ( $R=H$ , алкил, арил). Известны как неорганические прототипы этого класса<sup>557</sup>, так и органические производные. Фенилпроизводным полисилоксана  $[C_6H_5SiO_{1.5}]_x$  приписывают стереорегулярное строение<sup>558, 559</sup> (цикло-синдиотактическое). Такое же полициклическое строение имеют и полиоргносилоксаны, полученные при согидролизе органотрихлорсиланов и галогенидов алюминия, титана, олова<sup>1, 2, 560</sup>.

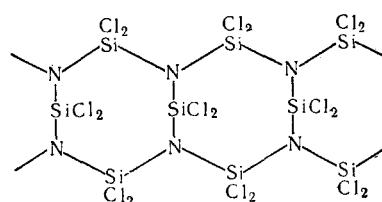


где  $\mathcal{E}=Al, Ti, Sn$ . Эти полимеры по термографическим данным обладают высокой термостойкостью.

Полицикlosилазаны образуются при аммонолизе полифункциональных хлоридов кремния,  $HSiCl_3$  или  $SiCl_4$ . При аммонолизе четыреххлористого кремния образуется «силикодиимид»  $[Si(NH)_2]_x$ , имеющий полициклическое строение LII<sup>561-563</sup>. 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<sup>454, 455</sup>:



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. А н д р и а н о в, Химия и технол. полимеров, **4**, 26 (1960).
2. К. А. А н д р и а н о в, J. Polym. Sci., **52**, 257 (1961).
3. И. Х а й д у к, 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. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 963 (1949).
23. C. A. Burkhardt, Ам. пат. 2554976 (1950); C. A., **45**, 8809 (1951).
24. G. Urry, Angew. Chem., **70**, 379 (1958).
25. И. Х а й д у к, 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, *Am. 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. Wagstaff, H. J. Fletcher, *Там же*, **68**, 667 (1946).
51. S. D. Brewster, *Там же*, **70**, 3962 (1948).
52. R. Okawara, E. Asada, T. Watase, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 141 (1953).
53. J. F. Hyde, *Am. пат.* 2438478 (1948); *C. A.*, **42**, 5264 (1948).
54. J. F. Hyde, *Am. 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, *Am. пат.*, 2934550 (1960); *C. A.*, **54**, 14777 (1960).
59. H. J. Fletcher, *Am. пат.*, 2860152 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 43676.
60. E. R. York, *Англ. пат.*, 774040 (1957); *C. A.*, **51**, 15619 (1957).
61. E. R. York, *Am. 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, *Am. 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 полиоргансилоксанов*, 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. Dobaу, *Am. пат.*, 2769829 (1956); *C. A.*, **51**, 7403 (1957).
80. J. G. E. Wright, *Am. 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. Bleinstein, *Am. 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. Brewster, *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, *Am. пат.*, 2595891 (1952); *C. A.*, **46**, 7821 (1952).

89. British Thompson — Houston Co., Англ. пат., 632955 (1949); C. A., 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); C. A., 51, 7403 (1957).
94. R. Okawara, E. Asada, T. Watase, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 141 (1953).
95. H. H. Соколов, С. М. Акимова, ЖОХ, 26, 2276 (1956).
96. Dow Corning Ltd., Англ. пат., 659011 (1949); C. A., 46, 4853 (1952).
97. K. A. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. А. Угарова, ЖОХ, 29, 4059 (1959).
98. P. L. Brown, Ам. пат., 2911427 (1959); C. A., 54, 5467 (1960).
99. Midland Silicones Ltd., Англ. пат., 812252 (1959); C. A., 53, 19880 (1959).
100. Soc. Usines Rhône — Poulen, Франц. пат., 1142551 (1957); C. A., 54, 1303 (1960).
101. A. N. Pines, Пат. ФРГ 1023463 (1958); C. A., 54, 14125 (1960).
102. C. A. Burkhardt, 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. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., 74, 6275 (1952).
108. C. A. Burkhardt, Пат. ФРГ 944903 (1951); C. A., 47, 5966 (1953).
109. R. Robison, F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc. London, 24, 25 (1908).
110. J. M. Hersh, Ам. пат., 2464231 (1949); C. A., 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. Однинец, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1615.
114. P. Simons, Пат. ФРГ 888851 (1953); C. A., 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. M. Momonoi, N. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 581 (1957); C. A., 53, 5169 (1959).
119. M. Momonoi, N. Suzuki, O. Yamaguchi, Там же, 78, 1600 (1957); C. A., 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); C. A., 54, 5465 (1960).
122. H. H. Соколов, ЖОХ, 29, 258 (1959).
123. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2384384 (1945); C. A., 40, 730 (1946).
124. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Англ. пат., 572331 (1945); C. A., 42, 793 (1948).
125. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Англ. пат., 572401 (1945); C. A., 42, 922 (1948).
126. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2439856 (1945); C. A., 42, 5267 (1948).
127. R. R. McGregor, E. L. Warrick, Ам. пат., 2465547 (1949); C. A., 43, 5791 (1959).
128. M. Matsui, J. Sci. Research Inst. Tokyo, 51, 225 (1957); C. A., 57, 12446 (1958).
129. Z. Lasoczki, Roczniki Chem., 31, 837 (1957); C. A., 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); C. A., 52, 4229 (1958).
132. F. M. Precopio, Ам. пат., 2867553 (1959); C. A., 53, 5736 (1959).
133. S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., 75, 2712 (1953).
134. R. L. Schaaaf, 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); C. A., 55, 3112 (1961).
136. Dow Chemical Co., Англ. пат., 618459 (1959); C. A., 43, 6221 (1949).
137. K. C. Frisch, R. B. Young, Ам. пат., 2671101 (1954); C. A., 49, 2499 (1955).
138. D. L. Bailey, E. R. York, Англ. пат., 788983 (1958); C. A., 52, 14652 (1958).
139. H. H. 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, Высокомол. соед., 2, 719 (1960).
142. A. N. Pines, R. Y. Mixer, D. L. Bailey, W. T. Black, Пат. ФРГ, 1060862 (1959); C. A., 55, 13316 (1961).
143. A. N. Pines, R. Y. Mixer, D. L. Bailey, W. T. Black, Англ. пат., 847082 (1960); C. A., 55, 17079 (1961).

144. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 457.
145. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомол. соед., **1**, 613 (1959).
146. M. Sasin, J. Čermák, 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. Grainnet, 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. 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. H. 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. Rochoow, 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. B. 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. Dilthey, Ber., **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. H. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, Химия и практ. примен. кремнийорг. соед., Тр. II конф., **2**, 124 (1958).
178. G. Schott, H. Berger, Ztschr. anorg. allg. Chem., **297**, 32 (1958).
179. Z. Lasocki, S. Chrzcizowicz, Междунар. симпоз. макромол. хим., Москва, 1960, секц. 2, 521.
180. C. A. Burkhardt, 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. H. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1508 (1959).
185. H. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1270 (1959).
186. H. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов, ЖОХ, **29**, 1514 (1959).
187. H. 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. Ostwick, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1103 (1958).
197. P. A. McCusker, T. Ostwick, 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. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 257 (1955).
207. M. Nakamura, Там же, **76**, 1279 (1955).
208. M. Nakamura, 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. Burkhardt, Там же, **75**, 2227 (1953).
220. A. C. Jenkins, G. F. Chambers, Ind. Engng. Chem., **46**, 2367 (1954).
221. D. F. Othmer, D. Zudkevitsch, 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. Marggraf, 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. Schowtka, Ztschr. phys. Chem. (Leipzig), **209**, 261 (1958).
234. M. Sakiyama, Kôgyô 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. Шмультяковский, 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. Burkhardt, 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. Peugronel, Atti Acad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis. mat. e natur., **15**, 402 (1953).
255. G. Peugronel, Там же, **16**, 78 (1954).
256. G. Peugronel, 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. Sgwickshank, 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, ЖХХ, **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, ЖХХ, **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, ЖХХ, **29**, 907 (1959).
271. М. Г. Воронков, З. И. Шабарова, ЖХХ, **29**, 1528 (1959).
272. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи, АН СССР, Москва, 1961.
273. Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, ЖХХ, **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, Kôgyô 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. Koyma, S. Nishizaki, Kôgyô 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, ЖХХ, **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); РЖХМ, **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. М. Күчега, Химия и практ. примен. кремнийорг. соед., Тр. II конф., **2**, 71 (1958).
319. М. Күчега, М. Jelinek, Межд. симпоз. макромол. хим., Москва, 1960, Секц. 2, стр. 232.
320. М. Күчега, М. Jelinek, Высокомол. соед., **2**, 1860 (1960).
321. М. Күчега, М. Jelinek, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **25**, 536 (1960).
322. J. F. Hyde, W. H. Daudt, Ам. пат. 2443353 (1948); C. A., **42**, 7573 (1948).
323. J. F. Hyde, O. R. Johansson, Ам. пат. 2453092 (1948); C. A., **43**, 3657 (1949).
324. J. Marsden, Ам. пат. 2546036 (1951); C. A., **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); C. A., **50**, 596 (1956).
327. T. Araki, K. Ohsuga, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 302 (1955); C. A., **49**, 14369 (1955).
328. V. Chvalovsky, V. Matousek, V. Važant, *Chem. průmysl.*, **7**, 377 (1957).
329. K. A. 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); C. A., **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); C. A., **55**, 13905 (1961).
334. С. Н. Борисов, А. В. Карлин, И. А. Малышева, Высокомол. соед., **4**, 74 (1962).
335. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомол. 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 <sup>371</sup>.
338. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 791370 (1958); C. A., **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); C. A., **52**, 19237 (1958).
341. General Electric Co., Англ. пат. 803288 (1958); C. A., **53**, 5735 (1959).
342. J. F. Hyde, J. R. Wehly, Ам. пат. 2891920 (1959); C. A., **53**, 19449 (1959).
343. General Electric Co., Англ. пат. 794119 (1958); C. A., **52**, 21227 (1958).
344. S. W. Kantor, A. R. Gilbert, Ам. пат. 2883366 (1959); C. A., **53**, 20886 (1959).
345. М. Күчега, М. Jelinek, Чехосл. пат. 89809 (1959); C. A., **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. Taguchi, S. Wakatsuki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 1205 (1955); C. A., **51**, 17369 (1957).
350. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, Авт. свид., 115674 (1958); C. A., **53**, 12739 (1959).
351. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. А. Кирichenko, В. Н. Чурмакова, см. <sup>177</sup>, **2**, 57 (1958).
352. J. F. Hyde, Ам. пат. 2467976 (1949); C. A., **43**, 5639 (1949).
353. M. Morton, A. Rembaum, E. E. Bostick, *J. Polym. Sci.*, **32**, 530 (1958).
354. Б. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомол. 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); C. A., **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); C. A., **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, Высокомол. соед., **2**, 1508 (1960).
363. M. L. Corrin, Ам. пат. 2803617 (1957); C. A., **52**, 4230 (1958).
364. M. G. Agens, Ам. пат. 2448756 (1948); C. A., **43**, 432 (1949).
365. S. Nitzsche, Пат. ФРГ 831098 (1949); C. A., **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); C. A., **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. Oku, 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. Groves, 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. McMahan, Ам. пат. 2911426 (1959); С. А., 54, 4390 (1960).
425. V. B. Jex, J. E. McMahan, 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. А н д р и а н о в, Л. М. В о л к о в а, Н. В. С о к о л о в а, Высокомол. соед., **4**, 401 (1962).
428. R. H. K rieble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2291 (1946).
429. J. R. Elliott, R. H. K rieble, Ам. пат. 2513924 (1950); С. А., **44**, 9978 (1950).
430. К. А. Р ж е н д з и н с к а я, И. К. С т а в и ц к и й, См., **17**, 2, 82 (1958).
431. R. R. McGregor, E. W arrick, 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. К л е б а н с к и й, А. И. П о н о м а р е в, В. И. К у д и н а, 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. А н д р и а н о в, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 269.
463. B. С. Чу г у н о в, 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. А н д р и а н о в, Н. В. Д е л а з а р и, 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. Ц и ц и ш в и л и, Г. Д. Б а г р а т и ш в и л и, К. А. А н д р и а н о в, Л. М. Х а н а н а ш в и л и, М. Л. К а н т а р и я, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1197.
474. G. R. Holzman, R. C. Lauterburg, J. H. Anderson, W. Koth, J. Chem. Phys., **25**, 172 (1956).
475. H. Kriegsmann, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1088 (1957).
476. К. А. А н д р и а н о в, Т. Я. Р у м б а, ЖОХ, **31**, 4038 (1961).
477. К. А. А н д р и а н о в, Т. Я. Р у м б а, Там же, **32**, 1993 (1962).
478. U. Wannagat, H. Niedergörüm, 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. Б е л е н ъ к а я, М. Г. В о р о н к о в, В. Н. Д о л г о в, 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. Claus, 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 <sup>361</sup>.
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. H. Н. Соколов, См.<sup>177</sup>, 2, 130 (1958).
511. W. J. Patnode, Ам. пат. 2503919 (1950); С. А., 44, 5899 (1950).
512. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Н. Нехаева, ЖХО, 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 <sup>198</sup>.
515. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1261.
516. A. Byström, Ark. Kem. Min. Geol., 15B, 12 (1942).
517. G. Bergerhoff, W. Nowacki, Schweiz. Min. Petr. Mitt., 35, 410 (1955).
518. V. A. Zeitzer, 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, ЖХО, 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. Gabatz, 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. Беленъкая, 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. Vaggy, 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. Grönwall, 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.<sup>177</sup>, 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. Becheler, O. Dühing, 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. Krapf, 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