

УДК 547.1'128

МЕТОДЫ СИНТЕЗА α , ω -ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОДИОРГАНИЛСИЛОКСАНОВ

М. Г. Воронков и Н. Г. Свиридова

Рассматриваются способы получения олигодиорганилсилоксанов, содержащих у концевых атомов кремния функциональные группы $X(R_2SiO)_nSiR_2X$ ($X=Cl$, $OCOR$, OR , NR_2 , OH , ONa). Даётся критическая оценка возможности использования описанных методов для получения олигомеров с заданными значениями n и X .

Библиография — 187 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1761
II. Методы синтеза α , ω -дигалогенолигосилоксанов	1762
III. Способы получения α , ω -диацилксилогосилоксанов	1770
IV. Пути синтеза α , ω -диалкоксиолигосилоксанов	1774
V. Получение α , ω -диаминоолигосилоксанов	1778
VI. Синтез олигосилоксан- α , ω -диолов	1779
VII. Получение динатриевых солей олигосилоксан- α , ω -диолов	1784

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший научный и практический интерес начинают привлекать кремнийорганические олигомеры, содержащие на концах цепи реакционноспособные заместители. Эти соединения занимают промежуточное положение между кремнийорганическими мономерами и полимерами, столь хорошо изученными и широко описанными в химической литературе.

Наиболее важным путем использования, α , ω -дифункциональных кремнийорганических олигомеров является синтез регулярно построенных полимеров. Регулируя порядок распределения фрагментов в главных цепях макромолекул, удается резко изменить свойства полимеров, сохранив или лишь незначительно изменив их состав. Конденсация α , ω -дифункциональных олигомеров с органическими, неорганическими или элементоорганическими мономерами, а также между собой, дает возможность получать новые типы полимеров, обладающих ценными техническими свойствами. Эта реакция уже нашла широкое применение для синтеза кремнийорганических блокполимеров, полиэлементосилоксанов и других типов кремнийсодержащих высокомолекулярных соединений.

Кремнийорганические олигомеры могут быть использованы и сами по себе в качестве теплоносителей, стабилизаторов резиновых смесей на основе кремнийорганических полимеров и т. д.

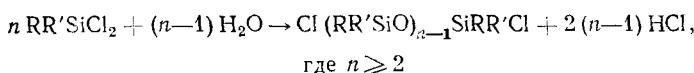
Способы получения α , ω -дифункциональных кремнийорганических олигомеров до сих пор не нашли должного отражения в монографиях по кремнийорганической химии и обзорных статьях. Настоящая статья ставит своей целью восполнить этот пробел. В ней рассматриваются пути синтеза α , ω -дифункциональных олигосилоксанов, которые удается выделить в индивидуальном состоянии.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА α , ω -ДИГАЛОГЕНОЛИГОСИЛОКСАНОВ

1. Частичный гидролиз органилхлорсиланов

Гидролиз органилхлорсиланов является одной из важнейших реакций в кремнийорганической химии. Эта реакция позволяет непосредственно перейти от легко доступных органилхлорсиланов, получаемых прямым синтезом из кремния и галогенпроизводных углеводородов¹⁻⁵, к полиорганилсилоксановым полимерам.

Гидролиз диорганилдихлорсиланов избытком воды обычно приводит к образованию циклосилоксанов и лишь незначительного количества линейных силоксанов⁶⁻⁸. При недостаточном количестве воды основными продуктами реакции гидролиза оказываются линейные олигосилоксаны с атомами хлора на концах цепи. Как правило, при гидролизе образуется смесь олигомеров с различным содержанием атомов кремния в молекуле:



Гидролиз чаще всего проводят в среде растворителя иногда в присутствии акцептора хлористого водорода.

Так, α , ω -дихлоролигодиметилсилоксаны с общей формулой $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{n-1}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ получают при гидролизе диметилдихлорсилана водой при их молярном соотношении 2:1^{9,10}. Максимальных выходов этих олигомеров ($n=2$, 28%; $n=3$, 24%; $n=4$, 15%; $n=5$, 6%; $n=6$, 3% и $n>6$, 2%) удается достигнуть при гидролизе в гомогенной среде, используя в качестве растворителя смесь эфира и диоксана. При этом 22% исходного $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ в реакцию не вступает.

При гидролизе в отсутствие растворителя (двухфазная система) выход α , ω -дихлоролигосилоксанов уменьшается, а количество непрореагировавшего диметилдихлорсилана увеличивается. Одновременно в реакционной смеси появляются октаметилциклотетрасилоксан (D_4) и декаметилцикlopентасилоксан (D_5).

Увеличению содержания высших олигомеров в реакционной смеси способствует уменьшение молярного соотношения $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ с 2 до 1,8—1,5¹¹. При соотношении 1,5:1 выход олигомеров с $n \geq 3$ увеличивается более, чем в два раза.

Гидролизом диметилдихлорсилана или метилдихлорсилана в среде эфира при -70° получены α , ω -дихлоролигодиметилсилоксаны с $n=1-3$ ¹² или 1—5¹³ и соответственно α , ω -дихлоролигометилсилоксаны $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{SiHO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)\text{HCl}$ с $n=1-4$ ¹³.

При обработке смеси $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и CH_3SiCl_3 (в соотношении 1:18:1 вес. %) 62%-ным раствором хлористого водорода в воде под давлением получены 1,3-дихлортетраметилдисилоксан и 1,5-дихлоргексаметилтристилоксан с выходом 33,4 и 20,4% соответственно¹⁴.

α , ω -Дихлоролигометилфенилсилоксаны получены гидролизом метилфенилдихлорсилана недостаточным количеством воды в присутствии растворителя¹⁵. При оптимальных условиях выход олигомеров, содержащих 2, 3, 4, 5 и 6 атомов Si в молекуле, составляет 32, 25, 7, 4 и 4% соответственно. 21% $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ не вступает в реакцию. В реакционной смеси присутствуют также *симм*- trimethyltrifenyllcyclotetrasiloksan и *симм*-тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан.

При гидролизе без применения растворителя образуется только 8% смеси перегоняющихся олигомеров, содержащей 2% 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана и 47% высших α , ω -дихлоролигосилокса-

нов. Количество не вступившего в реакцию $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ возрастает до 45%.

Согидролизом метилфенилдихлорсилана и дифенилдихлорсилана в толуоле при 80° получен 1,3-дихлор-1-метил-1,3,3-трифенилдисилоксан¹⁶.

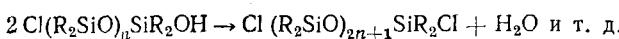
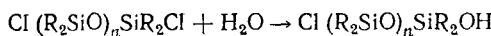
1,3-Дихлор-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан образуется при перегонке увлажненного метилфенилдихлорсилана (выход 16,4%)¹⁷ или при гидролизе $\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$ ¹⁸. α , ω -Дихлородигифенилсилоксаны получены гидролизом дифенилдихлорсилана^{19, 20}. При молярном отношении $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$, равном 2:1, образуются в основном 1,3-дихлортетрафенилдисилоксан и 1,5-дихлоргексафенилтрисилоксан¹⁹. Одновременно наблюдается образование гексафенилциклотрисилоксана. При уменьшении соотношения реагентов до 1,5 выход 1,3-дихлортетрафенилдисилоксана уменьшается, а 1,5-дихлоргексафенилтрисилоксана и гексафенилциклотрисилоксана растет. Теоретический выход циклосилоксана достигнут при уменьшении молярного соотношения $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ до 1—0,67.

При гидролизе метилорганилдихлорсиланов типа $\text{CH}_3(\text{RCH}_2\text{CH}_2) \cdot \text{SiCl}_2 (\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7)$ в автоклаве водой, насыщенной хлористым водородом (24—30°, 28—48 часов), получены α , ω -дихлородигометилорганилсилоксаны $\text{Cl}[\text{CH}_3(\text{RCH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_n \text{SiCH}_3(\text{RCH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}$, содержащие в органическом радикале атомы фтора²¹. Аналогичным образом получен олигомер $\text{ClCH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{ClCH}_2)\text{SiO}]_3\text{SiCH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ ²².

Гидролиз диорганилдихлорсиланов можно проводить в присутствии солей гетероциклических аминов, амидов кислот или трифенилфосфина. Так, например, при добавлении воды к смеси дифенилдихлорсилана и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ в толуоле [молярное отношение $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 2,5:1] при 80—85°, образуется 1,3-дихлортетрафенилдисилоксан с выходом 81,5%. В остатке содержится 1,5-дихлоргексафенилтрисилоксан. Аналогично получены α , ω -дихлородигометил- и α , ω -дихлородигометилфенилсилоксаны²³.

Изучение гидролиза хлорсиланов кондуктометрическим методом в гомогенной среде (в смеси этиленгликоля с эфиrom) показал, что понижение температуры реакции и повышение содержания HCl подавляют омыление связей Si—Cl и способствуют образованию соответствующих олигомеров $\text{Cl}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{SiR}_2\text{Cl}$ ²⁴.

При гидролизе диэтилдихлорсилана насыщенным водным раствором KF образуются линейные α , ω -дифтородигиэтилсилоксаны $\text{F}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SiO}]_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, а также 8—10% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ ²⁵. Большое значение для определения оптимальных условий получения α , ω -дихлородигосилоксанов имеют исследования механизма реакции частичного гидролиза диорганилдихлорсиланов. Эта реакция является сложным процессом, а природа и соотношение продуктов гидролиза зависят от многих факторов (соотношения $\text{R}_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$, строения R_2SiCl_2 , характера растворителя, температуры реакции и т. д.). Образование линейных олигомеров способствует увеличение концентрации R_2SiCl_2 , гомогенность среды, низкая температура процесса. Предполагается^{6, 26}, что наряду с процессом частичного гидролиза одновременно идет ступенчатая конденсация:

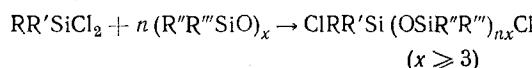


Доказательством такого механизма является образование при гидролизе олиго- и полидиорганилсилоксанов преимущественно линейной структуры и высокая полидисперсность получающихся олигомеров и полимеров.

Низкомолекулярные α , ω -дихлорсилоксаны образуются при взаимодействии трет-бутилового спирта с метилфенилдихлорсиланом¹⁵. Наряду с ними образуются хлористый трет-бутил, хлористый водород, полиизобутилен и бензол. Этот процесс, по-видимому, основан на гидролизе хлорсиланов водой, образующейся при реакции выделяющегося хлористого водорода с трет-бутиловым спиртом.

2. Реакция теломеризации циклосилоксанов с органилгалогенсиланами

Реакция теломеризации циклосилоксанов с органилгалогенсиланами, протекающая по общей схеме:



впервые осуществлена в 1960 г.²⁷⁻³⁰.

Реакцию проводят в запаянных стеклянных ампулах (без катализатора) при 250° в течение 3—5 часов. Этим способом из $\text{R}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ и $(\text{R}''\text{R}'''\text{SiO})_3$ были получены дифункциональные олигомеры $\text{CIR}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OSiR}''\text{R}''')_3\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{R}'=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}'''=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}'''=\text{C}_6\text{H}_5$)^{27, 28, 30-36}. Реакционная способность галогенсиланов и циклосилоксанов уменьшается в ряду $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 > \text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2 > \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$; $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_3] > [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3 > [\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3 > [\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_3$. Во всех случаях образуются не индивидуальные теломеры, а их смеси. Уменьшение молярного соотношения $\text{RR}'\text{SiCl}_2 : (\text{R}''\text{R}'''\text{SiO})_3$ приводит к снижению выхода низкомолекулярных теломеров и резкому повышению выхода высококипящих продуктов теломеризации.

При эквимолекулярном соотношении диметилдихлорсилана и гексаметилциклотрисилоксана (D_3) получены теломеры с $n=1$ (64,4%), $n=2$ (15,6%), $n=3$ (4,1%) и $n \geq 4$ (10,9%)³¹. Из метилдихлорсилана и D_3 (соотношение 1:1) получены теломеры с $n=1$ (83,1%), $n=2$ (7,1%), $n=3$ (3,1%) и $n \geq 4$ (3,9%); при молярном соотношении 1:2 получены теломеры с $n=1$ (31,8%), $n=2$ (42,8%), $n=3$ (9,5%) и $n \geq 4$ (14,3%)³⁴.

Реакция метилвинилдихлорсилана с D_3 приводит к образованию смеси теломеров с $n=1$ (71,2%), $n=2$ (11,8%) и $n \geq 3$ (8,7%). При соотношении 1:2 выход теломеров с $n=2$ — 67,1%, а с $n \geq 3$ — 25,5%. Теломер с $n=1$ при этом не образуется³⁴.

Метилфенилдихлорсилан образует с D_3 (молярное соотношение 1:1) теломеры с $n=1$ (76,2%), $n=2$ (7,6%) и $n \geq 3$ (13,6%)³⁴.

При расщеплении 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана диметилдихлорсиланом получены теломеры с $n=1$ (32,9%), $n=2$ (4,9%) и $n \geq 3$ (63,9%). Конверсия циклосилоксана составляет 88,0%, диметилдихлорсилана — 36%³⁵. Реакция в автоклаве сопровождается расщеплением силоксановых связей в теломерах.

Из продуктов взаимодействия диметилдихлорсилана с 1,3,5-trиметил-1,3,5-тривинилциклотрисилоксаном теломеры выделить не удалось ввиду побочного процесса полимеризации с участием винильных групп³⁵.

Гексаэтилциклотрисилоксан расщепляется диметилдихлорсиланом с образованием олигомеров с $n=1$ (64,3%), $n=2$ (17,6%) и $n \geq 3$ (18,6%)³⁵. Реакция с диэтилдихлорсиланом дает 1,7-дихлороктэтрасилоксан с выходом 61,9%³⁷.

1,7 - Дихлор - 1,3,5,7,7 - пентаэтил - 1,3,5-три-*n*-пропилтетрасилоксан (57%) и 1,7-дихлор-1,3,5,7-тетраэтил-1,3,5,7-тетра-*n*-пропилтетрасилоксан

(33%) получены расщеплением *симм*-триэтилтри-*n*-пропилциклотрисилоксана, диэтил- и этил-*n*-пропилдихлорсиланом, соответственно. 1,7-Дихлор-1,3,5,7-тетраэтил-1,3,5,7-тетра-*n*-бутилтетрасилоксан получен с выходом 42% из *симм*-тетраэтилтетра-*n*-бутилциклотрисилоксана и этил-*n*-бутилдихлорсилана³⁸.

D_4 вступает в реакцию теломеризации труднее, чем D_3 . Тем не менее олигомеры типа $ClR(CH_3)Si(OSiR'R'')_{4n}Cl$ ($R=R'=R''=CH_3$; $R=C_6H_5$, $R'=R''=CH_3$; $R=CH=CH_2$, $R'=R''=CH_3$) получены реакцией D_4 с $R(CH_3)SiCl_2$ ($R=CH_3$, C_6H_5 , $CH=CH_2$)^{27, 39}.

При соотношении $D_4 : (CH_3)_2SiCl_2 = 2 : 1$ образуются теломеры с $n=1$ (16,7%), $n=2$ (20,0%), $n=3$ (7,7%), а при соотношении 1 : 1 — с $n=1$ (36,9%), $n=2$ (33,0%), $n=3$ (7,5%). Также изучена реакция при соотношении 3 : 1³³. Во всех случаях получается смесь с преобладанием теломера, соответствующего заданному соотношению $D_4 : (CH_3)_2SiCl_2$.

При реакции эквимолекулярных количеств метилвинилдихлорсилана и D_4 получены теломеры с $n=1$ (18,5%), $n=2$ (30,8%), $n=3$ (14,6%), $n \geq 4$ (36,1%)³⁹.

Реакция метилфенилдихлорсилана с D_4 в стандартных условиях (250°, 3 часа) идет с образованием незначительного количества теломеров (~10 вес. %). В более жестких условиях (300°, 5 часов молярное соотношение 2 : 1) общая конверсия составляет 18% и образуются теломеры с $n=1$ (7,8%) и $n=2$ (2,3%)³⁹.

Описан синтез 1,9-дихлордекаметилпентасилоксана (выход 34%) нагреванием диметилдихлорсилана с D_4 (1 : 1) в эмалированном автоклаве при 270—400° и 80 атм⁴⁰. При 300° выход увеличивается до 50%.

Изменение соотношения реагентов и температуры влияют на выход продукта реакции, который оказывается максимальным при соотношении 1 : 2 — 81% при 300° или 77% при 350°. При 400° выход падает до 42%. Во всех случаях получены побочные продукты расщепления цепи — $Cl[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2Cl$ с $n=1—6, 8, 12$. Проведение реакции в автоклаве без стеклянного вкладыша приводило к низкому выходу желаемого теломера и большому количеству побочных продуктов.

Нагреванием полидиметилсилоксана с диметилдихлорсиланом в бомбе (380—400°, 5 часов) получены 1,3-дихлортетраметилдисилоксан (22%), 1,5-дихлоргексаметилтристилоксан (19%), 1,7-дихлороктаметилтетрасилоксан (15%), высшие олигомеры (26%), а также D_3 (0,2%) и D_4 (1,0%). В присутствии катализатора ($FeCl_3$ и HCl или HBr) реакция проходит и при комнатной температуре⁴¹.

Олигомеры, содержащие наряду со связями $Si—Cl$ функциональные группы в органических радикалах, получены реакцией D_3 с алкил(хлоралкил)хлорсиланами, содержащими атомы хлора в α , β и γ -положении⁴² и при взаимодействии D_4 с метил(3,3,3-трифторметил)дихлорсиланом⁴³.

Положение атома галогена в углеводородном радикале метил(галогеналкил)дихлорсиланов существенно влияет на течение реакции теломеризации⁴². Так, метил(хлорметил)дихлорсилан образует с D_3 не только теломеры $Cl[(CH_3)_2SiO]_{3n}SiCH_3(CH_2Cl)Cl$ с $n=1$ (43,7%), $n=2$ и 3, но и продукты их расщепления, содержащие 2, 3 и 4 атома Si в молекуле, с выходом 18,3, 16,5 и 12,5% соответственно. Метил(2-хлорэтил)дихлорсилан дает с D_3 теломеры с $n=1$ (39,1%), $n=2$ (10,5%) и побочные продукты расщепления. Реакция метил(3-хлорпропил)дихлорсилана с D_3 протекает строго по типу теломеризации с образованием теломеров с $n=1$ (63,0%) и $n=2$ (4,8%). Активность метил(хлоралкил)дихлорсиланов в реакции с D_3 изменением положения атома хлора в алкильной группе падает в ряду $\beta > \alpha > \gamma$.

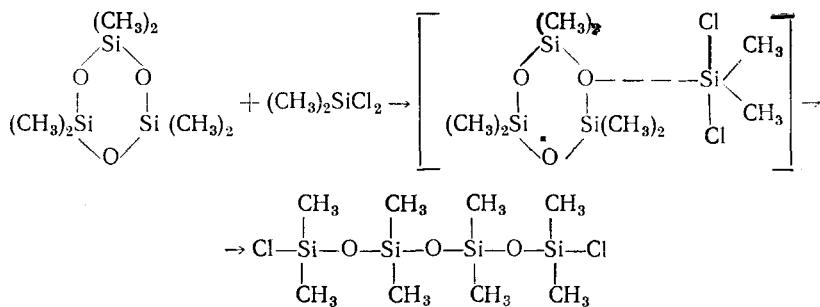
Реакция D_4 с метил(3,3,3-трифторметил)дихлорсиланом при 250° сопровождается образованием смеси теломеров $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{4n}\text{SiCH}_3 \cdot (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}$ с $n=1$ (28,4%), $n=2$ (7%) и $n=3$ (10%) при эквимолярном соотношении реагентов и с $n=1$ (16,2%), $n=2$ (22%) и $n=3$ (20%) при соотношении 2 : 1. Реакция протекает в основном так же, как и в случае диалкилдихлорсиланов. Полярный и стерический эффекты 3,3,3-трифторметильной группы оказывают влияние лишь на выход теломеров.

1,7-Дихлороктаметилтетрасилоксан и 1,9-дихлордекаметилпентасилоксан удалось получить расщеплением D_4 диметилдихлорсиланом (молярное отношение 1 : 4 — 4 : 1) в присутствии эквивалентного количества диметилформамида, его производных или N-формилпиридина при 20° в течение 120 часов⁴⁴.

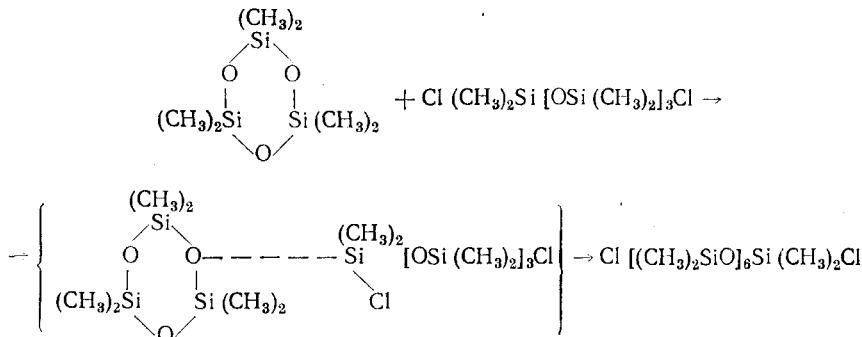
В присутствии катализатора (FeCl_3) реакция теломеризации осложняется побочной реакцией расщепления цепей теломеров³⁶. В случае реакции D_3 с $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ образуются олигомеры $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ с числом атомов кремния (m) от 2 до 7.

В присутствии FeCl_3 в реакцию теломеризации с диалкилдигалогенсиланами могут вступать и линейные силоксаны⁴⁵.

Изучение механизма реакции теломеризации^{27, 32} привело к предположению, что на первой стадии реакции образуется промежуточный комплекс циклосилоксана и галогенсилана, превращающийся в дальнейшем в первый член гомологического ряда:

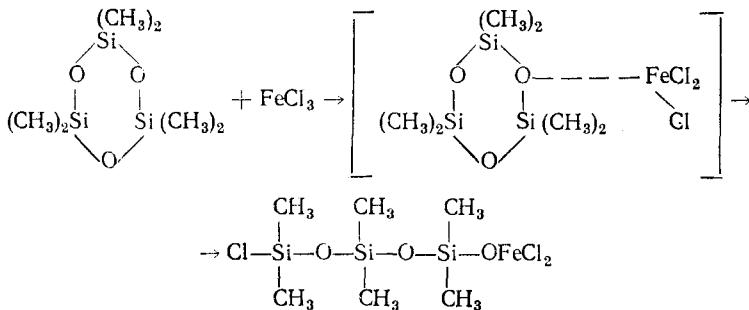


В дальнейшем атом Si в образовавшемся теломере координируется с атомом кислорода новой молекулы циклосилоксана, в результате чего образуется следующий член гомологического ряда и т. д.:

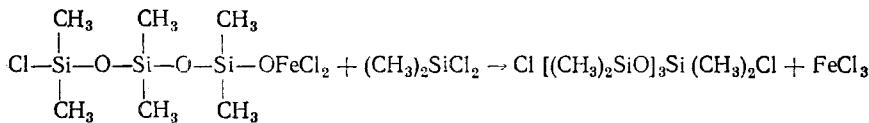


В присутствии катализатора (FeCl_3) реакция становится обратимой³². Наряду с теломерами образуются продукты расщепления, содер-

жащие 1,2,3 и более атомов Si в молекуле. В этом случае с атомом O циклосилоксана или теломера координируется молекула хлорного железа и образующийся комплекс распадается по схеме:

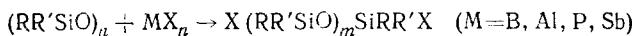


Связь $\text{Si}-\text{OFe}$ неустойчива и под влиянием соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{Cl}$, разрушается с освобождением FeCl_3 и образованием связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$:



3. Расщепление циклосилоксанов органическими и неорганическими галогенсодержащими соединениями

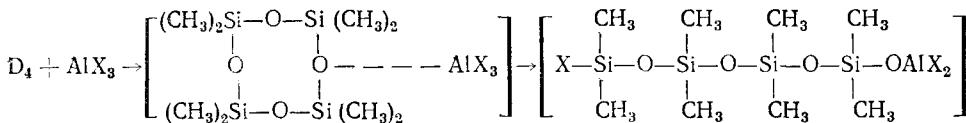
α , ω -Дигалогенолигодиалкилсилоксаны образуются при нагревании циклосилоксанов или линейных силоксанов с галогенидами бора, алюминия, фосфора или сурьмы:



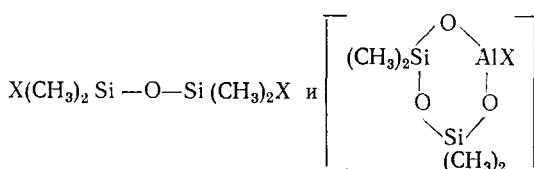
Так, например, олигомеры ряда $\text{Cl}(\text{RR}'\text{SiO})_n\text{SiRR}'\text{Cl}$, где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ⁴⁶; $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ^{46, 47}; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ⁴⁷, получены расщеплением соответствующих циклотри- и циклотетрасилоксанов хлористым алюминием.

Труднодоступные α , ω -дибромолигосилоксаны, например, 1,3-дибромтетраметилдисилоксан, 1,5-дибромгексаметилтрисилоксан и 1,7-дибромоктаметилтетрасилоксан получены реакцией D_4 с AlBr_3 ⁴⁸. 1,3-Дифтор- и 1,3-дихлортетраметилдисилоксан образуются при расщеплении циклосилоксанов BF_3 или BCl_3 соответственно^{49, 50}.

Предполагается⁴⁸, что первой стадией реакции циклосилоксанов с AlCl_3 и AlBr_3 , как и при процессе теломеризации в присутствии FeCl_3 , является координация атома кислорода циклосилоксана с AlCl_3 или AlBr_3 с последующим раскрытием цикла:

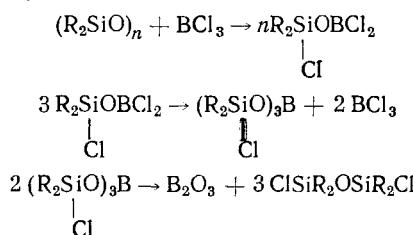


Образовавшийся линейный алюмосилоксан распадается на



1,3-Дигалогентетраметилдисилоксан под действием AlX_3 перегруппировывается в высшие α , ω -дигалогенполисилоксаны⁴⁸.

При реакции с BCl_3 предполагается⁵⁰, что первоначально образующиеся диалкилхлорсилоксибараты распадаются на соответствующие хлорсилоксаны и B_2O_3 :



α , ω -Дихлоролигосилоксаны получают также перегонкой циклических или линейных полисилоксанов с оксигалогенидами фосфора, галогенидами сурьмы или галогенангидридами ароматических кислот (хлористый бензоил, фталоил или изофталоил) в присутствии FeCl_3 ⁵¹.

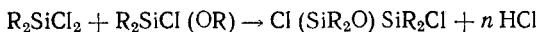
α , ω -Дихлоролигометилалкилсилоксаны, в которых алкильный радикал содержит три и более атомов фтора, получены расщеплением соляной кислотой (при 30° и повышенном давлении) продукта гидролиза $\text{CH}_3(\text{RCH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$ ($\text{R}=\text{CF}_3$, C_3F_7)²¹.

4. Реакции гетерофункциональной конденсации

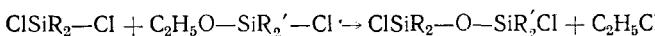
Реакция гетерофункциональной конденсации, протекающая по общей схеме: $\text{Si}-\text{X} + \text{RO}-\text{Si} \rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, где $\text{X}=\text{галоген}$, $\text{R}=\text{H}$, алкил, ацил, применяется для синтеза α , ω -дифункциональных олигомеров реже, чем реакции гидролиза органилхлорсиланов и расщепления циклосилоксанов.

Преимуществом данного метода перед вышеуказанными является возможность получения олигомеров с определенным чередованием различных радикалов у атомов Si.

При нагревании метил-, диметил-, этил- и диэтилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом (60—80°, катализатор FeCl_3) образуются соответствующие α , ω -дихлоролигодиалкилсилоксаны, содержащие как одинаковые, так и смешанные алкильные радикалы⁵².



Реакция протекает по схеме:

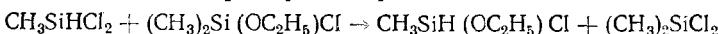


Из диметилдихлорсилана и диметилэтоксихлорсилана (молярное отношение 1 : 1) этим способом получены олигомеры $(\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ с $n=1-3$ в отношениях, аналогичных полученным при частичном гидролизе диметилдихлорсилана [$n=1$ (28%), $n=2$ (24%), $n=3$ (15%), $n=5$ и 6 (2%)]^{9, 10}; 22% исходного $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ не вступа-

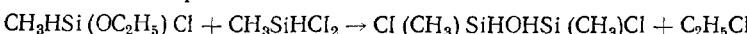
ет в реакцию, тогда как весь $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ оказывается прореагировавшим. Образование циклосилоксанов при этом не наблюдается.

Реакция диэтилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом (1 : 1) ведет к соответствующим α , ω -дихлоролигодиалкилсилоксанам, содержащим преимущественно 4 и 5 атомов Si в молекуле.

При увеличении концентрации $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (до молярного соотношения 2 : 1) возрастает выход низкомолекулярных α , ω -дихлоролигосилоксанов $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, содержащих от двух до пяти атомов кремния [$n=1$ (14%), $n=2$ (13,7%), $n=3$ (5%)]. В случае метил- и этилдихлорсилана основная реакция гетерофункциональной конденсации сопровождается диспропорционированием⁵²:



Чрезвычайно реакционноспособный метилэтоксихлорсилан легко реагирует с алкилдихлорсиланами⁵²:



Кроме основных продуктов гетерофункциональной конденсации метил- и этилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом:

$\text{Cl}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [$n=1$ (10%), $n=2$ (2,2%)] и $\text{Cl}[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [$n=1$ (7,7%), $n=2$ (8,8%)] выделены $\text{Cl}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)\text{HCl}$ [$n=1$ (18,3%), $n=2$ (6,2%)] и $\text{Cl}[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCl}$ [$n=1$ (8,1%), $n=2$ (3,3%)].

Гетерофункциональной конденсацией диорганилсиландиолов с диорганилдихлорсиланами (1 : 2) в присутствии анилина получены соответствующие 1,5-дихлоргексаалкилтрисилоксаны⁵³:

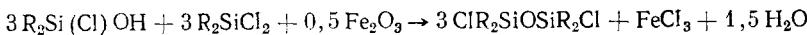
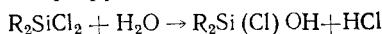


($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'''=\text{CH}_3$ и при $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'''=\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$).

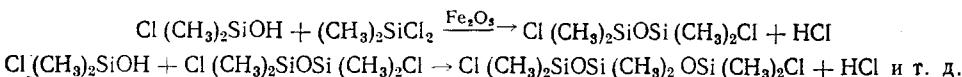
1,5-Дихлор-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан образуется с выходом 66% при конденсации дифенилсиландиола с диметилдихлорсиланом (1 : 2) в присутствии растворителя и акцептора хлористого водорода (пиридин)⁵⁴.

5. Другие реакции

Диалкилдигалогенсиланы могут реагировать с окислами металлов, превращаясь в α , ω -дигалогенсилоксаны. Окислы металлов являются источником кислорода, необходимым для образования связи Si—O—Si. С Fe_2O_3 диметилдихлорсилан образует 1,3-дихлортетраметилдисилоксан⁵⁵. Однако по другим данным⁵⁶ безводная Fe_2O_3 не реагирует с $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ с образованием указанного соединения, и поэтому для его получения требуется добавление небольшого количества воды. Вместо добавки воды можно ввести в начале реакции небольшое количество хлористого водорода. Очевидно, на первой стадии в результате гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ образуется диметилхлорсиланол. В дальнейшем же Fe_2O_3 , по-видимому, является акцептором хлористого водорода и донором воды, способствуя реакции гетерофункциональной конденсации:



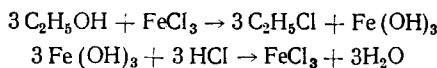
Реакция диметилхлорсиланола с $(CH_3)_2SiCl_2$, приводящая к образованию олигомеров, протекает по схеме:



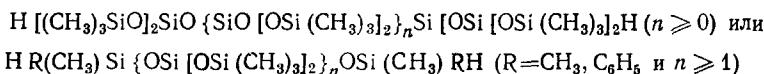
В качестве доноров кислорода использовались также PbO , CaO , MgO , ZnO , CuO ^{57, 58}, BeO и Ag_2O ⁵⁸.

Диметилдихлорсилан реагирует с этиловым спиртом в присутствии катализитических количеств $FeCl_3$, образуя 1,3-дихлортетраметилдисилоксан [до 69% от вступившего в реакцию $(CH_3)_2SiCl_2$] и 1,5-дихлоргексаметилтрисилоксан (21%)⁵⁹.

Механизм катализитического действия хлорного железа, по-видимому, заключается в следующем:



Интересный метод получения хлоролигомеров основан на хлорировании гидросилоксанов, содержащих у атомов Si атомы H^{60, 61}, например:



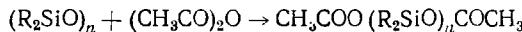
III. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ α , ω -ДИАЦИЛОКСИОЛИГОСИЛОКСАНОВ

1. Расщепление циклосилоксанов ангидридами карбоновых кислот и диметилдиацетоксисиланом

α , ω -Диацилоксиолигосилоксаны мало изучены по сравнению с другими кремнийорганическими олигомерами. В то же время α , ω -диацилоксиолигосилоксаны, содержащие на концах цепи реакционноспособные ацилоксигруппы, являются весьма перспективными и интересными олигомерами, из которых можно получать большое количество разнообразных кремнийорганических соединений.

Наиболее важным методом получения α , ω -диацилоксиолигодиорганилсилоксанов является расщепление циклосилоксанов ангидридами карбоновых кислот.

Уксусный ангидрид расщепляет циклодиорганилсилоксаны (предпочтительно в присутствии катализаторов), образуя α , ω -диацетоксисилогидроксилсилоксаны:



Так, например, α , ω -диацетоксиолигодиметилсилоксаны $CH_3COO\cdot[(CH_3)_2SiO]_nCOCH_3$ ($n=2,3$) образуются при каталитическом расщеплении D_4 уксусным ангидридом (молярное отношение $\sim 1:5$) в присутствии H_2SO_4 ⁶². Недостатком этой методики является низкая конверсия D_4 ($\sim 60\%$), значительная продолжительность реакции (40 час.) и высокий выход диметилдиацетоксисилана, составляющего $\sim \frac{1}{3}$ всех продуктов реакции. Для получения диметилдиацетоксисилана данная реакция интереса не представляет, так как последний может быть легко получен непосредственно из диметилдихлорсилана и уксусного ангидрида (ср., например⁶³).

Использование в качестве катализатора безводного хлорного железа или $ZnCl_2$ ^{64–66} позволяет увеличить конверсию D_4 до 95% и сократить время реакции до 1,5—4 часов. При этом в составе смеси появляются

олигомеры с 4 и 5 атомами Si в молекуле, а общий выход олигомеров увеличивается [$n=2$ (20%), $n=3$ (14%), $n=4$ (11%) и $n=5$ (6%) от исходных реагентов]. Диметилдиацетоксисilan образуется с выходом до 5%.

Реакция D_4 с уксусным ангидридом с образованием α,ω -диацетоксиолигодиметилсилоксанов может протекать и в отсутствие катализаторов, если ее осуществлять при 250—260° под давлением (в автоклаве или в запаянной стеклянной ампуле)⁶⁷. Состав олигомеров, полученных в автоклаве, примерно такой же, как при расщеплении D_4 уксусным ангидридом в присутствии $FeCl_3$. При реакции в стеклянной ампуле количество олигомера с $n=2$ уменьшается, а с $n=5$ несколько увеличивается [$n=2$ (14,3%), $n=3$ (10%), $n=4$ (9,8%), $n=5$ (9,6%)].

Аналогичным образом из соответствующих циклосилоксанов ($RR'SiO)_m$ и уксусного ангидрида получены α,ω -диацетоксиолигодиорганилсилоксаны, содержащие у атомов кремния 3,3,3-трифторпропильные, этильные, винильные и фенильные радикалы^{68, 69}. Выходы олигомеров

ТАБЛИЦА 1

Состав смесей α , ω -диацетоксиорганилсилоксанов $CH_3COO(RR'SiO)_nCOCH_3$ образующихся при расщеплении $(RR'SiO)_m$ уксусным ангидридом⁶⁹

$CH_3COO(RR'SiO)_nCOCH_3$	$R=CH_3; R'=CF_3CH_2CH_2$		$R=CH_3$ $R'=CH_2=CH$ $m=4$	$R=R'=C_6H_5$ $m=3+4$	$R=CH_3$ $R'=C_6H_5$ $m=3$
	$m=3$	$m=4^*$			
$n=2$	17,7	8,3	11,4	30,3	14,8
$n=3$	23,0	36,1	12,1	19,7	8,1
$n=4$	15,2	9,7	10,9	10,9	—
$n=5$	—	—	2,8	—	—

* Реакцию проводили в автоклаве в отсутствие $FeCl_3$.

ТАБЛИЦА 2

Выход $R'COO[C_2H_5(R)SiO]_3COR'$, полученных расщеплением $[C_2H_5(R)_3SiO]_3$ действием $(R'CO)_2O$ ⁷⁰

R	R'	Выход три силоксана, %		R	R'	Выход три силоксана, %	
		в ампуле, при 250°	в присутствии $ZnCl_2$ при 100°			в ампуле, при 250°	в присутствии $ZnCl_2$ при 100°
C_2H_5	CH_3	33,0	63,5	C_2H_5	C_2H_5	22,4	44,8
CH_3	CH_3	—	28,1	C_2H_5	C_4H_9	29,2	41,0
C_3H_7	CH_3	16,8	42,0	C_2H_5	C_5H_{11}	20,7	46,8

представлены в табл. 1. Конверсия октаэтилциклотетрасилоксана и 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана составляет 85—90%. 1,3,5-Триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан из реакционной смеси выделить не удается, так как продукты реакции начинают разлагаться при перегонке под влиянием высокой температуры и присутствующего $FeCl_3$ еще до начала отгонки циклосилоксана.

1,3,5-Триметил-1,3,5-три- $(3,3,3\text{-трифторпропил})$ циклотрисилоксан расщепляется уксусным ангидридом полностью, а 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетракис- $(3,3,3\text{-трифторпропил})$ циклотетрасилоксан — только на 30%. При проведении реакции в автоклаве (без катализатора) при 250—260° последний расщепляется практически полностью.

Использование в качестве катализатора $HClO_4$ позволяет снизить температуру реакции расщепления циклосилоксанов уксусным ангидридом⁷⁰. Так, например, при действии $(CH_3CO)_2O$ на гексаэтилциклотри-

силоксан (молярное отношение 1 : 1) в присутствии HClO_4 уже при комнатной температуре образуется 1,3-диацетоксигексаэтилтрисилоксан с выходом до 30%.

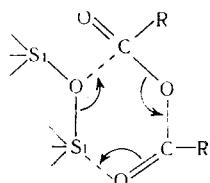
1,3-Диацилоксигексаэтилтрисилоксаны $\text{R}'\text{COO}[\text{C}_2\text{H}_5(\text{R})\text{SiO}]_3\text{COR}'$ были получены расщеплением соответствующих циклосилоксанов ангидридами карбоновых кислот в присутствии ZnCl_2 при 100° или без катализатора при 250° (в стеклянной ампуле)⁷⁰. Выход олигомеров представлен в табл. 2.

В качестве катализатора расщепления полисилоксанов ангидридами карбоновых кислот также используется триацетат бора⁷¹.

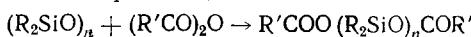
Олигодиметилсилоксаны, блокированные перфторацилоксигруппами, получены расщеплением D_4 ангидридами перфторкарбоновых кислот (в запаянной стеклянной ампуле)⁷². При молярном отношении D_4 : ангидрид гелтафтормасляной кислоты 1 : 1 продуктами расщепления являются олигомеры $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ с $n=2$ (27%) и с $n=4$ (30%), а также смесь олигомеров с $n=5$ и 6. При увеличении соотношения исходных реагентов до 9 : 1 образуется вязкий жидкий полимер с $M=3840$. Аналогичный полимер получен и при реакции D_4 с ангидридом трифторуксусной кислоты (молярное отношение 10 : 1). При расщеплении D_4 масляным ангидридом получена смесь олигомеров с $n=2$ (25,8%), $n=3$ (14,8%) и $n \sim 7$ (57%).

Реакция расщепления циклосилоксанов ангидридами карбоновых кислот, по-видому, равновесная. Состав продуктов реакции D_4 с уксусным ангидридом не зависит от природы исходных циклосилоксанов (D_3 , D_4 , D_5 , «деполимеризат», смесь циклических и линейных силоксанов) и определяется только соотношением исходных реагентов⁶⁶. Предполагается⁷³, что реакция расщепления силоксанов протекает через промежуточное образование шестичленного циклического активного комплекса между связью Si—O и реагентом. За счет делокализации шести электронов в образующемся цикле энергия активации молекулы уменьшается, что облегчает расщепление.

Аналогичным образом при расщеплении циклосилоксанов ангидридами кислот на первой стадии реакции образуется промежуточный циклический комплекс (с участием или без участия катализатора):



который при распаде образует α , ω -диацилоксисилоксановый олигомер с тем же числом атомов кремния, что и в исходном цикле:



Образование гомологов этого олигомера с большим и меньшим числом атомов Si в линейной цепи осуществляется путем следующих реакций.

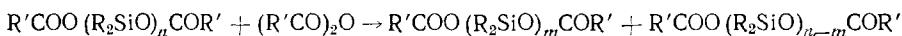
1. Гомофункциональная конденсация за счет ацилоксигрупп:



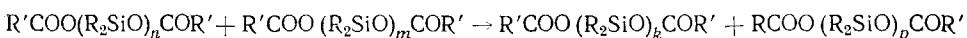
2. Расщепление циклосилоксана диацилоксисиланом или диацил-оксисилоксаном:



3. Расщепление α , ω -диацилоксисилоксана ангидридом карбоновой кислоты:



4. Перераспределение цепей (взаимное расщепление) двух молекул α , ω -диацилоксисилоксанов:



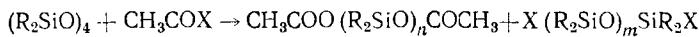
Возможность протекания таких реакций подтверждается следующим образом. При нагревании метилфенилдиацетоксисилана при 200—260° образуются уксусный ангидрид и циклические полиметилфенилсилоксаны⁷⁴. Нагревание индивидуальных α , ω -диацетоксидиметилсилоксанов, содержащих от 2 до 5 атомов Si в молекуле и диметилдиацетоксисилана как в присутствии катализатора, так и без него, приводит к образованию α , ω -диацетоксиолигодиметилсилоксанов как с меньшим, так и с большим числом атомов Si по сравнению с исходным олигомером^{75, 76}. В реакционной смеси присутствуют уксусный ангидрид и небольшое количество циклосилоксанов.

α , ω -Диацилоксидиорганилсилоксаны образуются из циклосилоксанов (D_3 и D_4) и ацилоксисиланов или ацилоксисилоксанов в присутствии катализаторов (апротонные кислоты Льюиса)⁷⁷. Так, при реакции D_3 с диметилдиацетоксисиланом в присутствии $ZnCl_2$ получены 1,7-диацетоксиоктаметилтетрасилоксан и 1,13-диацетокситетрадекаметилгентасилоксан. В отсутствие катализатора образуются высокомолекулярные полисилоксаны.

2. Расщепление циклосилоксанов палогенангидридами карбоновых кислот

α , ω -Диацетоксиолигодиметилсилоксаны являются основными продуктами расщепления D_4 галогенангидридами уксусной кислоты — хлористым и фтористым ацетилом^{78, 79}. Реакция протекает как в присутствии катализатора ($FeCl_3$), так и без него (в автоклаве).

Одновременно образуются соответствующие диметилдигалогенсилан и 1,3-дигалогентетраметилдисилоксан:



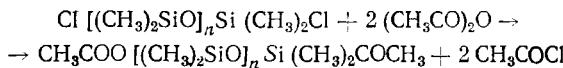
где $R = CH_3$, $X = Cl$ или F , $n = 1—5$ и $m = 0$ или 1.

3. Реакции обмена концевых групп и гетерофункциональная конденсация

Эти реакции менее важны для получения α , ω -диацилоксисилоксанов по сравнению с ранее описанными, поскольку требуют предварительного синтеза олигосилоксанов, содержащих другие функциональные группы на концах цепи. Тем не менее, реакции обмена все же применяются для синтеза определенных индивидуальных олигомеров с высоким выходом.

Наиболее часто используются реакции замещения атомов Cl на ацилоксигруппы в соответствующих α , ω -дихлоролигосилоксанах при действии на них ангидридов^{80—82} или солей карбоновых кислот^{83, 84}. Так, 1,3-диацетокситетраметилдисилоксан и 1,5-диацетоксигексаметилтрисилоксан образуются с выходом 60—75%⁸⁰ или 82—86%⁸¹ при нагревании 1,3-дихлортетраметилдисилоксана или 1,5-дихлоргексаметилтрисилоксана с уксусным ангидридом (отношение 1 : 2) с одновременной отгонкой

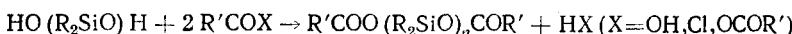
образующегося хлористого ацетила:



Аналогичным образом с выходом 86% получен 1,7-диацетоксиоктаметилтетрасилоксан и 1,9-диацетоксидекаметилпентасилоксан⁸¹.

Продуктами реакции соответствующих α , ω -дихлорметилфенилсиликсанов с уксусным ангидридом являются α , ω -диацетоксиолигометилфенилсиликсаны⁸². α , ω -Диацетоксидиметилсиликсаны, содержащие на концах цепи акрилокси- или метакрилоксигруппы образуются с выходом до 90% при взаимодействии α , ω -дихлоролигосилоксана, имеющего сульфатную группу $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{7.4}[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_2\text{O}]_{0.17}\text{SiR}_2\text{Cl}$ с метакрилатом калия или акриловой кислотой⁸⁴.

Описана реакция олигосилоксан- α , ω -диолов с карбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами⁸³:



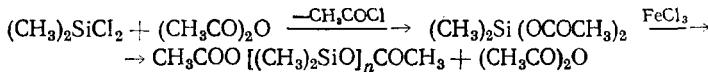
Гетерофункциональная конденсация dialкил(арил) силандиолов с dialкил(арил) диацетоксисиланами в присутствии растворителя и акцептора уксусной кислоты ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) позволяет получить с выходом до 90% диацетокситрисилоксаны $\text{RR}'\text{Si}[\text{OSi}(\text{R}'\text{R}''')\text{OCOCH}_3]_2$ ⁵³ ($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'''=\text{CH}_3$ или $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{C}_6\text{H}_5$).

Высокомолекулярные α , ω -диацетоксиолигосилоксаны образуются при конденсации полисилоксан- α , ω -диолов с уксусным ангидридом или диацетоксидиорганилсиланом (диацетоксидиорганилсилоксаном) в присутствии азотистых оснований⁸⁵.

4. Гомофункциональная конденсация

Диметилдиацетоксисилан при нагревании может конденсироваться с образованием α , ω -диацетоксиолигосилоксанов^{75, 76}. Так, при нагревании $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ с FeCl_3 при 150° получены диацетоксиолигосилоксаны с $n=2$ (27,7%), $n=3$ (11,5%) и $n=4$ (5%).

Поскольку диметилдиацетоксисилан легко образуется из диметилдихлорсилана, имеется возможность получать олигомеры непосредственно из диметилдихлорсилана. Последний нагревают с уксусным ангидридом до выделения теоретического количества хлористого ацетила, затем добавляют FeCl_3 , и после нагревания отгоняют α , ω -диацетоксиолигодиметилсиликсаны⁷⁵:



О реакции гомофункциональной конденсации α , ω -диацетоксиолигосилоксанов упоминалось в разделе III, 1.

IV. ПУТИ СИНТЕЗА α , ω -ДИАЛКОКСИОЛИГОСИЛОКСАНОВ

1. Расщепление циклосилоксанов спиртами и алcoxисилианами

α , ω -Диалкоксиолигодиорганилсилоксаны можно получать непосредственно из циклосилоксанов путем каталитического расщепления их спиртами: $(\text{R}_2\text{SiO})_n + 2\text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{R}'\text{O}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$; в качестве ката-

лизатора этой реакции можно использовать кислоты^{86–88}, щелочи⁸⁶ или амины^{89, 90}.

Так, например, 1,5-ди-*n*-октилосигексаметилтрисилоксан и 1,5-ди-*n*-октилосигексаэтилтрисилоксан получены расщеплением соответствующих органилциклотри- и тетрасилоксанов *n*-октиловым спиртом в присутствии кислого (*p*-толуолсульфокислота) или щелочного (метилат натрия) катализатора с одновременной отгонкой образующейся воды⁸⁶. Наилучший выход достигается, если реакцию прекратить после отгонки лишь 33 % от теоретически образующейся в результате реакции воды и удалить катализатор.

Нагревание 1,3,5- trimethyl-1,3,5-trifенилциклотрисилоксана со спиртами в присутствии соляной кислоты или активированной глины КИЛ приводит к образованию 1,5-диаллоксиметилфенилсилоксанов $RO[\text{CH}_3 \cdot \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3R$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, *n*- C_3H_7 , *i*- C_3H_7) с выходом до 72–86 %⁸⁷.

В качестве катализатора можно использовать HCl , HClO_4 или алюмосиликат⁸⁸. На реакцию оказывает существенное влияние размер кольца циклосилоксана, природа заместителей у атомов кремния и характер катализатора.

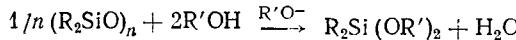
Гексаалкилциклотрисилоксаны, содержащие напряженный шести成员国 цикл, расщепляются легче, чем ненапряженные октаалкилциклотетрасилоксаны.

При расщеплении $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ спиртами образуются индивидуальные аллоксипроизводные, в то время как при расщеплении $[\text{CH}_3 \cdot \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$ образуется полидисперсная смесь. Это связано с тем, что скорость расщепления 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана соизмерима со скоростью вторичных процессов (реакции спирта с аллоксисилоксанами)⁸⁷. Однако влияние размера кольца несколько сглаживается при использовании в качестве катализатора метилата натрия⁸⁶.

В присутствии кислого катализатора по уменьшению реакционной способности по отношению к спиртам циклосилоксаны располагаются в следующий ряд: $D_3 > D_4 >$ гексаэтилциклотрисилоксан $>$ октаэтилциклотетрасилоксан $>$ октафенилциклотрасилоксан. В присутствии алкоголята порядок реакционной способности циклосилоксанов несколько меняется: $D_3 = D_4 >$ гексаэтилциклотрисилоксан $>$ октафенилциклотетрасилоксан $>$ октаэтилциклотрасилоксан, т. е. скорость расщепления октафенилциклотрасилоксана становится больше, чем для октаэтилциклотетрасилоксана. Это объяснено тем, что при кислотном расщеплении индукционное и стерическое влияние фенильных радикалов уменьшает реакционную способность силоксановой связи к электрофильному агенту из-за уменьшения электронной плотности на атоме кислорода и экранирования Si—O-связи фенильными радикалами.

При щелочном расщеплении индукционное влияние фенильных радикалов способствует нуклеофильной атаке атома Si, тогда как индукционное и стерическое влияние этильных радикалов препятствует ей⁸⁶.

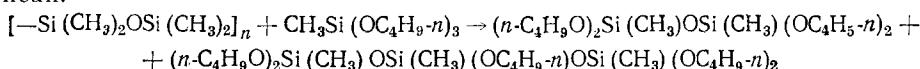
Использование избытка спирта приводит к полному расщеплению циклосилоксанов до соответствующих диорганилдиаллоксисиланов⁹⁰:



1,3-Дибутокситетраметилдисилоксан образуется с выходом до 40 % при нагревании D_4 с тетрабутоксиортотитаном при 200° в течение 4 часов. Наряду с ним образуется диметилдибутоксисилан и полимер⁹¹.

α , ω -Аллоксиолигосилоксаны могут быть получены и при взаимодействии циклических или линейных полидиметилсилоксанов с аллоксисиланами⁹². Так, например, при катализируемой KOH реакции линейного

полидиметилсилоксана с метилтри-*n*-бутоксисиланом получен 1,3-диметилтетра-*n*-бутоксидисилоксан и 1,3,5-триметилпента-*n*-бутокситрисилоксан.



2. Реакции кремнийдифункциональных диорганилсиланов и олигодиорганилсилоксанов

α , ω -Диорганоксиолигосилоксаны можно получать частичным гидролизом диалкилдиаллоксисиланов или α , ω -диаллоксиолигосилоксанов, этерификацией α , ω -дихлоролигосилоксанов, реакцией гомо- и гетерофункциональной конденсации соответствующих мономеров или олигомеров, а также гидросилилированием соответствующих непредельных соединений.

Диалкилдиаллоксисиланы менее реакционноспособны, чем соответствующие диалкилдихлорсиланы и труднее гидролизуются. Тем не менее, при нагревании в водноспиртовой среде, в присутствии катализаторов или без них, они образуют соответствующие α , ω -диаллоксиолигосилоксаны и некоторое количество циклосилоксанов и полисилоксанов. Так, при нагревании (10 часов при 90°) диэтилдиэтоксисилана в спиртовой среде с различным количеством воды выделены олигомеры $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n\text{C}_2\text{H}_5$ с $n=4$ (30,3%), 7 (76,3%), 8 (74,8%) и 70 (73,1%)⁹³.

α , ω -Диэтоксиолигометил(хлорметил) силоксаны с $n=2$, 3 и 4 получены омылением метил(хлорметил)диэтоксисилана небольшим количеством воды (в спирте) или этерификацией метил(хлорметил)дихлорсилана (10 часов при 75—80°)⁹⁴. При частичном гидролизе диамилдибутоксисилана образуются олигомеры $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SiO}]_n\text{C}_4\text{H}_9$ с $n=1—5$ ⁹⁵, а из ди-*трет*-бутоксиметилфенилсилана — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\cdot\text{SiO}]_n\text{C}_4\text{H}_9$ -*трет*. ($n=1—5$)⁹⁶. Из хранившегося в течение двух дней спиртоводного раствора диметилдибутоксисилана выделены с очень незначительными выходами (4,9 и 2,6%) 1,3-дибутокситетраметилдисилоксан и 1,5-дибутоксигексаметилтристилоксан. Исходного диметилдибутоксисилана осталось лишь 9,2%⁹⁷.

Гидролиз $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ в присутствии небольшого количества щелочи в качестве катализатора в 20%-ном водном метаноле приводит к олигомерам $\text{CH}_3\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{CH}_3$ ($n=2—10$)⁹⁸, а из $(\text{CH}_3)_2\text{Si}\cdot(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ образуется $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{C}_2\text{H}_5$ ($n=2—11$)^{99—101}. Наряду с ними также выделены циклосилоксаны.

α , ω -Диорганоксиолигосилоксаны можно получать непосредственно из диалкилдихлорсиланов. При одновременном частичном гидролизе и этерификации диметилдихлорсилана 97%-ным этианолом образуются олигомеры $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{C}_2\text{H}_5$ с $n=2$ (42%), $n=3$ (39,2%) и $n=4$ ¹⁰². Аналогичная реакция с изопропанолом дает *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}[(\text{CH}_3)_2\cdot\cdot\text{SiO}]_n\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{i}$ ($n=1—5$) с общим выходом 65—85%¹⁰³, а с влажным *n*-бутанолом — 1,3-дибутокситетраметилдисилоксан и 1,5-дибутоксигексаметилтристилоксан⁹². Продуктами этерификации диэтилдихлорсилана с метанолом являются олигомеры $\text{CH}_3\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n\text{CH}_3$ с $n=1—4$ ¹⁰⁴. Взаимодействие дифенилдихлорсилана с этианолом приводит к 1,3-диэтокситетрафенилдисилоксану¹⁰⁵.

Этерификацией *n*-бутиловым спиртом продуктов гидролиза метил- α -нафтилдихлорсилана получен 1,3-ди-*n*-бутокси-1,3-диметил-1,3-ди- α -нафтилдисилоксан (37,7%) и 1,5-ди-*n*-бутокси-1,3,5-триметил-1,3,5-три- α -нафтилтристилоксан (26,7%)¹⁰⁶. При уменьшении количества спирта в

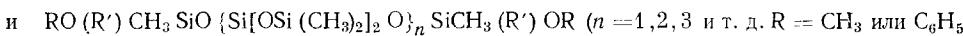
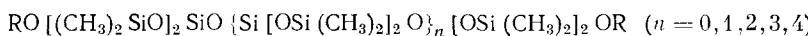
четыре раза выход дисилоксана уменьшился до 25,5 %, а трисилоксана до 4,4 % и основным продуктом реакции оказался $C_4H_9O[CH_3(\alpha-C_{10}H_7)-SiO]_4H$ (53,3 %). Соответствующий 1,3-дибутоксидисилоксан был получен также при взаимодействии метил- α -нафтилдихлорсилана с бутиловым спиртом (выход 11 %) или с бутилатом натрия (5—6 %). В обоих случаях одновременно образуются метил- α -нафтилдибутоксисилан с выходом 60 и 80 % соответственно¹⁰⁶. Гидролиз иногда проводят в присутствии акцепторов хлористого водорода.

При частичном алкоголизе диметилдихлорсилана и последующем взаимодействии образовавшегося диметилаллоксихлорсилана с $NaHCO_3$ выделены α , ω -диметоксиолигодиметилсилоксаны ($n=2—6$) с выходом 72—76 %. Аналогично были получены α , ω -диэтокси- и α , ω -диизопропоксиолигосилоксаны^{107, 108}. α , ω -Ди-*трет*-бутоxсиолигодиметилсилоксаны с $n=1—5$ получены непосредственно этерификацией диметилдихлорсилана на *трет*-бутанолом в присутствии пиридина¹⁰⁹.

α , ω -Диаллоксиолигодиорганилсилоксаны могут быть получены путем обмена функциональных групп в олигосилоксанах. Так, обработка α , ω -дихлоролигодиалкилсилоксанов смесью безводного спирта с пиридином в бензоле приводит к 1,7-диэтоксиоктатетрасилоксану (70 %), 1,7-диэтокситетраэтилтетрапропилтетрасилоксану (69 %), 1,7-диэтокситетраэтилтетрабутилтетрасилоксану (73,3 %)³⁸.

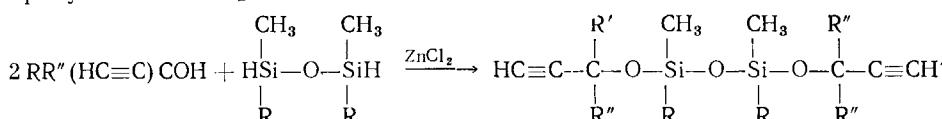
Если образование хлористого водорода или его солей нежелательно, вместо спирта можно использовать эфиры ортомуравьиной кислоты. Этим методом были получены олигомеры $R'O(R_2SiO)_nSiR_2OR'$ ($R'=\text{алкил, арил или алкарил}$) с $n=2—1000$ ¹¹⁰.

Из α , ω -дихлоролигосилоксанов с триметилсилоксигруппами в основной цепи и CH_3OH , C_2H_5OH , $(CH_3)_2CHONH$, C_4H_9OH получены α , ω -диаллоксиолигосилоксаны^{60, 61}:



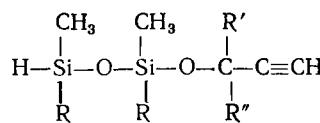
Гетерофункциональная конденсация метилфенилдихлорсиланà с диметилдиэтоксисиланом, метилфенилдиэтоксисиланом и этилфенилдиэтоксисиланом (отношение 1 : 2) в присутствии $FeCl_3$ приводит к соответствующим 1,1,3-trimetil-1-фенил-, 1,3-диметил-1,3-дифенил-, 1-метил-3-этил-1,3-дифенил-1,3-диэтоксидисилоксантам, пентаметил-3-фенил-, 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенил-, 3-метил-1,5-диэтилтрифенил-1,5-диэтокситристилоксантам и гексаметил-3,5-дифенил; 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенил-1,7-диэтокситетрасилоксантам¹¹¹. Происходящее при этом перераспределение функциональных групп приводит к образованию смеси низко- и высокомолекулярных продуктов конденсации, что затрудняет выделение индивидуальных веществ. Поэтому выход тетрасилоксанов не превышает 47 %, а иногда достигает лишь 13 %. Гетерофункциональной конденсацией дифенилсиландиола с $(CH_3)_2Si(OCH_3)Cl$ получен $(C_6H_5)_2Si[OSi(CH_3)_2OCH_3]_2$ ⁵³.

1,3-Диаллокси-1,3-диметил-1,3-диалкилдисилоксаны синтезированы путем дегидроконденсации третичных ацетиленовых спиртов с 1,3-диметил-1,3-диэтил- или с 1,3-диметил-1,3-дипропил-1,3-дигидродисилоксаном в присутствии $ZnCl_2$ ¹¹² по схеме:

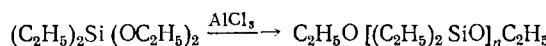


где а) $R=C_2H_5$, $R'=R''=H$; б) $R=C_3H_7$, $R'=R''=H$; в) $R=C_2H_5$, $R'=H$, $R''=C_3H_7$; г) $R=C_2H_5$, $R'=R''=CH_3$; д) $R=R''=C_2H_5$, $R'=CH_3$; е) $R=C_3H_7$, $R'=CH_3$, $R''=n-C_4H_9$.

При определенных условиях реакции и строении исходных компонентов также образуютсяmonoалкинилосилюксипроизводные тетраалкилдисилоксана:



1,3-Диэтокситетраэтилдисилоксан и 1,5-диэтоксигексаэтилтрисилоксан получены нагреванием диэтилдиэтоксисилана в автоклаве при $\sim 300^\circ$ в присутствии $AlCl_3$ или BCl_3 ¹¹³:

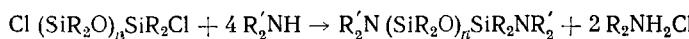


($n=2$ или 3).

Присоединением тетраалкилдисилоксана к акролеину или к окиси мезитила получены $[CH_3CH=CHOSi(C_2H_5)_2]_2O$ и $[(C_2H_5)_2SiOC(CH_3)=CHCH(CH_3)_2]_2O$ ^{114, 115}.

V. ПОЛУЧЕНИЕ α , ω -ДИАМИНООЛИГОСИЛОКСАНОВ

α , ω -Диаминоодиалкилосилоксаны получают реакцией α , ω -дихлородиалкилосилоксанов с аммиаком или аминами:



где R' — алкил или H .

В зависимости от характера заместителей у атома азота, длины цепи α , ω -дихлородиалкилосилоксанов и условий проведения реакции могут быть получены α , ω -диаминоодиалкилосилоксаны, циклосилоксазаны или их смеси.

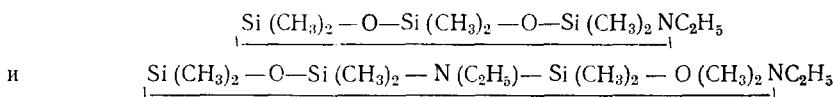
Исходные олигомеры, содержащие до 6 атомов Si в молекуле, при взаимодействии с избытком NH_3 образуют циклические соединения — циклосилазаны и циклосилоксазаны¹¹⁶. С увеличением числа атомов, кремния в цепи α , ω -дихлородиалкилосилоксанов до 7—11 склонность последних к циклообразованию падает и образуются линейные α , ω -диаминоодиалкилосилоксаны.

При добавлении к жидкому аммиаку эфирного раствора α , ω -дихлородиалкилосилоксана получены олигомеры $NH_2[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2-NH_2$ с $n=6$ (72%), $n=7$ (58,6%), $n=8$ (46,4%), $n=9$ (54,8%) и $n=10$ (45,4%).

Аналогичная реакция с метиламином приводит к 1,3-бис(метиламино)тетраметилдисилоксану и 1,5-бис(метиламино)гексаметилтрисилоксану^{117, 118}, которые, в отличие от соответствующих аминопроизводных, при нагревании не циклизуются. При пропускании газообразного метиламина в раствор α , ω -дихлородиметилосилоксанов наряду с 1,3-бис(метиламино)тетраметилдисилоксаном (выход 40%) и 1,5-бис(метиламино)гексаметилтрисилоксаном (32%) образуются продукты циклизации: $[Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2N(CH_3)]_2$, $Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2N(CH_3)$ и линейный димер $(CH_3)_2N[Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2N(CH_3)]_2$.

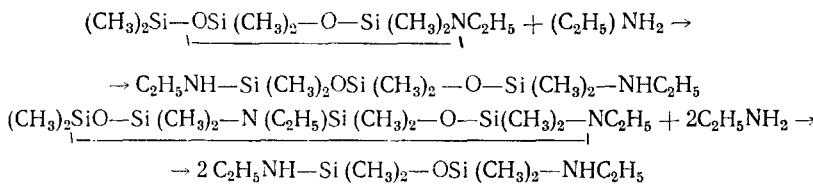
Однако проведение реакции при -60° приводит к α , ω -бис(метиламино)олигодиметилосилоксантам, содержащим от 2 до 10 атомов Si, с выходом 51,8; 65,5; 39,8; 31,4; 21,1; 62,0; 73,3; 74,1; 37,4% соответственно¹¹⁹. Продуктами аналогичной реакции с этиламином, в зависимости от усло-

вий могут быть как линейные, так и шести- и восьмичленные циклические соединения:



Последние образуются при проведении процесса в среде растворителя и эквимолекулярном соотношении α, ω -дихлоролигосилоксана и амина. В отсутствие растворителя и при избытке амина продуктами реакции являются линейные олигомеры $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ с $n=1-4$ ¹²⁰.

Полагают, что в начальной стадии реакции образуются циклические продукты конденсации, которые при действии избытка амина раскрываются с образованием α, ω -даминоолигодиметилсилоксанов¹²⁰.



α, ω -Дихлородиметилсилоксаны, содержащие от 5 до 10 атомов Si в молекуле, образуют линейные α, ω -бис(этиламино)олигодиметилсилоксаны уже при эквивалентном соотношении реагентов. Выход олигомера с $n=5$ (37,5%), $n=6$ (30,5%), $n=7$ (36,0%), $n=8$ (28,6%), $n=9$ (40,8%) и $n=10$ (46,5%)¹²¹.

При взаимодействии α, ω -дихлордиметилсилоксанов с диэтиламином получены олигомеры $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с $n=2-10$, которые обладают высокой термической стабильностью. Циклические соединения при этом не были выделены. Выход олигомеров от 30 до 60%¹²¹. С ростом величины органического радикала у атома азота способность к циклизации уменьшается.

При реакции 1,5-дихлорексаметилтрисилоксана с *n*-бутиламином получен 1,5-ди(*n*-бутиламино)гексаметилтрисилоксан, который циклизуется только при нагревании в присутствии CuBr_2 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ⁵⁴. α, ω -Дихлоролигосилоксаны, содержащие больше или меньше трех атомов Si в молекуле, при взаимодействии с *n*-бутиламином также образуют только линейные α, ω -ди(*n*-бутиламино)олигодиметилсилоксаны с $n=1$ (70,3%); $n=2$ (50,2%); $n=3$ (57,7%); $n=4$ (50,8%); $n=5$ (34,9%); $n=6$ (35,8%); $n=7$ (43,7%); $n=8$ (51,5%)¹²².

VI. СИНТЕЗ ОЛИГОСИЛОКСАН- α , ω -ДИОЛОВ

1. Гидролитическое расщепление циклосилоксанов

Расщепление олигомерных циклодиорганилсилоксанов водой протекает в присутствии катализаторов кислого¹²³⁻¹²⁵ или основного^{126, 127, 129} характера: $(\text{R}_2\text{SiO})_n + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+, \text{HO}^-} \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H}$. В отсутствие катализаторов циклосилоксаны расщепляются водой лишь в жестких условиях (при 250° под давлением), что способствует образованию высокомолекулярных силоксан- α , ω -диолов¹²⁸.

В качестве катализатора гидролитического расщепления силоксанов предложено использовать кислоты с константой диссоциации $>6,5 \cdot 10^{-2}$ (HCl , H_2SO_4 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), а в качестве растворителей тетрагидрофуран (ТГФ) диметилформамид, ацетонитрил или ацетон¹²³.

Так, при расщеплении D_3 0,05 N HCl в среде ТГФ образуется $\sim 82\%$ гексаметилтрисилоксан-1,5-диола, $\sim 13\%$ исходного циклосилоксана и $\sim 6\%$ неидентифицированного соединения. Гексафенилциклотрисилоксан расщепляется 0,5 N HCl в ацетоне, превращаясь в гексафенилтри силоксан-1,5-диол с выходом до 34%.

1,3-Диметил-1,3-дифенилдисилоксан-1,3-диол получается расщеплением 1,3,5-trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана избытком гидроокиси калия в спиртовом растворе с последующим гидролизом образовавшегося силоксанолята в присутствии KH_2PO_4 ¹²⁶. Выход силоксандиола 87%.

В качестве катализатора гидролитического расщепления гексаорганилциклотрисилоксанов также применяются аммиак и амины¹²⁹. В этом случае исключается перегруппировка силоксановых связей, наблюдающаяся при катализе сильными кислотами или основаниями. Подобные катализаторы дают возможность получать практически индивидуальные линейные олигодиорганил силоксан- α , ω -диолы. Так, например, при расщеплении 1,3,5-trиметил 1,3,5-трист(3,3,3-трифторметил)циклотрисилоксана смесью 29%-ного раствора NH_4OH , воды и ацетона за 16 часов при 20° образуется в основном $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{H}$.

В качестве катализаторов гидролитического расщепления циклосилоксанов также применяют ионообменные смолы кислого и основного характера^{130, 131}. Так, в присутствии амберлита IR-120, D_3 , растворенный в ацетоне, превращается в $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$ с $n=3$ (41%) и $n=6$ (11,2%). Смолы основного характера способствуют образованию гексамера¹³¹.

Окта метилтетрасилоксан-1,7-диол получен нагреванием (150°, 1,5 часа) D_4 с 1% глицерина и 0,5% отбеливающей глины, содержащей минералы монтмориллонитовой группы¹³².

Олигодиорганил силоксан- α , ω -диолы также образуются при расщеплении циклосилоксанов дифенил силандиолом¹³³ или силоксан- α , ω -диолами¹²⁶: $(\text{R}_2\text{SiO})_n + \text{HO}(\text{R}'_2\text{SiO})_m\text{H} \rightarrow \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n(\text{R}'_2\text{SiO})_m\text{H}$.

2. Гидролиз кремнедифункциональных диорганил силанов

Удобный способ получения олигосилоксан- α , ω -диолов основан на способности связей $\text{Si}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{OCOR}$, $\text{Si}-\text{OR}$, $\text{Si}-\text{NRR}'$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{SH}$, $\text{Si}-\text{SR}$ и т. п. в соответствующих дизамещенных диорганил силанах и α , ω -дифункциональных олигосилоксанах легко расщепляться водой с образованием связей $\text{Si}-\text{OH}$. Последние, в зависимости от условий гидролиза, могут сохраняться или далее конденсироваться: $n\text{R}_2\text{SiX}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H} + 2n\text{HX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, OCOR , OR , NRR' , H , SH , SR).

Реакционная способность (в том числе и по отношению к воде) связей $\text{Si}-\text{X}$ в кремнедифункциональных соединениях падает в следующем порядке: $\text{Cl} > \text{OCOR} > \text{OR}$ ⁶. Чаще всего в реакцию гидролиза вводят наиболее легко доступные диорганилдихлор силаны. Однако при гидролизе последних в реакционной среде появляется соляная кислота, которая вызывает циклизацию силоксандиолов. Во избежание образования большого количества циклосилоксанов и высокомолекулярных силоксандиолов, гидролиз обычно проводят в мягких условиях (при низкой температуре и в присутствии акцептора хлористого водорода). Первый член

гомологического ряда олигомеров $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$ ($n \geq 2$) — тетраметилдисилоксан-1,3-диол синтезирован с выходом до 60% гидролизом диметилдихлорсилана большим избытком холодной воды (2°) в присутствии NH_4OH ($\text{pH} \sim 7$)^{134, 135}. При введении газообразного аммиака не всегда получаются воспроизводимые результаты вследствие трудности регулирования его подачи и отвода выделяющегося тепла.

Хлористый водород можно также нейтрализовать сульфатом аммония, содержащим углекислый магний¹³⁶, $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ¹³⁸, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁷ или углекислым карбаминовокислым амmonием ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$)¹³⁸. В последнем случае в ходе гидролиза удается легко достигать pH 6—8. Однако выход тетраметилдисилоксан-1,3-диола составляет лишь 39%. Уменьшение количества воды ведет к смещению pH реакционной среды в слабо кислую область, что позволяет получать высшие олигосилоксандиолы (гексаметилтрисилоксан-1,5-диол и декаметилпентасилоксан-1,9-диол).

Этим же методом из дифенилдихлорсилана получены тетрафенилдисилоксан-1,3-диол (51%) и гексафенилтрисилоксан-1,5-диол (18%). При гидролизе $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ холодной водой тетрафенилдисилоксан-1,3-диол и гексафенилтрисилоксан-1,5-диол образуются с низким выходом¹³⁹. Тетрафенилдисилоксан-1,3-диол получен также гидролизом $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ с последующей выдержкой образовавшегося $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в среде растворителя (бензол — петролейный эфир) в течение трех дней¹⁴⁰. Тетраметилдисилоксан-1,3-диол образуется с очень небольшим выходом при действии на диметилдихлорсилан водным трет-бутиловым спиртом¹⁰⁹.

При гидролизе метилфенилдихлорсилана в кислой среде образуются лишь циклотрисилоксаны *цис*- и *транс*-строения¹⁴¹. В то же время гидролиз в разбавленных эфирных растворах водными растворами щелочей приводит к метилфенилсиландиолу и 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан-1,3-диолу¹⁴².

Гидролизом более сложных диалкил-, алкиларил- или диарилхлорсиланов получены силоксандиолы, содержащие сложные ароматические и алкильные радикалы у атомов Si. В этом случае гидролиз связи Si—Cl затруднен из-за пространственного влияния заместителей у атомов Si. Из реакционной смеси можно выделить образующийся на первой стадии гидролиза силандиол. Для получения силандиолов реакционную смесь иногда следует нагревать. Так, при получении дека-*p*-толилпентасилоксан-1,5-диола ди-*p*-толилдихлорсилан гидролизуют смесью воды и эфира, затем эфир удаляют и смесь нагревают при 250° (1 мм) и снова гидролизуют¹⁴³. При гидролизе $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$ в толуоле, эфире или изоамиловом спирте получается в основном, *тетракис*(*p*-хлорфенил)дисилоксан-1,3-диол. При использовании водной щелочи или аммиака образуется смесь *бис*(*p*-хлорфенил)силандиола и *тетракис*(*p*-хлорфенил)дисилоксан-1,3-диола. В эфирном растворе образуется только мономерный силандиол, переходящий при нагревании до 110° в *гексакис*(*p*-хлорфенил)трисилоксан-1,5-диол¹⁴⁴.

Метил- α -нафтилдихлорсилан гидролизуется до метил- α -нафтилсиландиола и низкомолекулярных продуктов его конденсации $\text{HO}[\text{CH}_3 - (\alpha = \text{C}_{10}\text{H}_7)\text{SiO}]_n\text{H}$ ¹⁰⁶. Из продуктов конденсации этилфенил- и этилбензилсиландиолов выделены олигомеры с тремя и четырьмя атомами Si в молекуле^{145, 146}.

Изучение влияния «пространственноемких» алкильных радикалов (*n*-гексил, *n*-октил, *i*-октил, *i*-нонил) у атомов Si на характер продуктов гидролиза соответствующих диалкилдихлорсиланов¹⁴⁷ показало, что в среде 34,7% соляной кислоты образуются только циклические продукты конденсации. В слабой соляной кислоте получена смесь циклических

и линейных силоксанов, из которой выделены 1,3-диизооктил-1,3-диэтилдисилоксан-1,3-диол (до 58%), 1,3,5,7-тетраизооктил-1,3,5,7-тетраэтилтетрасилоксан-1,7-диол (20%) и 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрагексилтетрасилоксан-1,7-диол (12,3%).

Длительное нагревание диорганилсиландиолов, особенно в присутствии водоотнимающих средств, способствует последовательному образованию ди-, три- и высших олигомерных силоксан- α , ω -диолов. Реакция носит ступенчатый характер. Изменяя условия конденсации, удается достигнуть преимущественного образования олигосилоксан- α , ω -диолов, силоксандиолов или циклосилоксанов.¹⁴²

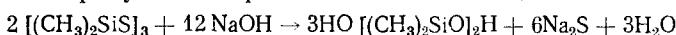
Для синтеза олигосилоксан- α , ω -диолов также используются мономеры R_2SiX_2 , содержащие другие функциональные группы X, например, с X=OCOR, OR. Так, *бис*-(метилвинил)-, *бис*-(аллилметил)-, *бис*-(фенилвинил)-, *бис*-(хлорфенилвинил)-, *бис*-(аллилфенил) силоксан-1,3-диолы получены с выходом до 90—98% гидролизом соответствующих диорганилдиациетоксисиланов^{148, 149}.

бис-(1-Пентинил)диметилдисилоксан-1,3-диол и *бис*-(1-гексинил)диметилдисилоксан-1,3-диол приготовлены омылением соответствующих диорганилдиациетоксисиланов насыщенным раствором NaCl^{150, 151}. Одновременно образуется циклосилоксан $[CH_3(CH_2)_3C\equiv SiO]_4$, выход которого увеличивается с повышением температуры и скорости прибавления ацетоксисилана. Гидролиз диорганилаллоксисиланов обычно проводят в присутствии кислых катализаторов. Так, омылением фенилвинилдиэтоксисилана 0,1 N HCl в среде этанола получен 1,3-дифенил-1,3-дивинилдисилоксан-1,3-диол¹⁵², а из диэтилдиэтоксисилана (в 15%-ной HCl) — тетраэтилдисилоксан-1,3-диол (выход до 88%)^{153—155}.

Гидролиз диметилдиэтоксисилана в присутствии следов H_2SO_4 приводит к тетраметилдисилоксан-1,3-диолу (выход до 66%)¹⁵⁶. Это же соединение получено омылением диметилдиметоксисилана¹⁵⁷.

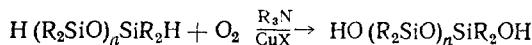
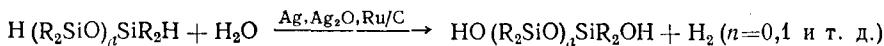
Олигосилоксандиолы, содержащие пентафторфенильные группы у атомов Si, HO[CH₃(C₆F₅)SiO]_nH ($n=2, 4$) получены с выходом 80—90% гидролизом метил(пентафторфенил)диаллоксисилана в спиртоводной среде в присутствии уксусной кислоты¹⁵⁸.

При гидролизе гексаметилциклотрисилтиана $[(CH_3)_2SiS]_3$ в присутствии NaOH образуется тетраметилдисилоксан-1,3-диол¹⁵⁹:



Это же соединение получено разложением эфирного раствора диметилсиландиолята натрия уксусной кислотой^{160, 161} или двуокисью углерода¹⁶², а также при выдержке раствора $(CH_3)_2Si(OH)_2$ в 0,001 N водной уксусной кислоте¹⁶³.

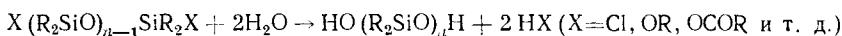
Олигосилоксан- α , ω -диолы образуются при гидролизе соответствующих гидросиланов и гидросилоксанов в присутствии Ag, Ag₂O, CuO¹⁶⁴, рутения на угле¹⁶⁵ или при пропускании кислорода через смесь, содержащую гидросилоксан, амин и соль закисной меди¹⁶⁶.



3. Омыление концевых функциональных групп

Наиболее доступный метод получения индивидуальных олигогидорганилсилоксан- α , ω -диолов основан на омылении концевых функциональных групп в соответствующих α , ω -дизамещенных олигогидорганилсил-

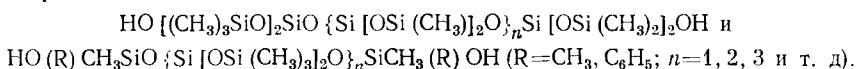
оксанах:



Недостатками этого метода являются необходимость предварительного синтеза исходного олигосилоксана и возможность (при неподходящих условиях реакции) побочных процессов конденсации (прежде всего циклизации), расщепления и перегруппировки силоксановых связей. Влияние условий омыления α , ω -дихлоролигодиметилсилоксанов на состав продуктов гидролиза изучено довольно подробно^{6, 167}. Олигодиметилсилоксан- α , ω -диолы $HO[(CH_3)_2SiO]_nH$ получены с хорошим выходом [$n=2$ (88%), $n=3$ (74%), $n=4$ (76%), $n=5$ (55%)] путем быстрого прилиивания $\sim 10\%$ -ного эфирного раствора соответствующего α , ω -дихлоролигодиметилсилоксана к 5%-ному раствору NaOH.

Гидролиз в кислой среде, как и в случае диметилдихлорсилана, приводит к смеси линейных (50%) и циклических (50%) силоксанов. Исключением является лишь 1,5-дихлоргексаметилтрисилоксан, дающий 12% циклосилоксанов. Гидролизом соответствующих α , ω -дихлоролигодиорганилсилоксанов 5%-ным раствором щелочи в среде эфира получены с выходом до 88% олигодиметилсилоксан- α , ω -диолы, содержащие от 2 до 9 атомов Si в молекуле¹⁶⁸, олигометилфенилсилоксан- α , ω -диолы с $n=2-4$ ¹⁶⁹, а также пентаэтилтрипропил-, тетраэтилтетрапропил- и тетраэтилтетрабутилтетрасилоксан-1,7-диолы³⁸.

При использовании в качественейтрализующих агентов $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , NH_4OH получены олигодиметилсилоксан- α , ω -диолы с $n=9$ (70,9%), $n=13$ (88,9%) и $n=53$ (66,5%)¹⁷⁰, силоксандиолы, содержащие у атомов кремния фторированные группы $HO[CH_3(RCH_2CH_2)\cdot SiO]_nH$ [R=перфторалкил, содержащий от 1 до 3 углеродных атомов, $n=2,3,4$]¹⁷¹, а также силоксандиолы $RR'Si(OSi(R''R''')OH)_2$ ($R=R'=CH_3$, $R=R''=C_6H_5$; R=цикло- C_6H_{11} , $R'=CH_3$, $R''=CH_2C\equiv CCH_3$, $R'''=CH_3$ и при $R''=R'''=CH_3$, R= C_6H_5 , $R'=CH_3$; R= C_6H_5 , $R'=CH=CH_2$; R= C_2H_5 , $R'=CH_3$; R= $CH_2CH(CH_3)C_6H_5$, $R'=CH_3$, R= $CH_2CH_2\cdot CF_3$, $R'=CH_3$; R= $C_{18}H_{37}$, $R'=CH_3$; R=хлорциклогексил, $R'=CH_3$]⁵³ и олигомеры, в которых основная цепь обрамлена trimetilsiloksingруппами^{58, 59}.



1-Метил-1,3,3-трифенилдиоксилоксан-1,3-диол может быть получен гидролизом 1,3-дихлор-1-метил-1,3,3-трифенилдисилоксана в присутствии анилина¹⁶. При гидролизе эфирного раствора 1,3-дихлорхлортетрафенилдисилоксана и 1,5-дихлоргексафенилтрисилоксана в воднодиоксановой среде (молярное отношение дихлорсилоксан:вода 2:1 или 1,5:1) образуются тетрафенилдисилоксан-1,3-диол (92%) и гексафенилтрисилоксан-1,5-диол (64%)¹⁹.

Два стереоизомера (*мезо*- и *dl*) 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан-1,3-диола получены гидролизом диастереоизомерной смеси 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана 10%-ным водным аммиаком в среде эфира¹⁵.

Олигодиорганилсилоксан- α , ω -диолы можно также получить гидролизом соответствующих α , ω -диаллоксиолигодиорганилсилоксанов. Однако гидролиз последних протекает гораздо медленнее, чем соответствующих α , ω -дихлоролигодиорганилсилоксанов и в ряде случаев требуется применение кислых и основных катализаторов. Так, например, тетрафенилдисилоксан-1,3-диол образуется при омылении тетрафенилэтоксидисилоксана 8%-ный HCl в среде толуола или амилового спирта¹⁰⁵. Од-

нако олигодиметилсилоксан- α , ω -диолы с $n=1-5$ получены омылением α , ω -диэтоксиолигодиметилсилоксанов в нейтральной среде¹⁷².

Для синтеза силоксандиолов могут быть использованы α , ω -диацетоксиолигодиметилсилоксаны^{173, 174}. Они более реакционноспособны, чем аллоксиолигосилоксаны, и образуют при гидролизе уксусную кислоту, которая не обладает таким конденсирующим действием, как хлористый водород, выделяющийся при омылении α , ω -дихлоролигосилоксанов. В то время как гидролиз последних необходимо осуществлять в очень мягких условиях (десятикратное разбавление олигомеров растворителем и применение акцептора хлористого водорода), то α , ω -диацетоксисилоксаны можно гидролизовать в отсутствие растворителей и в отсутствие акцептора уксусной кислоты. В некоторых случаях, однако, гидролиз в присутствии CaCO_3 протекает более гладко. С выходом 60—90% получены $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$ с $n=2-5$ и $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\cdot\text{SiO}]_n\text{H}$ с $n=2-4$ (с выходом 60—80%).

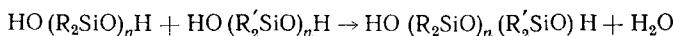
При гидролизе α , ω -диацетоксидиметилолигосилоксанов в присутствии акцепторов CH_3COOH (CaCO_3 , NH_4HCO_3 , NH_4OH) наибольшие выходы достигаются при использовании CaCO_3 . При увеличении основности акцептора CH_3COOH в продуктах гидролиза появляются циклосилоксаны D_3 , D_4 .

В отличие от α , ω -диацетоксидиметилсилоксанов α , ω -диацетоксиолигометил(3,3,3-трифторпропил)силоксаны более гладко превращаются в соответствующие силоксандиолы при использовании в качестве акцепторов CH_3COOH более сильных оснований, например NaOH . Это, очевидно, связано со стерическим влиянием 3,3,3-трифторпропильных групп, препятствующих конденсации образующегося силоксандиола, но в то же время и затрудняющих омыление ацетогрупп.

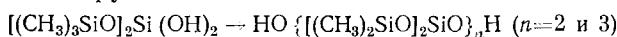
Описан гидролиз $\text{C}_6\text{H}_5\text{RSi}[\text{OSiR}'\text{R}''(\text{OAc})]_2$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$) в эфирном растворе и присутствии Na_2CO_3 ⁵³.

4. Реакция ангидроконденсации

Олигодиорганилсилоксан- α , ω -диолы образуются при ангидроконденсации диорганилсиландиолов^{175, 176}: $n\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ или низших олигодиалкилсилоксан- α , ω -диолов



Так, например, при термической конденсации дифенилсиландиола выделен гексафенилтрисилоксан-1,5-диол¹⁷⁵. Гексаметилтрисилоксан-3,3-диол при нагревании до 200° превращается в соответствующие ди- и три- силоксан- α , ω -диолы, в которых атомы кремния в основной цепи связаны с триметилсилоксигруппами¹⁷⁶:



VII. ПОЛУЧЕНИЕ ДИНАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ОЛИГОСИЛОКСАН- α , ω -ДИОЛОВ

Динатриевые (или дикалиевые) соли олигодиорганилсилоксан- α , ω -диолов легко получаются расщеплением диорганилсилоксанов гидрокисью натрия (или калия): $(\text{R}_2\text{SiO})_n + 2\text{MOH} \rightarrow \text{MO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{M} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$). Чаще всего они образуются в виде гидратов, содержащих от 2 до 5 молекул воды, которую можно удалить нагреванием в вакууме.

Еще в 1914 г.¹⁶¹, расщеплением гексафенилциклотри- и октафенилциклотетрасилоксана 3%-ным раствором NaOH или KOH были получены соли, содержащие столько же атомов кремния в молекуле, сколько и исходные циклосилоксаны. При расщеплении продукта гидролиза диметилдихлорсилана ~50%-ным водным раствором NaOH получены динатриевые соли тетраметилдисилоксан-1,3-диола и октаметилтетрасилоксан-1,7-диола¹⁷⁷. Подобные реакции чаще проводят в присутствии спирта. Так, расщеплением соответствующих циклосилоксанов NaOH в метиловом спирте получены соли: $\text{NaO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaO} \cdot [\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁸, а также безводные соли $\text{NaO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Na}$, $\text{NaO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_2\text{Na}$ ¹⁷⁹, $\text{NaO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_n\text{Na}$ ($n=1, 2, 3$)¹⁸⁰ и $\text{NaO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_n\text{Na}$ ($n=4, 8, 12$ и т. д.)¹⁸¹. Лучший выход солей олигометилфенил- и олигоэтилфенилсилоксан- α , ω -диолов достигнут при расщеплении соответствующих циклосилоксанов раствором едкого натра в 50%-ном водном этиловом спирте¹⁸². Гидроокись щелочного металла можно заменить окисью металла¹⁸².

Реакция расщепления циклосилоксанов NaOH имеет равновесный характер¹⁷⁹: $(\text{R}_2\text{SiO})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_3\text{Na} \rightleftharpoons \text{NaO}(\text{R}_2\text{SiO})_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_3\text{Na} \rightarrow \text{NaO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому в реакционной смеси присутствуют соли с различной длиной цепи, но преимущественно соответствующие количеству взятой щелочи и размеру циклов. Независимо от соотношения исходных реагентов при щелочном расщеплении циклосилоксанов одним из образующихся соединений всегда является натриевая соль тетраметилдисилоксан-1,3-диола, выход которой понижается с уменьшением молярного отношения NaOH: циклосилоксан¹⁸³.

Динатриевые соли силоксан- α , ω -диолов с более длинной цепью можно получить, если уменьшить количество NaOH, используемого для расщепления циклосилоксана, что приводит к параллельному протеканию процесса ангидроконденсации: $2(\text{R}_2\text{SiO})_n + 2\text{NaOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} 2\text{NaO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H} \rightarrow \text{NaO}(\text{R}_2\text{SiO})_{2n}\text{Na}$, или сшиванием низкомолекулярных олигомеров диметилдихлорсиланом¹⁸⁴: $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + 2\text{NaO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{Na}]_2 + 2\text{NaCl}$. Последним методом могут быть получены соли, содержащие различные заместители у атомов Si.

Благодаря кислым свойствам, обусловленным $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействием p -электронов кислорода со свободными 3d-орбиталями кремния, силоксандиолы способны реагировать со щелочными металлами, образуя соответствующие соли: $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{H} + 2\text{M} \rightarrow \text{MO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{M} + \text{H}_2$. Из тетраалкилдисилоксан-1,3-диола с металлическим натрием в ксиоле¹⁵³ или в среде жидкого аммиака¹⁸⁵ были получены соответствующие соли тетраалкилдисилоксан-1,3-диола.

Аналогично протекает реакция с литием¹⁸⁶. Магний и алюминий также легко реагируют с силоксандиолами, образуя полиалкилметаллосилоксаны^{153, 187}.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. H. Voorhoeve, Organohalosilanes, Precursors to Silicones, Amsterdam, 1967; C. Eaborn, R. W. Bott в кн. Organometallic Compounds of the group IV Elements, ed. A. G. MacDiarmid, N. Y., 1969, стр. 188—213.
2. С. А. Голубцов, Докт. диссерт., Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, Москва, 1963.
3. J. J. Zuckermann, Ann. Inorg. Radiochem., 6, 383 (1964).
4. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, Тр. Ин-та химии АН АзССР, 18, 107 (1960).
5. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 35—75.

6. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиоргансилоксанов, Госэнергоиздат, М., 1958.
7. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН, **101**, 81 (1955).
8. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., **63**, 798 (1941).
9. W. J. Patnode, Ам. пат. 2381366 (1945); С. А., **39**, 4890 (1945); Англ. пат. 631018 (1948); С. А., **44**, 4492 (1950).
10. W. J. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
11. G. Greber, L. Metzinger, Makromol. Chem., **39**, 167 (1960).
12. H. Baba, S. Nishizaki, Японск. пат. 1444 (1957); С. А., **52**, 4679 (1958).
13. H. Manami, S. Nishizaki, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 60 (1958); С. А., **54**, 5436 (1960).
14. J. F. Hyde, P. Z. Brown, Ам. пат. 2902507 (1959); С. А., **54**, 5467b (1960).
15. W. H. Daudt, J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **74**, 386 (1952).
16. T. G. Selin, Франц. пат. 1374653 (1962); С. А., **62**, 6513 (1965).
17. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1004.
18. J. G. Murgay, F. F. Holub, M. J. Smith, Ам. пат. 3125632 (1962); С. А., **61**, 4394 (1964).
19. C. H. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2173 (1945).
20. V. Bažant, J. Bepeš, Chem. listy, **52**, 1757 (1958).
21. P. L. Brown, Ам. пат. 2911427 (1959); Англ. пат. 844279 (1959); С. А., **54**, 5467c (1960).
22. S. Chrzązczonowicz, J. Chojnowski, цит. по V. Bažant, V. Chvalovský, J. Rathouský, Organosilicon Compounds, Prague, 1965. vol. I, стр. 494, vol. II (2), стр. 495.
23. J. M. Nielsen, Франц. пат. 1440923 (1964); С. А., **66**, 19070 (1967).
24. L. H. Shaffer, E. M. Flanigan, J. Physic. chem., **61**, 1591 (1957).
25. М. Г. Воронков, Ю. И. Скорик, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1215.
26. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Н. Н. Соколов, Высокомол. соед., **1952**, 1.
27. К. А. Андрианов, В. В. Северный, ДАН, **134**, 1347 (1960).
28. К. А. Андрианов, V. V. Severnyi, J. Organomet. Chem., **1**, 268, 340 (1964).
29. В. В. Северный, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1962.
30. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Авт. свид. СССР 136370 (1960); Бюлл. изобр., **1961**, № 5, 25.
31. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1456.
32. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2133.
33. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Сб. статей Синтез и свойства мономеров, Труды XII конф. по высокомол. соед., Баку, «Наука», М., 1962, стр. 160.
34. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1268.
35. К. А. Андрианов, В. В. Северный, ДАН, **146**, 601 (1962).
36. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1237.
37. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, ЖОХ, **36**, 1850 (1966).
38. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, Арм. хим. ж., **21**, 317 (1968).
39. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1788.
40. H. Niebergall, Пат. ФРГ 1157614 (1963); С. А., **61**, 3148 (1964).
41. R. O. Saenger, Ам. пат. 2421653 (1947); С. А., **41**, 5544 (1947); Англ. пат. 597178 (1948); С. А., **42**, 4602 (1948).
42. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1271.
43. В. А. Пономаренко, Н. М. Хомутова, Там же, **1966**, 2122.
44. R. Anderson, T. A. Robinson, Англ. пат. 1040147 (1963); С. А., **65**, 20249 (1966).
45. М. Г. Воронков, Л. М. Чудесова, ЖОХ, **29**, 1534 (1959); Химия и практика применения кремнеорг. соед., **1**, 134 (1958).
46. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1261.
47. J. E. Hyde, Ам. пат. 2645654 (1953); С. А., **48**, 7050 (1954).
48. К. А. Андрианов, Г. А. Курakov, В. М. Копылов, Л. М. Хананашвили, ЖОХ, **36**, 105 (1966).
49. P. A. McCusker, T. Ostwick, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5550 (1959).
50. P. A. McCusker, T. Ostwick, Там же, **80**, 1103 (1958).
51. В. А. Ashby, Англ. пат. 990657 (1963); Пат. ФРГ 1217953 (1963); С. А., **63**, 3076 (1965).
52. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 806.
53. R. H. Leitheiser, Пат. ФРГ 1157611 (1961); Ам. пат. 3122579 (1960); С. А., **63**, 3076 (1965).

54. J. G. Murray, R. K. Griffith, *J. Org. Chem.*, **29**, 1215 (1964).
55. E. Grainenet, R. Calas, C. Fritsch, *Bull.*, **1960**, 1480.
56. К. А. Андрианов, Л. И. Хананашвили, Хань Энь-Цзэ, В. С. Тихонов, *ЖОХ*, **32**, 3951 (1962).
57. J. H. Hyde, Ам. пат. 2629726 (1950); С. А., **47**, 5720 (1953).
58. C. Shaw, W. E. Smith, H. G. Emblem, Ам. пат. 2580852 (1952); С. А., **46**, 3327 (1952).
59. R. L. Elliott, L. W. Breed, *Inorg. Chem.*, **4**, 1455 (1965).
60. J. R. Hahn, C. W. Lentz, Франц. пат. 1400265 (1963); Ам. пат. 3308148 (1963); *Bull. off progr. ind.*, **6**, 21, 6768 (1965).
61. C. W. Lentz, Франц. пат. 1400263 (1963); Ам. пат. 3308145 (1963); *Bull. off progr. ind.*, **6**, 21, 6767 (1965).
62. D. Bailey, T. M. O'Соппог, Англ. пат. 858128 (1956); Ам. пат. 2910496 (1959); Пат. ФРГ 1039516 (1959); С. А., **54**, 7561 (1960).
63. Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **27**, 1593 (1957).
64. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, Авт. свид. СССР 176893 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 20, 20.
65. S. N. Borisov, N. G. Sviridova, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 27 (1968).
66. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **38**, 2794 (1968).
67. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, Авт. свид. СССР 210366 (1966); Бюлл. изобр., **1968**, № 6, 71.
68. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, Авт. свид. СССР, 233913 (1967); Бюлл. изобр., **1969**, № 3, 80.
69. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, Ю. А. Южелевский, С. Н. Борисов, *ЖОХ*, **39**, 564 (1969).
70. М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова, *Арм. хим. ж.*, **22**, 82 (1969).
71. L. B. Vipper, Ам. пат. 3032532 (1952); Англ. пат. 899939 (1959); Пат. ФРГ 1257432 (1959); С. А., **57**, 11236 (1959).
72. А. Л. Клебанский, Н. Л. Коннова, В. С. Чугунов, Авт. свид. 191801 (1965); Бюлл. изобр., **1967**, № 4, 105.
73. М. Г. Воронков, Докт. диссерт., Ин-т нефтехим. синтеза, М., 1961.
74. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Павлов, *ДАН*, **102**, 85 (1955).
75. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, *ЖОХ*, **40**, 90 (1970).
76. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, И. Б. Клименко, Н. Г. Щелкунов, В. Н. Чурмаева, *ЖОХ*, **39**, 2502 (1969).
77. G. H. Omietanski, W. M. Reid, Ам. пат. 3346610 (1963); Бельг. пат. 651371 (1965); Гол. пат. 6409022 (1965); Франц. пат. 1411204; Герм. пат. 1218446; С. А., **63**, 11615 (1965).
78. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, Авт. свид. СССР 220502 (1966); Бюлл. изобр., **1968**, № 20, 69.
79. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, *ЖОХ*, **39**, 559 (1969).
80. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1767.
81. Л. М. Волкова, К. А. Андрианов, М. С. Обушева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1986.
82. К. А. Андрианов, М. И. Климова, Л. И. Хананашвили, М. А. Сипягина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 651.
83. S. Nitzsche, M. Wick, E. Wahlfarth, Пат. ФРГ 1167020 (1962); С. А., **61**, 9643 (1964).
84. Th. Goldschmidt, Фр. пат. 1423531 (1964); Англ. пат. 1033259 (1964); С. А., **65**, 13846 (1966).
85. L. B. Vipper, Англ. пат. 899938 (1959).
86. M. M. Sprung, F. O. Guenther, *J. Org. Chem.*, **26**, 552 (1961).
87. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, С. А. Голубцов, Авт. свид. СССР 202952 (1966); Бюлл. изобр., **1967**, № 20, 38.
88. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, С. А. Голубцов, *ЖОХ*, **40**, 706 (1970).
89. P. L. Brown, J. F. Hyde, Ам. пат. 3146251 (1961); Англ. пат. 959144; Франц. пат. 1327545 (1963); С. А., **60**, 553 (1964).
90. М. Г. Воронков, З. И. Шабарова, *ЖОХ*, **29**, 1528 (1959).
91. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. В. Комаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1962**, 724.
92. М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **29**, 907 (1959).
93. К. А. Андрианов, *Там же*, **16**, 633 (1946).
94. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, *Там же*, **30**, 2393 (1960).
95. P. K. Dutt, *Ski Cultura (Calcutta)*, **22**, 109 (1956); С. А., **53**, 6995 (1959).
96. M. J. Hunter, Ам. пат. 2645624 (1953); С. А., **47**, 10274 (1953).
97. R. O. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 138 (1946).
98. L. Lasocki, *Roczn. Chem.*, **31**, 305, 837 (1957); С. А., **51**, 16282 (1957); **52**, 1005 (1958).
99. H. J. Fletcher, M. J. Hunter, Англ. пат. 618459 (1949); С. А., **43**, 6221 (1949).

100. M. J. Hunter, H. J. Fletcher, C. C. Currie, Ам. пат. 2415389 (1947); С. А., 41, 3116 (1947).
101. H. J. Fletcher, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 71, 2918 (1949).
102. К. А. Андрианов, Сунь-Шу-Мэн, Высокомол. соед., 2, 552 (1960).
103. R. Okawara, T. Ando, K. Ayama, Technol. Repts Osaka Univ., 8, 171 (1958); С. А., 53, 12160 (1959).
104. R. Okawara, Technol. Repts Osaka Univ., 7, 447 (1957); С. А., 131, 4855 (1960).
105. М. Момопои, N. Suzuki, O. Yamaguchi, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1600 (1957); С. А., 54, 1376 (1960).
106. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1041.
107. T. Tanaka, R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 364 (1955).
108. R. Okawara, Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 690 (1958); С. А., 55, 11287 (1961).
109. R. Okawara, S. Imaeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 194 (1958), С. А., 52, 15422 (1958).
110. General Electric Co., Англ. пат. 993881 (1961); Brit. Pat. Abstr., 5, 26 (1965).
111. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, ЖОХ, 30, 2777 (1960).
112. И. А. Шихине, Г. Ф. Аскеров, Ш. В. Гарасва, ЖОХ, 38, 639 (1968).
113. G. H. Wagner, C. E. Erickson, Ам. пат. 2731485 (1956); С. А., 50, 8247 (1956).
114. С. И. Садых-заде, А. Д. Петров, ЖОХ, 29, 3194 (1959).
115. С. И. Садых-заде, А. Д. Петров, Химия и практик. применение кремнеорг. соед., Л., 1, 212 (1958).
116. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, В. Н. Таланов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2045.
117. C. R. Krüger, E. G. Rochow, Angew. Chem., 74, 491 (1962).
118. C. R. Krüger, E. G. Rochow, Inorg. Chem., 2, 1295 (1963).
119. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Т. В. Минакова, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 661.
120. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Ли И-Мин, Там же, 1963, 1847.
121. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Е. С. Соболев, Изв. АН СССР, неорг. матер., 1965, 1849.
122. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Гелен Юдит, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2546.
123. T. A. Robinson, Пат. ФРГ 1252682 (1964); Англ. пат. 1061225 (1965); Гол. пат. 6510605 (1964); С. А., 65, 10622 (1966).
124. М. Г. Воронков, Л. А. Жагата, ЖОХ, 38, 2327 (1968); Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 507.
125. Л. А. Жагата, Канд. диссерт. Отд. хим. и биол. наук АН ЛатвССР, Рига, 1969.
126. С. Б. Долгоплоск, Г. В. Курлова, Е. Г. Каган, В. П. Милешкевич, А. Л. Клебаиский, С. Н. Борисов, Л. Д. Аханова, Е. Ш. Папер, Авт. свид. СССР 236472 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 7, 20.
127. R. M. Pike, Ам. пат. 3046294 (1959); Англ. пат. 969213 (1959); С. А., 57, 15153 (1962).
128. L. H. Sommert, E. L. Warrick, Англ. пат. 671579 (1952); Ам. пат. 2607792 (1952); С. А., 47, 3869, 9346 (1953).
129. P. L. Brown, J. F. Hyde, Ам. пат. 3146251 (1961); Франц. пат. 1327545 (1963); С. А., 60, 553 (1964).
130. G. M. Omietanski, Франц. пат. 1399256 (1963); Ам. пат. 3309390 (1963); Пат. ФРГ 1219934 (1963); С. А., 63, 16383 (1965).
131. G. M. Omietanski, Пат. ФРГ 1219934 (1963); Auszüge aus den Pat., 12, № 26, 12 (1966).
132. M. Schatz, Чехосл. пат. 116688 (1964); С. А., 65, 17179 (1966).
133. R. J. Boot, A. Torkelson, Ам. пат. 3132167 (1960); С. А., 61, 3233 (1964).
134. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Am. Chem. Soc., 74, 5225 (1952).
135. G. R. Lucas, R. W. Martin, Ам. пат. 2600307 (1950); Франц. пат. 1041648 (1950); С. А., 126, 215 (1955).
136. S. Fukukawa, S. Kohoma, Science Ind. (Japan), 28, 261 (1954), С. А., 50, 791 (1956).
137. E. D. Brown, Бельг. пат. 658944 (1964); С. А., 64, 11249 (1966).
138. G. I. Harris, J. Chem. Soc., 1963, 5978.
139. F. S. Kipping, Там же, 101, 2125 (1912).
140. P. I. Prescott, T. G. Selin, Франц. пат. 1374620 (1962); С. А., 62, 7797 (1965).
141. R. N. Lewes, J. Am. Chem. Soc., 70, III 15 (1948).
142. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, Х. И. Кондратьев, В. М. Рогов, ЖОХ, 26, 3344 (1956).
143. H. A. Vaughn, Ам. пат. 3328323 (1963); Англ. пат. 1039445 (1966); С. А., 65, 20336 (1966).

144. G. Schott, H. Berg, Ztschr. anorg. allgem. chem., **297**, 44 (1958).
145. R. Robinson, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2156 (1912).
146. R. Robinson, F. S. Kipping, Там же, **101**, 2142 (1912).
147. К. А. Андрианов, Б. А. Измайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1070.
148. K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. F. Scott, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4584 (1952).
149. K. C. Frisch, P. A. Goodwin, Ам. пат. 2678938 (1952); Off. Gaz., **682**, 725 (1954).
150. K. C. Frisch, R. B. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
151. K. C. Frisch, R. B. Young, Ам. пат. 2671101 (1954); С. А., **49**, 2499 (1955).
152. M. Momono i, N. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 581 (1957); С. А., **53**, 5169 (1959).
153. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1076.
154. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Л., 2, 100 (1958).
155. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, J. Pract. Chem., **9**, 75 (1959).
156. Shang-An Lin, Chung Shan Ta, Hsueh Hsueh Pao, Tzu Ko Hsueh, **1959**, № 3, 9; С. А., **56**, 10178 (1962).
157. S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2712 (1953).
158. А. Л. Клебанский, Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, А. В. Харламова, Е. П. Сергеева, Авт. свид. СССР 221293 (1967); Бюл. изобр., **1969**, № 6, 184.
159. L. S. Moody, Ам. пат. 2567742 (1951); С. А., **47**, 145 (1953).
160. J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2166 (1953).
161. F. S. Kipping, R. Robinson, J. Chem. Soc., **105**, 484 (1914).
162. З. Н. Нудельман, К. А. Андрианов, Г. Б. Кудрявцева, Высокомол. соед., **4**, 440 (1962).
163. Shang-An Lin, J. Lin, K'o Hsueh T'ung Pao, **1957**, 625; С. А., **53**, 10016 (1959).
164. N. E. Daughenbaugh, Ам. пат. 3179678 (1962); Бельг. пат. 630247 (1962); С. А., **61**, 687 (1964).
165. G. H. Barnes, N. E. Daughenbaugh, J. Org. Chem., **31**, 885 (1966).
166. A. S. Hay, Ам. пат. 3099640 (1961); Англ. пат. 984151 (1961); С. А., **60**, 552 (1964).
167. Н. Н. Соколов, ЖОХ, **29**, 259 (1959).
168. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, В. К. Пыжов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2242.
169. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Там же, **1962**, 1392.
170. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, И. К. Кузнецова, Э. Н. Герхардт, ДАН, **140**, 365 (1961).
171. M. M. George, W. Holbrook, R. L. Brown, Ам. пат. 2915544 (1958); Англ. пат. 859285 (1958); Фр. пат. 1207279 (1958); С. А., **54**, 7561 (1960).
172. S. Chrzcizowicz, Z. Lasocki, Roczn. Chem., **35**, 127 (1961).
173. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридов, С. Н. Борисов, ЖОХ, **39**, 1999, (1969).
174. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридов, С. Н. Борисов, Авт. свид. СССР 263595 (1968); Бюл. изобр., **1970**, № 8, 21.
175. А. И. Петрашко, ДАН, **180**, 1116 (1968).
176. К. А. Андрианов, В. В. Северный, ЖОХ, **32**, 1633 (1961).
177. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомол. соед., **1**, 1516 (1959).
178. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН, **114**, 1005 (1957).
179. М. В. Соболевский, Л. А. Чистякова, Д. В. Назарова, В. В. Кириллина, Пласт. массы, **1962**, № 10, 17.
180. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, З. М. Фролова, Изв. АН СССР, неорг. матер., **1**, 1441 (1965).
181. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Там же, **4**, 2016 (1968).
182. J. F. Hyde, Ам. пат. 2567110 (1951); С. А., **45**, 10676 (1951).
183. А. Л. Суворов, С. С. Спасский, Труды Ин-та химии Уральского филиала АН СССР, **1966**, вып. 13, 25.
184. М. В. Соболевский, Л. А. Чистякова, Д. В. Назарова, В. В. Кириллина, Авт. свид. СССР 141156 (1961); Бюлл. изобр., **1961**, № 1, 18.
185. C. Schneider, G. Berg, Makrom. Chem., **54**, 171 (1962).
186. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, В. П. Давыдова, ДАН, **158**, 648 (1964).
187. К. А. Андрианов, Усп. химии, **26**, 895 (1957).

Ин-т органического синтеза

АН ЛатвССР, Рига

Всесоюзный научно-исследовательский

институт синтетического каучука

им. С. В. Лебедева, Ленинград