

УДК 547.245

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ РЕАКЦИИ ГАЛОИДИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

Г. В. Моцарев, К. А. Андрианов и В. И. Зеткин

Обзор посвящен главным образом рассмотрению реакций прямого галоидирования органических соединений кремния с помощью галоидов и галоидсодержащих соединений как одного из наиболее важных методов синтеза кремнийгалоидорганических соединений, содержащих атомы галоида в органических радикалах. По синтетическим возможностям, простоте экспериментального исполнения, а в отдельных случаях и выходам целевых продуктов, метод прямого хлорирования и бромирования органических соединений кремния не имеет себе равных. Получение галоидных производных алкил(арил)галоидсиланов различными методами частично излагалось ранее в ряде монографий и обзоров¹⁻⁸, однако реакция прямого галоидирования органических галоидсиланов еще не нашла достаточно полного освещения в обзорной литературе. В настоящей статье делается попытка восполнить этот пробел. В статье подробно обсуждаются условия протекания и механизмы реакций радикального галоидирования (в основном на примере реакции хлорирования) под действием различных инициаторов (УФ-свет, перекиси, азосоединения, γ -излучение), а также реакций электрофильного замещения и расщепления Si—C-связи в ряду арил- и алкиларилхлорсиланов. Кроме заместительного галоидирования, связанного с замещением на галоид атомов водорода в органических радикалах, рассмотрено также присоединение галоида по двойным связям, содержащимся в этих радикалах.

Библиография — 340 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	980
II. Некоторые специфические особенности атома кремния, влияющие на реакционную способность его органических соединений	981
III. Устойчивость связи Si—C в условиях реакции галоидирования	982
IV. Радикальное галоидирование (хлорирование, бромирование) кремнийсодержащих алифатических соединений	984
V. Электрофильное галоидирование (хлорирование, бромирование) кремнийсодержащих ароматических и жирноароматических соединений	993
VI. Радикальное галоидирование (хлорирование, бромирование) кремнийсодержащих жирноароматических и ароматических соединений	999
VII. Об особенностях хлорирования фенилтрихлорсилана в присутствии иода и под действием γ -излучения	1004
VIII. Получение кремнийфтор(иод)органических соединений, содержащих атомы фтора(иода) в органических радикалах	1006

I. ВВЕДЕНИЕ

Типичные полисилоксановые материалы, несмотря на их ценные технические свойства, в настоящее время уже не могут полностью удовлетворить возросшие требования современной техники, особенно в части термической и термоокислительной стабильности, стойкости к маслам и топливам, смазывающей и адгезионной способности и т. д.

Одним из перспективных методов направленной модификации свойств полиорганосилоксанов является введение функциональных групп в органические радикалы, обрамляющие силоксановые цепи. Наличие полярного заместителя в углеводородном радикале, связанном с атомом крем-

ния, приводит к повышению полярности полимерной молекулы и как следствие этого к увеличению адгезии, механической прочности и других практически важных свойств.

Для получения подобного рода модифицированных кремнийорганических полимеров требуются соответствующие мономеры с карбофункциональными группами и в первую очередь галоидопроизводные (особенно хлорпроизводные) различных алкил- и арилхлорсиланов. Последние являются удобными исходными соединениями для получения других карбофункциональных соединений кремния — аминов, нитрилов, спиртов, кислот, меркаптанов, роданидов и т. п. Этим, по-видимому, объясняется быстрое развитие исследований в области галоидирования различных кремнийорганических соединений.

Прежде чем перейти к рассмотрению реакций галоидирования органических соединений кремния необходимо остановиться на некоторых специфических особенностях кремния, отличающих его от углерода, в связи с тем средним положением, которое занимает кремний между типичным металлоидом углеродом и металлами IV группы (Ge, Sn, Pb) периодической системы элементов Менделеева. Это важно для того, чтобы правильно понять какое влияние оказывают эти особенности на реакционную способность связей Si—C и Si—Hal (по сравнению со связями C—C и C—Hal), что необходимо учитывать при проведении реакций галоидирования кремнийорганических соединений.

II. НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АТОМА КРЕМНИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Занимая в периодической системе элементов Менделеева промежуточное положение между углеродом и германием, кремний по большинству свойств стоит ближе к последнему^{4, 6} (см. таблицу).

Легко отдавая свои валентные электроны, атом Si более доступен для атаки различными реагентами, чем атом C в структуроподобных соединениях. Сравнительно высокая энергия связи Si—Cl в хлорсиланах объясняется значительно меньшей электроотрицательностью Si по сравнению с C, что в сочетании с большой поляризумостью электронной оболочки атома Si обеспечивает высокую реакционную способность связи Si—Cl. Более низкая энергия связи Si—C по сравнению с энергией связи C—C способствует большей лабильности связи Si—C, особенно в реакциях электрофильного замещения⁴. Кремний может образовывать

Физические свойства элементов C, Si, Ge и их связей с углеродом и хлором

Элемент	Заряд ядра	Строение электронной оболочки	Ковалентный радиус	Электроотрицательность по Полингу ⁹	Координатное число	Энергия связи, ккал/моль		Степень «ночности» связи с с хлором, %
						с углеродом	с хлором	
Углерод	6	$1S^2 2S^2$ $2p^2$	0,77	2,5	4	84,9	77,9	6
Кремний	14	$1S^2 2S^2$ $2p^6$ $3S^2 3p^2$	1,17	1,8	6	75,0	90,3	30
Германий	32	$1S^2 2S^2$ $2p^6 3S^2$ $3p^6 3d^{10}$ $4S^2 4p^2$	1,22	1,7	6			

дополнительные связи за счет заполнения вакантных $3d$ -орбит. В большинстве своих соединений кремний электроненасыщен^{10, 11} ввиду того, что его координационная емкость полностью в этих соединениях не использована.

Указанные выше специфические особенности строения атома Si и его связей с C и галоидами накладывают определенный отпечаток на реакционную способность кремнийорганических соединений в реакциях их с галоидом.

III. УСТОЙЧИВОСТЬ СВЯЗИ Si—C В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ГАЛОИДИРОВАНИЯ

В реакции галоидирования органогалоидосиланов, протекающей при различных температурах, участниками взаимодействия кроме галоидируемого соединения, элементарного галоида и катализатора (обычно хлорида металла) является также выделяющийся галоидоводород. Каждый из этих факторов (галоид, галоидоводород, катализатор, температура) в отдельности или в сочетании друг с другом могут в тех или иных условиях привести к расщеплению связи Si—C. Поэтому до рассмотрения реакции галоидирования кремнийорганических соединений целесообразно обсудить вопрос об устойчивости связи Si—C к действию указанных выше реагентов.

Благодаря большей полярности связи Si—C и экранирующему эффекту атома кремния связь Si—C оказывается термически более стабильной, чем связь C—C.

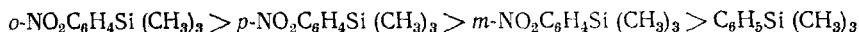
При действии галоидов на алифатические соединения кремния протекает радикальное замещение водородных атомов алкильной группы на галоид. Скорость расщепления связи Si—C бромом или иодом зависит от строения исходного силана¹² и резко увеличивается при наличии катализаторов типа аprotонных кислот. Так, при кипячении тетраэтилсилана с иодом в присутствии AlI_3 происходит отщепление двух этильных групп с образованием диэтилдиодосилана¹³. При действии $AlCl_3$ на тетраэтилсилан в хлороформе уже в обычных условиях наблюдается отщепление всех четырех этильных радикалов. Хлорное железо, а также $BiCl_3$ и Hg_2Cl_2 вызывают отщепление алифатических радикалов от атома Si в значительно более жестких условиях¹⁴. Тетраалкилсиланы расщепляются в присутствии $AlCl_3$ ¹⁵.

Введение в алкильную группу кремнийорганического соединения атомов галоида облегчает ее отщепление от атома Si, причем устойчивость связи Si—C зависит от положения галоида по отношению к атому кремния^{6, 8}. α -Галоидалкилсиланы сравнительно стабильны, за исключением хлорметилтриалкилсиланов. Введение атома галоида в алифатический радикал в β -положение к кремнию приводит к резкому уменьшению стабильности связи Si—C. Атом галоида в γ -положении ослабляет связь Si—C в меньшей степени, чем галоид в β -положении.

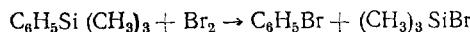
Моно- и дихлорметильные производные силанов устойчивы к действию кислот¹⁶, но количественно отщепляют α -хлорированные алкильные группы под действием щелочных агентов. Как и следовало ожидать, полярность, а тем самым и чувствительность связи Si—C к действию нуклеофильных реагентов падает в ряду $CCl_3 > CHCl_2 > CH_2Cl$ ¹⁷⁻¹⁹. С увеличением длины алифатической цепи, содержащей галоид в α -положении к атому Si, устойчивость связи Si—C повышается²⁰, однако при наличии галоида в β -положении эти соединения под действием кислот и щелочей также легко претерпевают так называемый β -распад с образованием олефина²¹⁻²⁵. С увеличением числа алкильных радикалов у атома Si склон-

нность молекулы к β -распаду сильно возрастает и полностью замещенные производные, например $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Cl$, распадаются даже при перегонке (80°). Аналогично β -распаду, но менее активно, протекает процесс γ -распада с образованием циклопропана (или пропилена) и его производных.

Галоиды и галоидоводороды способны вызывать отщепление арильных радикалов от атома Si с образованием связи Si—Hal. Так, при действии Br на тетрафенилсилан происходит отщепление фенильных групп^{26–28}. С накоплением алкильных радикалов у атома Si легкость отщепления ароматического ядра под действием Br и I увеличивается^{29, 30}. В более жестких условиях (270 – 300°) сухой хлор также способен отщеплять фенильные радикалы^{21, 32}. Большое влияние на устойчивость связи Si—C_{Ar} оказывает природа других атомов и групп, связанных с кремнием. Электроотрицательные заместители затрудняют расщепление связи Si—C_{Ar}, что особенно ярко проявляется на примере фенилтрихлорсилана, который способен нормально хлорироваться по электрофильному механизму³². При действии Br на ароматические соединения Si в среде растворителей³³ устойчивость этих соединений в зависимости от природы заместителей уменьшается в ряду:



Изучение продуктов этой реакции показывает, что здесь протекает обычное электрофильное замещение trimетилсилильной группы бромом по схеме³⁴:



Аналогично галоидам на связь Si—C_{Ar} действуют галоидоводороды. При сравнении устойчивости ароматических силанов к действию кислых агентов^{16–18, 35–79} удалось количественно с помощью констант Гамметта (δ) оценить влияние заместителей в ядре на устойчивость связи Si—C_{Ar}. Оказалось, что прочность связи Si—C_{Ar} возрастает с увеличением δ . Заместители в ядре, имеющие $\delta > +0,4$ (*m*-CN, *p*-CN, *m*-NO₂, *p*-COOH, *p*-CH₃CO), настолько укрепляют связь Si—C_{Ar}, что она не расщепляется под действием электрофильных реагентов³⁷.

К наиболее сильным электрофильным реагентам относятся AlCl₃, FeCl₃ и другие хлориды металлов, используемые обычно в качестве катализаторов при галоидировании ароматических соединений Si. Хлористый алюминий активно расщепляет связь Si—C_{Ar} в дифенилдихлорсилане⁵³, тетрафенилсилане⁵⁴, триэтилфенилсилане⁵⁵, фенилтрихлорсилане^{56–58}, а также в ряде других фенил- и галоидфенилсиланах^{54, 56, 57, 59}. Действие AlCl₃ проявляется особенно ярко в среде некоторых растворителей, например, в среде хлороформа AlCl₃ расщепляет не только связи Si—C_{Ar}, но и связи Si—Si, Si—O—Si и Si—CH₂C₆H₅⁵³. В начале^{53–58} полагали, что взаимодействие ароматических силанов с AlCl₃ протекает через промежуточно образующийся фенилалюминийдихлорид. Более поздние исследования^{60, 61} показали, что истинным расщепляющим агентом в этом случае является кислота HAlCl₄, возникающая из AlCl₃ и HCl, образование которого имеет место при гидролизе хлорсилана и AlCl₃ влагой воздуха. В отсутствие влаги (или HCl) расщепление фенилхлорсиланов с помощью AlCl₃ не происходит. В то же время расщепление Si—C_{Ar}-связи в присутствии AlCl₃ заметно ускоряется при пропускании через реакционную массу HCl⁶². Хлориды других металлов, например железа, сурьмы, оказывают на связь Si—C_{Ar} более умеренное действие^{58, 63–65}. Сильным электрофильным агентом, разрушающим связь

Si—C в алифатических и ароматических силанах, является пятихлористый фосфор^{27, 46}.

В отличие от алкилхлорсиланов, введение атома галоида в фенильный радикал лишь незначительно увеличивает полярность связи Si—C_{Ar}. В этом случае связь Si—C_{Ar} стабилизируется, что подтверждается устойчивостью хлорфенилтрихлорсилана и хлорфенил(этил)дихлорсилана в условиях щелочного гидролиза⁸⁰. Увеличение числа атомов хлора в фенильном радикале практически не оказывает влияния на связь Si—C_{Ar}.

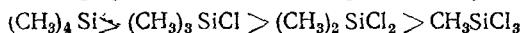
IV. РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ (ХЛОРИРОВАНИЕ, БРОМИРОВАНИЕ) КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Получение хлоралкильных соединений кремния

Хлорирование алкилхлорсиланов в жидкой и паровой фазах протекает по радикально-цепному механизму. В качестве хлорирующих агентов обычно используют хлор и хлористый сульфурил. Хлорирование инициируется УФ-светом, ионизирующими излучениями, перекисями и другими химическими инициаторами.

a. Хлорирование хлором

Начало систематического исследования хлорирования кремнийорганических соединений алифатического ряда относится к 1945 г., когда впервые было осуществлено жидкофазное фотохимическое хлорирование ряда метилхлорсиланов¹⁶, после чего изучение этой реакции приобрело широкие масштабы^{17, 18, 67-76}. Проведенные исследования позволили установить ряд закономерностей хлорирования этих соединений. Оказалось, что скорость хлорирования метилхлорсиланов убывает в ряду



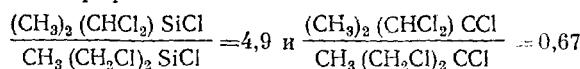
При замене одного атома хлора в (CH₃)₂SiCl₂ на метильную группу скорость хлорирования увеличивается в девять раз⁶⁷, что объясняется, по-видимому, различием индукционных эффектов атомов хлора и метильных групп. При хлорировании метилхлорсиланов проявляется тенденция к последовательному замещению на хлор атомов водорода в одной и той же метильной группе, указывающая на большую скорость хлорирования хлорметильной группы по сравнению с незамещенной метильной группой. Вследствие этого при жидкофазном фотохимическом хлорировании метилтрихлорсилана удается получить только CCl₃SiCl₃^{17, 68, 69, 77}. С увеличением числа метильных радикалов у Si увеличивается возможность для вступления второго атома Cl в соседнюю метильную группу. Так, при хлорировании (CH₃)₂SiCl₂ последовательно замещаются на Cl лишь атомы H одной CH₃-группы, в случае (CH₃)₃SiCl образуется заметное количество CH₃(CH₂Cl)₂SiCl, а при хлорировании (CH₃)₃SiCH₂Cl^{97, 78} основным продуктом реакции является дихлорид (CH₃)₂Si(CH₂Cl)₂. Таким образом, хлорсилильные группы обладают явно выраженным ориентирующим эффектом^{67, 73}.

Интересно сравнить поведение в реакции хлорирования метилхлорсиланов и их углеродных аналогов⁶⁷. Неопентан и тетраметилсилен легко реагируют с хлором при УФ-облучении¹¹ с образованием одинаковых продуктов, что видно из соотношений продуктов реакции:

$$\frac{(\text{CH}_3)_3\text{SiCHCl}_2}{(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2} = 0,66 \text{ и } \frac{(\text{CH}_3)_3\text{CCHCl}_2}{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2} = 0,67$$

Подобная аналогия отсутствует при хлорировании (CH₃)₃SiCl и (CH₃)₃CCl. В эквимолярной смеси этих соединений первое хлорируется с

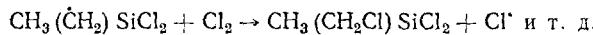
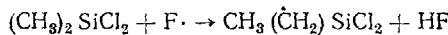
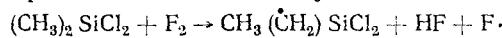
меньшей скоростью и с предпочтительным замещением на Cl атомов H в одной и той же метильной группе, что видно из соотношения полученных продуктов хлорирования:



Эти результаты показывают, что различия в направленности хлорирования определяются в первую очередь природой центрального атома.

Резкое различие в скоростях хлорирования метильной и хлорметильной групп, связанных с атомом Si, затрудняет получениеmonoхлорпроизводных метилхлорсиланов, особенно $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$. Для получения этих соединений с заметным выходом хлорирование метилхлорсиланов осуществляют обычно при очень небольшой конверсии исходного силана⁷⁹. Высокого выхода monoхлорпроизводных можно достичь при непрерывном удалении продуктов хлорирования из реакционной зоны^{73, 81-89}. Этот принцип был использован в процессе жидкофазного фотохлорирования метилхлорсиланов^{90, 91} и при получении поли(монохлорметил)силанов⁹².

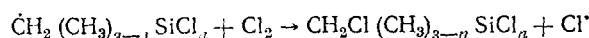
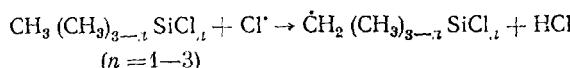
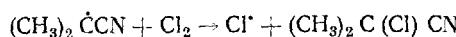
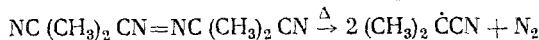
Известно об использовании в качестве инициатора реакции хлорирования метилхлорсиланов элементарного фтора^{93, 94}. Полагают, что реакция в этом случае протекает по механизму:



За последнее время в практике хлорирования органических соединений широкое распространение в качестве инициатора получил азо-бисизобутиронитрил, легко генерирующий свободные радикалы при нагревании выше 60°. Хлорирование органических соединений в присутствии названного инициатора (0,05—0,1%) с успехом протекает при температурах 70—90° в отсутствие освещения. В этих условиях инициатор разлагается с образованием радикалов $\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot$, легко реагирующих с хлором. Важно отметить, что применяемый инициатор является соединением, широко используемым в настоящее время в промышленности для проведения процессов, протекающих по радикально-цепному механизму. С его помощью удалось ликвидировать недостатки, присущие фотохимическому методу хлорирования (трудность создания мощных реакторов, огне- и взрывоопасность процесса и др.).

Инициированное хлорирование кремнийорганических соединений элементарным хлором в присутствии азо-бис-изобутиронитрила впервые было предложено в 1956 г.⁹⁵ и в настоящее время нашло практическое применение для получения monoхлорпроизводных метилхлорсиланов. Хлорирование метилхлорсиланов проводят в этом случае в жидкой фазе при 55—70° и начальном содержании инициатора в исходном силане не более 0,1%. В дальнейшем инициатор добавляют в реакционную смесь периодически или непрерывно вводят в нее в виде раствора в исходном силане.

Хлорирование метилхлорсиланов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила протекает по обычной схеме цепной реакции:



В зависимости от молярного соотношения реагентов — силана и хлора — можно таким путем получить всю возможную гамму хлорпроизводных CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, содержащих атомы Cl в метильных группах⁹⁶⁻¹⁰⁰. Основные закономерности замещения атомов водорода на хлор в метилхлорсиланах при хлорировании последних в присутствии азо-бис-изобутиронитрила оказались такими же, как и при

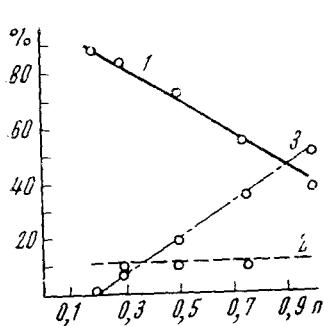


Рис. 1

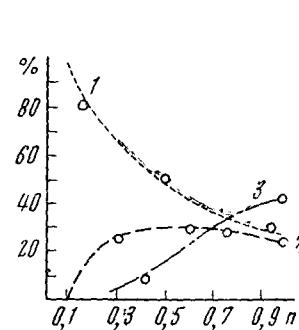


Рис. 2

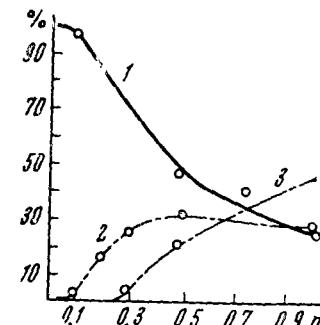


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость состава продуктов хлорирования метилтрихлорсилана от молярного соотношения силана и хлора: n — количество молей хлора на моль метилтрихлорсилана; 1 — метилтрихлорсилан, 2 — хлорметилтрихлорсилан, 3 — дихлорметилтрихлорсилан

Рис. 2. Зависимость состава продуктов хлорирования диметилдихлорсилана от молярного соотношения силана и хлора: n — количество молей хлора на моль диметилдихлорсилана; 1 — диметилдихлорсилан, 2 — хлорметил(метил)дихлорсилан, 3 — дихлорид

Рис. 3. Зависимость состава продуктов хлорирования триметилхлорсилана от молярного соотношения реагентов: n — количество молей хлора на моль триметилхлорсилана; 1 — триметилхлорсилан, 2 — хлорметил(диметил)хлорсилан, 3 — дихлорид

фотохимическом хлорировании. Зависимости состава продуктов хлорирования метилхлорсиланов от молярного соотношения реагентов — силана и хлора — графически представлены на рис. 1, 2, 3. Приводимые данные подробно иллюстрируют влияние хлорсilyльной группы на направленность хлорирования метилхлорсиланов и позволяют выбрать оптимальные условия для получения их монохлорпроизводных. Интересно отметить, что в определенном диапазоне молярных отношений силан : хлор (1 : 0,2—1 : 1) содержание монохлорпроизводного в реакционной смеси остается практически постоянным (для $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$ 9—10%, для $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ и $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ 26—30%).

Детальное исследование хлорирования CH_3SiCl_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ показало, что состав продуктов реакции зависит не только от молярного соотношения реагентов, но и от природы инициатора¹⁰¹ (рис. 4 и 5). При инициировании хлорирования метилхлорсиланов азо-бис-изобутиронитрилом содержание монохлорпроизводного в реакционной смеси оказывается в 1,4—1,7 раза выше, чем при фотохимическом хлорировании. Интересно отметить, что если при фотохимическом хлорировании образование полихлорпроизводных метилтрихлорсилана наблюдается при молярном отношении $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 : \text{Cl}_2 = 1 : 0,05$, то при использовании в качестве инициатора азо-бис-изобутиронитрила образование полихлоридов имеет место при молярном отношении реагентов 1 : 0,15—0,2. Состав полихлорпроизводных в этих случаях также различен. Если при фотохимическом хлорировании образование $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$ (1—2%) имеет место при молярном отношении $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 : \text{Cl}_2 = 1 : 0,15$, то при применении азо-бис-изобутиронитрила трихлорид появляется в реакционной смеси лишь при

молярном отношении реагентов 1 : 0,25 и то в количестве в 6 раз меньшем (0,2%), чем при фотохимическом хлорировании. Даже при одинаковой степени конверсии исходного силана, количество полихлорпроизводных, образующихся на 1 вес. часть монохлорида, при инициировании реакции азо-бис-изобутиронитрилом оказывается в 1,5—2,5 раза меньше, чем при

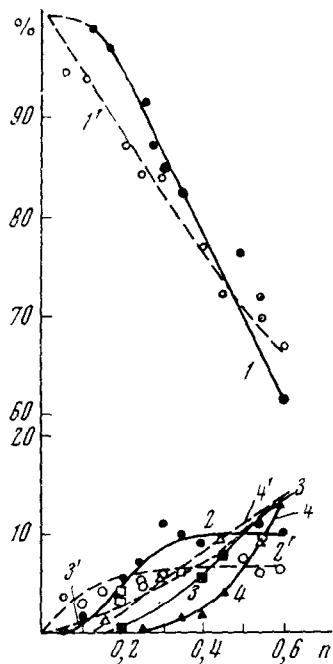


Рис. 4

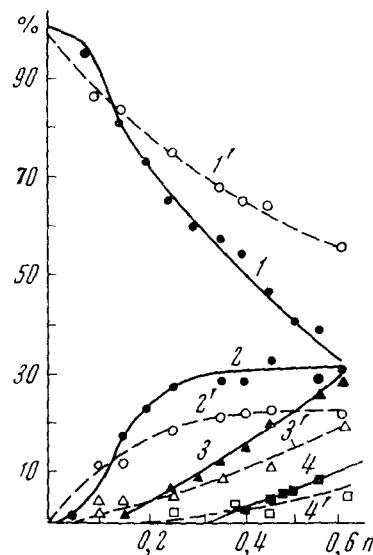


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость состава продуктов хлорирования метилтрихлорсилана от молярного соотношения реагентов (силан: хлор) при хлорировании в темноте в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (сплошные линии) и при УФ-освещении (пунктирные линии): n — количество молей хлора на моль метилтрихлорсилана; 1, 1' — метилтрихлорсилан, 2, 2' — хлорметилтрихлорсилан, 3, 3' — дихлорметилтрихлорсилан, 4, 4' — трихлорметилтрихлорсилан

Рис. 5. Зависимость состава продуктов хлорирования диметилдихлорсилана от молярного соотношения реагентов (силана и хлора) при хлорировании в темноте в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (сплошные линии) и при УФ-освещении (пунктирные линии) n — количество молей на моль диметилдихлорсилана; 1, 1' — диметилдихлорсилан, 2, 2' — хлорметил(метил)дихлорсилан, 3, 3' — дихлорид, 4, 4' — трихлорид

фотохимическом хлорировании (рис. 6, 7). Таким образом, фотохимическое хлорирование метилхлорсиланов элементарным хлором является процессом менее селективным, чем хлорирование, инициированное азо-бис-изобутиронитрилом.

Описано непрерывное хлорирование метилхлорсиланов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила⁹⁸. В этом случае для получения равноценного выхода монохлорпроизводного процесс необходимо осуществлять с меньшей (по сравнению с периодическим способом) конверсией исходного силана (например, для CH_3SiCl_3 3—4% против 10% при периодическом хлорировании). Заметное увеличение конверсии может быть достигнуто при непрерывном хлорировании флегмы исходного силана непосредственно в ректификационной колонне, заполненной насадкой из колец

Рашига¹⁰². Метилхлорсилан, содержащий 2—2,5% инициатора, подается в верхнюю часть колонны, в среднюю часть колонны поступает газ, хлор. Продукты хлорирования из реакционной зоны выводятся в нижнюю часть колонны, где отделяются от непрореагированного метилхлорсилана. Последний возвращается в реакционную зону, где смешивается с подаваемым сюда раствором инициатора. Продукты хлорирования собираются в кубе колонны. Следует отметить, что описанный прием мо-

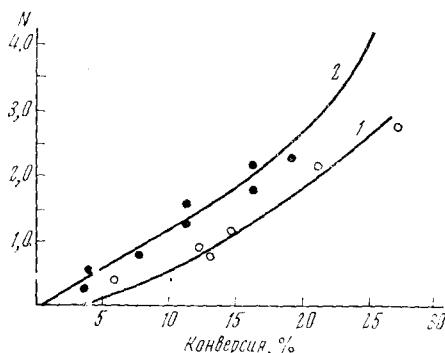


Рис. 6

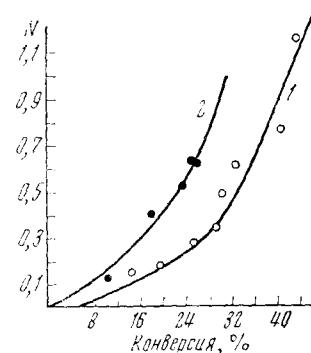


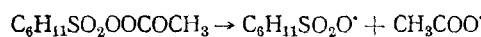
Рис. 7

Рис. 6. Зависимость количества полихлорпроизводных метилтрихлорсилана, образующихся на одну весовую частьmonoхлорпроизводного (N), от конверсии исходного силана при хлорировании в темноте в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (1) и при УФ-освещении (2)

Рис. 7. Зависимость количества полихлорпроизводных, образующихся на одну весовую часть monoхлорпроизводного (N), от конверсии диметилдихлорсилана при хлорировании в темноте в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (1) и при УФ-освещении (2)

жет быть осуществлен только при условии применения химических инициаторов, например азо-бис-изобутиронитрила, но никак не с помощью фотохимического инициирования, так как в этом случае действие света экранировалось бы насадкой. Конверсия CH_3SiCl_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ достигает в этих условиях 70—80% при выходе monoхлорпроизводных 70—75% (на использованный силан).

Из других химических инициаторов заслуживает внимания перекись ацетилциклогексилсульфонила¹⁰³, легко разлагающаяся при 30—70° с образованием свободных радикалов:



На примерах хлорирования CH_3SiCl_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ было показано, что эта перекись по сравнению с азо-бис-изобутиронитрилом является более активным инициатором¹⁰⁴.

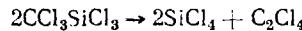
Значительно меньше исследований посвящено получению полихлорзамещенных метилхлорсиланов и метилполисилоксанов.

Известно, что трихлорметилтрихлорсилан легко образуется при фотохимическом хлорировании CH_3SiCl_3 в отсутствие растворителя при повышенной температуре¹⁷ или в среде хлороформа в обычных условиях⁶⁸. Показано⁶⁸, что при фотохимическом хлорировании диметилдихлорсилана хлорирование протекает до замещения лишь 5 атомов водорода, а при хлорировании триметилхлорсилана до замещения 8 атомов водорода. Более поздние исследования^{105, 106} подтвердили, что хлорирование

диметилдихлорсилана в присутствии азо-бис-изобутиронитрила легко проходит до трихлорзамещенного, после чего процесс резко тормозится. Образование пентахлордиметилдихлорсилана протекает с большим трудом и требует длительного действия избытка хлора при 105—110°. Помимо основного процесса в этих условиях наблюдается побочная реакция расщепления продуктов хлорирования по связи Si—C с образованием CCl_4 и $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$, вследствие чего получить таким путем $(\text{CCl}_3)_2\text{SiCl}_2$ не удается. Расщепление резко уменьшается, если хлорирование диметилдихлорсилана проводить в более мягких условиях — в среде растворителя (CCl_4) при 20—25° (УФ-освещение). Этот прием позволил получить бис-(трихлорметил)дихлорсилан с выходом до 60% ^{195, 106}.

Еще труднее протекает глубокое хлорирование триметилхлорсилана ¹⁰⁷. Лишь при длительном действии на последний большого избытка хлора (молярное отношение $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : \text{Cl}_2 = 1 : 19$) при 53—65° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила и небольшого количества CCl_4 удается получить $(\text{CCl}_3)_3\text{SiCl}$ с выходом 50%.

Большинство полихлорпроизводных метилхлорсиланов являются кристаллическими веществами белого цвета, чувствительными к влаге воздуха и нагреву. Поскольку разделение смесей этих хлоридов перегонкой затруднено, их превращают в алкокси-производные, которые могут быть разделены путем обычной ректификации. Так были выделены в индивидуальном виде: $\text{CCl}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CCl}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CCl}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, а также некоторые промежуточные хлорметилэтоксисиланы — $\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CCl}_3) \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{CHCl}_2(\text{CCl}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ^{105, 107}. Трихлорметилхлор(этокси)силаны бурно разлагаются при быстром нагревании. Так, $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$, в отличие от моно- и дихлорметилтрихлорсиланов, легко распадается при 160—175° по схеме ¹⁰⁸.



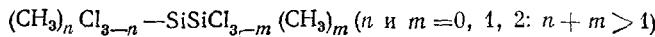
$(\text{CCl}_3)_3\text{SiCl}$ и $(\text{CCl}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ устойчивы к нагреву, однако, если хоть в одной CCl_3 -группе атом хлора заместить на водород, устойчивость такой молекулы резко снижается ¹⁰⁹. Исчерпывающее хлорирование полихлорметилхлорсиланов в кипящем слое контакта (активированного угля) при 300° приводит к образованию CCl_4 и SiCl_4 с высокими выходами ¹¹⁰.

Глубокое хлорирование линейных и циклических метилсилоксанов при освещении УФ-светом ^{16, 109, 111—113} сопровождается расщеплением связей Si—O—Si, в результате чего образуются низкомолекулярные соединения, содержащие наряду с Si—O-связями Si—Cl-связи.

Хлорирование диметилсилоксанового эластомера в виде 5%-ного раствора в CCl_4 при 50° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила протекает медленно до образования полимера среднего состава $[(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)\text{SiO}]_n$ и сопровождается деструкцией молекулы ¹¹⁴. Хлорированный полимер при хранении постепенно разлагается. Анализ его показывает, что в цепи эластомера содержатся все возможные хлорметильные группы — CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 , что свидетельствует о невозможности получения перхлордиметилсилоксанового полимера, макромолекулы которого содержали бы исключительно $(\text{CCl}_3)_2\text{SiO}$ -звенья.

Октаметилциклотетрасилоксан в отличие от диметилсилоксанового эластомера хлорируется в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (60°) без расщепления связей Si—O—Si ¹¹⁵ с образованием сложной смеси хлоридов различной степени замещения. Из продуктов фотохимического хлорирования октаметилциклотетрасилоксана удается выделить хлорме-

тилгептаметилциклотрасилоксан^{70, 116}. Хлорирование $(CH_3)_3\cdot SiOSi(CH_3)_3$ в условиях, обеспечивающих вывод продуктов реакции из реакционной зоны, не сопровождается расщеплением силоксановой связи, благодаря чему выход монохлорпроизводного достаточно высок^{86, 117}. Из метокситрихлорсилана в аналогичных условиях получают $CH_2ClOSiCl_3$; исчерпывающее хлорирование этого соединения приводит к образованию CCl_3OSiCl_3 ^{119, 120}. Продуктами фотохимического хлорирования метилхлордисиланов



при 0—100° являются $(ClCH_2)(CH_3)_{n-1}Si_2Cl_{6-n}$ ¹²¹.

Распад перхлорированных метилхлорсиланов и метилсилоксанов может протекать самопроизвольно со взрывом¹⁰⁹.

При хлорировании высших алкилхлорсиланов наблюдаются свои особенности, обусловленные природой алкильных радикалов.

Этильные соединения кремния легко реагируют с хлором. Тетраэтилсилан хлорируется в обычных условиях в отсутствие инициаторов с образованием моно- и дихлорпроизводных^{122, 123}; реакция заметно ускоряется при добавлении PCl_5 ^{20, 22, 124}. Изучение реакции фотохимического хлорирования этилхлорсиланов^{73, 125—129} позволило установить некоторые закономерности в направлении хлорирования этих соединений. Оказалось, что в тетраэтилсилане на хлор замещается практически только водород у α -углеродного атома. С накоплением в этилхлорсиланах атомов хлора у кремния заметно увеличивается активность водородов у β -углеродного атома; так, образующееся при хлорировании этилтрихлорсилана монохлорпроизводное содержит значительное количество β -хлорида ($CH_3CHClSiCl_3 : CH_2ClCH_2SiCl_3 = 1 : 1,6—1,8$). При хлорировании этилхлорсиланов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила¹³⁰ в основном сохраняются те же особенности влияния сильных групп на скорость и направленность хлорирования, что и при фотохимическом хлорировании. Оба процесса в отношении выходов монохлорпроизводных этилхлорсиланов равнозначны, однако, если учесть простоту аппаратурного оформления первого, то предпочтение следует отдать хлорированию, инициированному азо-бис-изобутиронитрилом.

Глубокое хлорирование $C_2H_5SiCl_3$ и $(C_2H_5)_2SiCl_2$ в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (80°), а также при УФ-освещении^{130—133}, в отличие от аналогичного хлорирования метилхлорсиланов, протекает без расщепления связи $Si—C$ и приводит к образованию перхлорэтильных производных — $C_2Cl_5SiCl_3$ и $(C_2Cl_5)_2SiCl_2$. Из продуктов глубокого хлорирования $C_2H_5SiCl_3$ в названных условиях выделен $C_2HCl_4SiCl_3$. При гидролизе полихлорэтилхлорсиланов водой и водными растворами щелочей наблюдается реакция β -распада, приводящая к образованию тетра- и трихлорэтиленов. Дегидрохлорирование $C_2HCl_4SiCl_3$ под действием высокой температуры, а также хинолина¹³¹ протекает в направлении β -распада; при дегидрохлорировании под действием $AlCl_3$ образуется в основном перхлорвинилтрихлорсилан. Последний образуется также при дехлорировании $C_2Cl_5SiCl_3$ в присутствии медного порошка¹³¹.

Еще в большей степени β -ориентирующий эффект проявляется у этилфторсиланов ($CH_3CHClSiF_3 : CH_2ClCH_2SiF_3 = 1 : 4,4$)¹³⁴, что объясняется значительно большей электроотрицательностью атома F по сравнению с Cl. Интересно отметить, что при хлорировании метилэтилдихлорсилана Cl вступает главным образом в этильный радикал¹³⁵. Сделаны попытки^{126, 136} объяснить закономерности хлорирования этилхлорсиланов электронным строением этих соединений.

Ориентирующий эффект SiCl_3 -группы проявляется также при фотохимическом хлорировании пропилтрихлорсилана⁸⁷, на что указывает соотношение образующихся α -, β -, γ -хлорпропилтрихлорсиланов (0,7 : 1 : 1). Как и в случае этилтрихлорсилана, из изопропилтрихлорсилана β -хлорида образуется в 1,7 раза больше, чем α -хлорида¹³⁷. В этих и других работах^{138, 139} отмечается необходимость удаленияmonoхлорпроизводных из зоны реакции. Этот прием использован также для хлорирования $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ ⁸⁷, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ^{23, 87, 140} и ряда других хлоралкилхлорсиланов^{78, 92, 139, 141}. Фотохимическое хлорирование $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ приводит к образованию monoхлоридов, содержащих атом хлора в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}$ радикале в основном в α -положении к атому кремния^{142, 143}. При хлорировании $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ направление хлорирования определяется не только CF_3 -группой, но и природой хлорсilyльной группы¹⁴⁴.

Описано жидкофазное фотохимическое хлорирование более сложных кремнийорганических соединений^{19, 145–149}, а также получение полихлорзамещенных некоторых других алкилхлорсиланов^{150–153}.

Известно использование γ -излучения⁶⁰Со для инициирования реакции хлорирования алкилхлорсиланов, в частности $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ^{153, 154}. Основные закономерности хлорирования метилхлорсиланов под действием радиации^{155–158} такие же, как и при хлорировании этих соединений при УФ-освещении и в присутствии химических инициаторов. Состав продуктов хлорирования, определяемый молярным соотношением реагирующих веществ (силана и хлора), не зависит от мощности дозы. Описано радиационное хлорирование диметилсилоксанового эластомера^{159, 160}. Радиационное хлорирование этилтрихлорсилана^{157, 158} приводит к образованию α - и β -хлорпроизводных в отношении 1 : 1,7, что согласуется с данными, полученными при хлорировании этилхлорсилана при УФ-освещении⁷³ и в присутствии азо-бис-изобутиронитрила¹³⁰.

В последние годы предложен новый способ получения хлорированных полиорганосилоксанов, основанный на сопряженной реакции гидролитической поликонденсации и хлорирования кремнийсодержащих соединений путем гидролиза органохлорсиланов, не содержащих атома Cl в углеводородных радикалах, с одновременным вводом в реакцию окислителей типа H_2O_2 , MnO_2 и др.¹⁶¹, благодаря которым образующийся в процессе гидролиза HCl превращается в Cl, который хлорирует органический радикал, связанный с кремнием.

В этом случае три реакции — гидролиза, конденсации и хлорирования — протекают в одной стадии, однако, кажущееся упрощение в действительности не позволяет получить полимер высокого качества, а дополнительная стадия очистки конечного продукта от окислителей сильно усложняет технологическую схему. Поэтому в отличие от известных процессов окислительного хлорирования углеводородов, данная реакция не представляет практического интереса.

О парофазном хлорировании алкилхлорсиланов при повышенных температурах (в отсутствие УФ-света) опубликовано мало сведений. Известно, что хлорирование этилхлорсилана при 350° приводит к образованию α - и β -монохлорпроизводных в отношении 1 : 1,08¹⁴¹. При хлорировании в этих условиях винилтрихлорсилана в качестве основного продукта образуется $\text{CH}_2=\text{CClSiCl}_3$ ¹⁶²; при более низкой температуре (100—200°) реакция смещается в сторону образования $\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3$. При хлорировании $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SiCl}_3$ (150—200°) образуется $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{SiCl}_3$ ¹⁶³.

Непредельные кремнийорганические соединения хлорируются элементарным хлором чрезвычайно легко с образованием преимущественно продуктов присоединения^{69, 77, 162–169}. Показано^{170, 171}, однако, что в от-

личие от винилтрихлорсилана перхлорвинилтрихлорсилан не присоединяет Cl по кратной связи в отсутствие освещения при 0—100°. Присоединение Cl ускоряется в этих условиях в присутствии LiCl. Особенно заметное ускорение реакции наблюдается при УФ-освещении; механизм ее из гетеролитического превращается в цепной (гомолитический). Установлено^{170, 171}, что наличие в перхлорвинильном радикале по соседству с кратной связью электронодонорной Si(CH₃)₃-группы облегчает присоединение Cl к кратной связи; так, перхлорвинилtrimетилсилан легко присоединяет Cl по кратной связи в отсутствие освещения при 20°.

6. Хлорирование хлористым сульфурилом

Хлорирование хлористым сульфурилом обычно осуществляется в присутствии инициаторов свободнорадикального типа. При хлорировании метилхлорсиланов этим методом вначале были получены отрицательные результаты^{21, 172, 173}. Позднее, благодаря использованию при хлорировании в качестве среды хлорбензола удалось повысить температуру реакции и тем самым ускорить разложение перекиси бензоила на свободные радикалы, необходимые для протекания процесса хлорирования. Это позволило прохлорировать с помощью хлористого сульфурила trimетилхлорсилан¹⁷³ и другие метилхлорсиланы^{69, 174}. В этих условиях сравнительно легко хлорируются также (Cl₃Si)₂CH₂ и (Cl₃Si)₂(CH₂)₂ несмотря на наличие в них двух SiCl₃-групп⁸⁷. В [(CH₃)₃Si]₂CH₂ в первую очередь хлорируются метильные радикалы¹⁷⁵. Имеются указания о хлорировании хлористым сульфурилом других соединений Si, содержащих метильную и метиленовую группы^{21, 176—179}. Хлорирование алкилхлорсиланов хлористым сульфурилом при освещении УФ-светом^{180, 181} позволяет в зависимости от молярного отношения реагентов получить индивидуальные хлориды различной степени замещения. При использовании в качестве хлорирующего агента Cl подобной избирательности не наблюдается.

Для инициирования реакции хлорирования метилхлорсиланов хлористым сульфурилом может быть использован азо-бис-изобутиронитрил¹⁸², распад которого на свободные радикалы протекает при более низкой температуре, чем это наблюдается у перекиси бензоила.

Этилхлорсиланы легко хлорируются хлористым сульфурилом в отсутствие растворителей; при этом образуются α - и β -хлорэтилхлорсиланы^{21, 82, 183}. В метилэтилдихлорсилане хлор вступает преимущественно в этильную группу¹⁸⁴. При хлорировании тетраэтилсилана образуется только α -изомер^{22, 73, 84, 185}. С уменьшением числа этильных радикалов у атома Si β -ориентирующий эффект SiCl₃-группы при хлорировании хлористым сульфурилом проявляется в большей степени, чем при хлорировании хлором^{21, 77, 125, 183, 186}. Так, например, при хлорировании с помощью хлористого сульфурила α - и β -хлорэтилтрихлорсиланы образуются в отношении 1 : 2,5 вместо 1 : 1,6—1,8 при хлорировании хлором.

Направляющее влияние хлорсилильной группы проявляется и при хлорировании хлористым сульфурилом высших алкилхлорсиланов^{24, 188, 189}. С хлористым сульфурилом успешно реагируют некоторые циклические кремнийорганические соединения^{190—193}. Отмеченные выше закономерности наблюдаются и при хлорировании алкилхлорсиланов, содержащих атомы Cl в алкильной группе, хотя ориентирующее влияние SiCl₃-группы здесь проявляется более сложно. Так, при хлорировании CH₂ClCH₂SiCl₃ получается лишь β, β' -производное, в то время как хлорирование CH₃CHClSiCl₃ приводит к образованию α, α' - и α, β -дихлорэтилхлорсиланов в отношении 1 : 1.

в. Хлорирование трет.-бутилгипохлоритом

Для хлорирования алкилхлорсиланов и алкилполисилоксанов может быть использован трет.-бутилгипохлорит. Реакция в этом случае инициируется перекисями и УФ-светом. Хлорированию с помощью трет.-бутилгипохлорита были подвергнуты соединения типа $(R_3Si)_2O$ ($R=CH_3$), $(R_2SiO)_4$, $C_6H_5SiR_3$, R_3SiCH_2Cl , R_4Si и $(R_3Si)_2$ ^{194, 195}. Описанный способ хлорирования, однако, не представляет практического интереса из-за трудностей обращения с трет.-бутилгипохлоритом, так как последний бурно разлагается под действием света, перегрева или соприкосновения с резиной.

2. Получение бромалкильных соединений кремния

В отличие от хлора, бром не всегда вступает в реакцию с алкилхлорсиланами. Исключительно легко бром взаимодействует с кремнеуглеводородами^{196–201}, особенно с высшими тетраалкилсиланами^{196, 197}. При бромировании тетраэтилсилана, как и при хлорировании, Br вступает прежде всего в α -положение^{143, 196–199}. Аналогичная картина наблюдается и при бромировании $(i\text{-}C_3H_7SiO_{1,5})_8$ с помощью N-бромсукицинимида²⁰².

Бромирование метил- и этилхлорсиланов удалось провести лишь при совместном действии на эти соединения Br и Cl при УФ-освещении^{179, 183, 203–206}. Вместо хлора может быть использован хлористый сульфурил²⁰⁷.

Фотохимическое бромирование линейных и циклических метилсилоксанов смесью брома и хлора приводит к образованиюmono- и полибромпроизводных^{200, 203, 208, 209}. Осуществлено селективное бромирование метилгидрополисилоксанов бромом в присутствии стехиометрического количества пиридина²¹⁰.

К непредельным кремнийорганическим соединениям Br легко присоединяется по двойным связям^{167, 211, 212}; в определенных условиях возможно заместительное бромирование²¹³. Бромирование $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$ ²⁵ и $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ ²¹⁴ сопровождается β -распадом продуктов реакции. Диэтилаллилсилан, нафтилтриаллилсилан и винилтриэтилсилан присоединяют бром без расщепления связи Si—C²⁵. Перхлорвинилтрихлорсилан, в отличие от винилтрихлорсилана, не присоединяет бром при 20–80°¹⁷¹. Не реагирует с бромом при 20° и перхлорвинилтриметилсилан, хотя последний, как указывалось выше, в этих условиях легко присоединяет хлор. При повышении температуры реакции до 80–85° в этом случае образуются исключительно продукты расщепления по Si—C-связи — $CCl_2=CClBr$ и $(CH_3)_3SiBr$ ¹⁷¹.

V. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ (ХЛОРИРОВАНИЕ, БРОМИРОВАНИЕ) КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Систематическое изучение реакции прямого галоидирования ароматических и жирноароматических соединений кремния было начато в 1948 г. с реакции каталитического хлорирования фенилхлорсиланов. Ранее опубликованные работы были посвящены в основном синтезу моногалоидопроизводных некоторых ароматических силанов магнийорганическим синтезом^{215, 216}.

Прямое галоидирование ароматических соединений кремния протекает как реакция электрофильного замещения и катализируется галогенидами металлов. Эта реакция легко приводит к замещению на галоид атомов водорода в ароматическом ядре.

1. Получение хлорарильных соединений кремния

Первое упоминание о прямом хлорировании фенилтриэтилсилана относится к 1874 г.^{217, 218}. В 1941 г. в патентной литературе появилось указание на возможность получения полихлорфенилхлорсиланов хлорированием дифенилдихлорсилана и фенилметилдихлорсилана хлором в присутствии галогенидов железа и сурьмы как катализаторов при 70—120°²¹⁹. Последующими исследованиями реакции электрофильного хлорирования ароматических силанов было установлено, что в присутствии Fe , FeCl_3 ²²⁰, SbCl_3 ^{25, 222}, AlCl_3 ²²¹, иода или PCl_5 ²²² в молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ^{223—225} и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ²²⁴ можно ввести в зависимости от молярного отношения реагентов и температуры реакции различное количество атомов Cl. В отсутствие катализаторов эта реакция не имеет места даже при повышенной температуре (150—200°). Электрофильное хлорирование фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана описано также в ряде других работ^{80, 226—233}.

Заместительное хлорирование фенилхлорсиланов в зависимости от условий реакции — наличия катализатора, его природы, продолжительности действия хлора и температуры — сопровождается параллельно протекающим побочным процессом расщепления связи $\text{Si}—\text{C}_{\text{Ar}}$ ^{32, 224, 234}. Эта побочная реакция происходит лишь в присутствии катализаторов — галогенидов металлов, которые по деарилирующей активности в процессе хлорирования могут быть расположены в ряд $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 \gg \text{SbCl}_5$, соответственно которому и наблюдается более или менее интенсивное течение этой реакции^{57, 58}. Расщепление связи $\text{Si}—\text{C}_{\text{Ar}}$ можно уменьшить, проводя хлорирование при более низкой температуре и в среде растворителя²³⁵. Как уже выше сказано, для расщепления фенилхлорсиланов галогенидами металлов (например, AlCl_3) необходимо присутствие в реакционной смеси HCl ^{60, 61}. Хлорирование фенилхлорсиланов в присутствии иода не сопровождается расщеплением связи $\text{Si}—\text{C}_{\text{Ar}}$.

Реакционная способность арилхлорсиланов в реакциях электрофильного галоидирования определяется природой атомов и групп, связанных с атомом Si. За последние годы в реакцию электрофильного галоидирования были введены различные ароматические соединения, содержащие сильную группу в фенильном радикале и боковой цепи. Полученные данные позволили уточнить природу ориентирующего влияния сильной группы и выявить реакционноспособность ряда арил- и алкиларилсиланов в реакциях электрофильного замещения в зависимости от природы связанных с кремнием атомов и групп.

мета-Ориентирующая природа SiCl_3 -группы, вытекающая из ее электроакцепторных свойств, наглядно проявляется в том, что в фенилтрихлорсилане бензольное ядро так дезактивировано, что он не реагирует с хлором²²⁴ и бромом²³⁶ при 150—200°, в отличие от бензола, который с бромом способен давать $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ в отсутствие катализаторов уже при 60°²³⁷. мета-Ориентирующая способность SiCl_3 -группы отчетливо выступает также в условиях электрофильного хлорирования фенилтрихлорсилана, приводящего к образованию смеси мета-, орто- и пара-изомеров в соотношениях 75 : 21 : 4²³⁸ и 74 : 24 : 2²²⁶. Еще более резко выраженным мета-ориентантом в этих условиях оказалась SiF_3 -группа (мета : орто : пара = 82 : 18 : 0)²³⁹. Дальнейшие исследования²⁴⁰ показали, что фенилтрифторметилсилан при электрофильном хлорировании претерпевает большее, чем фенилтрихлорсилан, расщепление по связи $\text{Si}—\text{C}$, вследствие чего из продуктов реакции удается выделить только моно- и дихлорпроизводные фенилтрифторметилсилана.

Следует подчеркнуть, что несмотря на дезактивацию ароматического ядра в фенилтрихлорсилане, хлорирование его хлором в присутствии ионных катализаторов протекает даже при минусовых температурах и приводит к образованию исключительно продуктов замещения, в которых преобладающим является мета-изомер²⁴¹. Аналогичное влияние SiCl_3 -группы проявляется при хлорировании фенилтрихлорсилана с помощью ICl_3 ²⁴². Наличие в треххлористом иоде сильно поляризованного хлора способствует тому, что эта реакция легко протекает даже при -40° с образованием смесиmono- и дихлорпроизводных. С повышением температуры до -20° реакция заметно ускоряется и в этих условиях одновременно с хлорированием происходит частичное иодирование ароматического ядра. При 20° реакция протекает бурно с выделением элементарного иода и образованием mono-, ди- и треххлорзамещенных. В отличие от ICl_3 , однохлористый иод при 20° не реагирует с фенилтрихлорсиланом²⁴².

С повышением температуры до 200° мета-ориентирующее влияние SiCl_3 -группы в процессе хлорирования фенилтрихлорсилана ослабевает (мета : пара : орто = 60 : 15 : 25)²⁴³; при $350-400^\circ$ SiCl_3 -группа утрачивает свое мета-ориентирующее влияние (мета : пара : орто = 39 : 39 : 22)²⁴⁴.

Хлорирование фенилтрихлорсилана с помощью хлористого сульфурила при УФ-освещении¹⁸¹ протекает крайне вяло и сопровождается расщеплением связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$.

Введение в молекулу фенилтрихлорсилана орто-, пара-ориентирующего заместителя (CH_3 -группы) приводит к известной активации ароматического ядра, вследствие чего пара-толилтрихлорсилан, в отличие от фенилтрихлорсилана, реагирует с хлором в отсутствие катализатора уже при $95-100^\circ$ ²⁴⁵. В присутствии галогенидов металлов (FeCl_3 , SbCl_3) пара-толилтрихлорсилан легко хлорируется вплоть до замещения трех атомов водорода в ароматическом ядре. При попытке получения тетрахлорпроизводного происходит расщепление $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи. Результаты взаимодействия галоида с $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ указывают на то, что последний ведет себя в реакциях электрофильного замещения нормально; вступающий атом галоида ориентируется обоими имеющимися заместителями (1-CH_3 , 4-SiCl_3) в соответствии с их природой в положение 2.

Введение в ароматическое ядро фенилтрихлорсилана ориентанта второго рода (CCl_3 -группы), являющегося мета-ориентирующим заместителем, приводит к сильной дезактивации бензольного ядра. Действительно, $p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ с трудом хлорируется при $100-110^\circ$ даже в присутствии катализаторов²⁴⁵ с образованием mono- и дихлорпроизводных; более глубокое хлорирование этого соединения приводит к расщеплению $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи. Атом хлора, вступающий в ароматическое ядро $p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$, ориентируется обоими заместителями (1-CCl_3 , 4-SiCl_3) в положения 2 и 3.

Еще более сильное дезактивирующее действие на ароматическое ядро оказывает CF_3 -группа, вследствие чего $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ и $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$, в отличие от $p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$, не реагируют с хлором при 120° даже в присутствии FeCl_3 ²⁴⁶.

Аналогичный эффект наблюдается при наличии в ароматическом ядре двух SiCl_3 -групп. Электрофильное хлорирование *bis*-(трихлорсилил)бензола протекает с большим трудом и приводит к замещению лишь одного атома водорода в ароматическом ядре; более глубокое хлорирование приводит к расщеплению $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи²⁴⁷.

В бензилтрихлорсилане метиленовый мостик, разделяющий SiCl_3 -группу и ароматическое ядро, резко изменяет ориентирующий эффект и

дезактивирующее влияние трихлорсilyльной группы²⁴⁸. В отличие от фенилтрихлорсилана бензилтрихлорсилан способен реагировать с хлором уже при обычной температуре с образованием *p*-хлорбензилтрихлорсилана; при хлорировании в присутствии катализаторов образуется вся возможная гамма хлорпроизводных от моно- до пентахлорзамещенного в ядре; при этом первый атом хлора вступает в ароматическое ядро только в пара-положение, а последующие два атома хлора в орто-положение по отношению к $-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ -группе^{248, 249}. В отличие от фенилтрихлорсилана эти реакции протекают без расщепления Si—C-связи. Аналогичные результаты получены при электрофильном хлорировании метил(бензил)-дихлорсилана; из продуктов реакции в этом случае выделен $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$ ²⁵⁰.

Интересно отметить, что $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$ -группа, в отличие от CH_2SiCl_3 -группы, ориентирует вступающий в ароматическое ядро атом хлора в мета-положение, являясь, таким образом, мета-ориентантом. Так, при электрофильном ($\text{Fe}, \text{FeCl}_3, \text{SbCl}_5$) хлорировании $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$ получен *m*-хлорфенилдихлорметилтрихлорсилан²⁴²; при более глубоком хлорировании образуется трихлорпроизводное. Получить хлорид с пятью атомами хлора в ядре не удается из-за расщепления Si—C-связи.

Замена атомов галоида, связанных с кремнием, на менее электроотрицательные алкильные радикалы, приводит к изменению характера ориентации сilyльной группы. Последнее подробно изучено на примерах электрофильного галоидирования $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ^{251–253} и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^{239, 254}.

Хлорирование фенилметилдихлорсилана при 50–115° в отсутствие катализаторов приводит к образованию продуктов замещения в ароматическом ядре (моно-, ди- и трихлорпроизводные) и сопровождается заметным расщеплением Si—C_{Ar}-связи. При 145–150° возникают соединения типа $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$, легко распадающиеся в этих условиях по связи Si—C_{Alk} с образованием CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n\text{SiCl}_3$ ²⁵⁴. Хлорирование фенилметилдихлорсилана в присутствии SbCl_3 ^{252, 253} приводит к образованию лишь дихлорпроизводного и сопровождается значительным расщеплением Si—C_{Ar}-связи. При хлорировании в присутствии иода^{253, 256}, особенно в мягких условиях (10–12°, в среде CCl_4)²⁵³ деструкция резко уменьшается, что позволяет получить трихлорфенилметилдихлорсилан. Выход полихлорпроизводных фенилметилдихлорсилана возрастает, если хлорированию в присутствии иода подвергать не $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$, а его монохлорпроизводное $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ²⁵⁷. Скорость хлорирования ароматического ядра и скорость расщепления связей Si—C_{Ar} возрастают в ряду $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2 < \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} < < (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}$ ²⁵⁶. Фенилметилдихлорсилан в присутствии ионных катализаторов не реагирует с хлористым сульфурилом.

Фенилтриметилсилан в ходе электрофильного хлорирования в значительной степени расщепляется по Si—C_{Ar}-связи, в результате чего выход монохлор-производного не превышает 50%²⁵⁴.

Изучение строения продуктов хлорирования $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ показало, что если в случае фенилметилдихлорсилана мета-хлоризомер образуется в количестве ~60%, то при хлорировании фенилтриметилсилана получаются в основном пара- и орто-хлоризомеры (пара+орт: мета = 78 : 22)^{239, 254}. Таким образом, замена атомов Cl, стоящих у Si, на электроотрицательные метильные радикалы приводит к изменению мета-ориентирующей способности сilyльной группы, превращая ее в орто-, пара-ориентант.

Интересно отметить, что наличие CCl_3 -группы у атома Si в $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ приводит к значительной дезактивации ароматического ядра и упрочнению его связи с кремнием. По своему поведению в условиях электрофильного хлорирования $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ напоминает $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$, при этом $\text{Si}(\text{CCl}_3)\text{Cl}_2$ -группа, как и SiCl_3 -группа, выступает как мета-ориентант²⁵⁸. Аналогично $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl})_3\text{SiCl}_2$ ведет себя при электрофильном бромировании²⁵⁹.

Исследование реакции хлорирования α -нафтилтрихлорсилана²⁶⁰ в присутствии обычных катализаторов галоидирования ароматических соединений (FeCl_3 , SbCl_3) при 55—100° показало, что в этих условиях могут быть получены различные хлор-производные (от моно- до тетрахлорнафтилтрихлорсиланов) с выходами 60—90%. Реакция протекает без расщепления Si—C-связи и несмотря на длительное действие избытка хлора (молярное соотношение $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiCl}_3 : \text{Cl}_2 = 1 : 25$) заканчивается образованием лишь тетрахлорзамещенного. Попытки получить продукты более глубокого хлорирования за счет повышения температуры (150° и выше) успеха не имели, так как в этих условиях происходило расщепление Si—C-связи.

В последнее время появился ряд работ, посвященных исключительно хлорированию некоторых других ароматических силанов: 4-трихлорсилидифенила²⁶¹, *p*-ксиленилтрихлорсилана²⁶², тетрафенилсилана²⁶³. Описано получение полихлорпроизводных ароматических силанов при хлорировании последних в присутствии смешанного катализатора $\text{FeCl}_3 + \text{SbCl}_5$ ²²⁹, а также в присутствии AlCl_3 и FeCl_3 в среде органического растворителя^{228, 263}. При хлорировании полититано-²⁶⁴ и полиалюмофенилсилоксанов²⁶⁵ в растворе CCl_4 в присутствии катализатора (PCl_5) получены соответствующие полимеры с атомами хлора в фенильных группах, обладающие повышенной термостойкостью по сравнению с исходными соединениями.

2. Получение бромарильных соединений кремния

Непосредственное бромирование арилсиланов сопровождается, за редким исключением, расщеплением связи Si—C_{Ar}^{27-29, 33, 215, 239}. Склонность к отщеплению ароматического ядра от атома Si уменьшается с накоплением у Si атомов Cl; так из фенилтрихлорсилана при бромировании его в присутствии FeCl_3 удается получить моно- и дигромпроизводные с достаточно высоким выходом^{203, 224, 226, 236}. Интересно отметить, что основное количество (69%) образующегося бромфенилтрихлорсилана представляет собой смесь пара- (38%) и орто- (31%) бромизомеров. Эти данные указывают, что при бромировании SiCl_3 -группа выступает аномально орто-, пара-ориентантом.

Привлекает внимание необычайно легкое отщепление SiF_3 -группы при бромировании фенилтрифторметилсилана в присутствии железа²³⁹. В мягких условиях бромирования удается получить монобромфенилтрифторметилсилан (выход 52%)²⁴⁰, представляющий смесь изомеров (мета : пара + орто $\sim 60 : 40$).

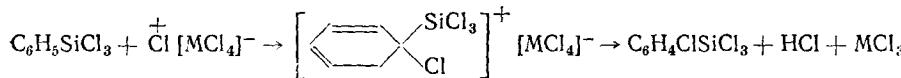
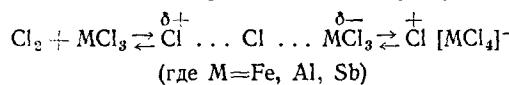
Фенилметилдихлорсилан легко реагирует с бромом в отсутствие катализаторов при 0—25° с образованием моно- и дигромфенил(метил)дихлорсиланов²⁶⁶. Дальнейшее увеличение глубины бромирования в этих условиях, а также бромирование в присутствии ионных катализаторов приводят к значительному расщеплению продуктов реакции по S—C_{Ar}-связи. Первый атом Br вступает в ароматическое ядро фенилметилдихлорсилана преимущественно в орто- и пара-положения (мета : орто : пара = 25 : 35 : 40).

Фенилтристиметилсилан количественно расщепляется бромом по связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ даже в мягких условиях.

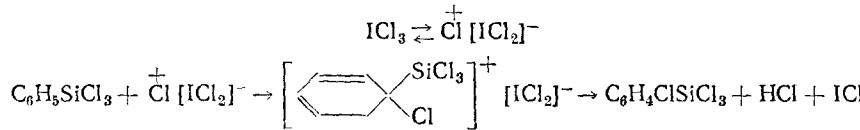
После опубликования ряда работ по изучению реакции прямого бромирования фенилтрихлорсилана²³⁶, бензилтрихлорсилана²⁴⁸, *p*-толилтрихлорсилана²⁵⁴ и фенилметилдихлорсилана²⁶⁶ последовали другие исследования в этой области. Изучение электрофильного бромирования соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Cl})_m\text{R}_{3-m}$ ($n=1, 2$; $m=0, 1, 2, 3$; $\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5) показало, что во всех случаях $(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Cl})_m\text{R}_{3-m}$ -группы являются сильными орто-, пара-ориентантами^{249, 267}. Высокая реакционная способность $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ по сравнению с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ объясняется наличием сопряжения связи $\text{Si}-\text{C}$ и ароматического кольца²⁶⁷. Бромирование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiF}_3$, в отличие от бромирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$, протекает без расщепления связи $\text{Si}-\text{C}$ с образованием исключительно *p*-бромизомефа²³⁹.

3. Механизм электрофильного замещения и расщепления связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ в ряду арил- и алкиларилхлорсиланов

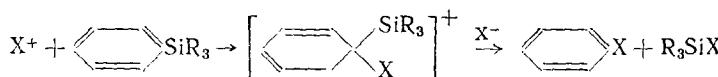
Особенности реакции заместительного хлорирования арил- и алкиларилхлорсиланов хорошо согласуются с общепринятым механизмом электрофильного замещения в ароматическом ряду:



По аналогичному механизму протекает взаимодействие фенилхлорсиланов с треххлористым иодом, выступающим здесь, как активная электрофильная форма галоида²⁴²:



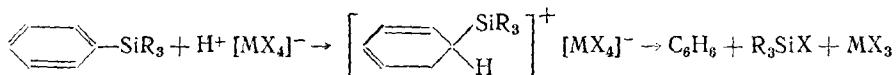
Одной из характерных особенностей реакции электрофильного галоидирования арил- и алкиларилсиланов является, как уже отмечалось выше, наблюдающийся при этом побочный процесс деструктивного галоидирования, связанный с расщеплением исходных и образующихся продуктов по связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ и образованием галоидоароматических производных, не содержащих кремния. Между этой реакцией расщепления и реакцией электрофильного замещения в ряду арил- и алкиларилхлорсиланов существует определенная связь^{37-52, 69, 268-273}. Так, триалкилсилильные группы отщепляются от ароматического ядра по механизму электрофильного замещения^{33, 44-51}:



В этом случае электрофильная атака ароматического ядра катионами галоида, приводящая к образованию промежуточного продукта присоединения, сопровождается нуклеофильной атакой силильной группы анионами галоида. В соответствии с этим наблюдается аналогия во влиянии заместителей на скорость расщепления $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи и ско-

рость электрофильного замещения: электронодонорные группы ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и т. п.) увеличивают скорость той и другой реакции, электроно-акцепторные группы (SiCl_3) — уменьшают ее. Склонность к расщеплению $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи галоидом резко падает в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Скорость расщепления $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи определяется не только природой сильной группы, но существенно зависит также от индукционных и стерических влияний, природы галоида, катализатора и других факторов.

По аналогичному механизму электрофильного замещения протекает расщепление $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи галоидоводородом, образующимся при галоидировании в присутствии ионных катализаторов^{60-62, 239, 274}:



где $\text{R} = \text{Alk, Cl, F; X} = \text{Cl, Br; M} = \text{Fe, Al, Sb}$.

По возрастающей устойчивости к расщеплению комплексом $\text{HX}\cdot\text{MX}_3$ ароматические силаны в условиях реакции галоидирования можно расположить в ряд: $\text{R}_3'\text{SiR} < \text{RR}'\text{SiCl}_2 < \text{R}_2\text{SiCl}_2 < \text{RSiF}_3 < p\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3 < p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3 < \text{RSiCl}_3, \text{RSiCl}_2(\text{CCl}_3)$, где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{R}' = \text{CH}_3$.

Атомы фтора, несмотря на более высокую электроотрицательность, неспособны противодействовать по стерическим причинам нуклеофильной атаке на атом Si, вследствие чего расщепление связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ происходит легче, чем в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$.

VI. РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ (ХЛОРИРОВАНИЕ, БРОМИРОВАНИЕ) КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Заместительное галоидирование с замещением на хлор и бром водородных атомов алкильных групп

При фотохимическом хлорировании алкиларилхлорсиланов образуются продукты замещения, содержащие хлор в алкильном радикале или в алифатической части аралкильной группы^{179, 275-280}. Интересно отметить, что в отличие от *p*-толилтрихлорсилана, *o*-толилтрихлорсилан не хлорируется, по-видимому, из-за стерических влияний SiCl_3 -группы^{155, 277}, пространственно меньшая SiF_3 -группа такого препятствия не оказывает. Известно хлорирование бензилтрихлорсилана хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила¹⁷³.

Толильная и бензильная группы кремнеуглеводородов легко бромируются N-бромусукцинимидом как правило без расщепления $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -связи^{179, 281, 282}; исключение составляют $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Si}$ и некоторые другие кремнеуглеводороды^{179, 283}. При бромировании $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiH}_3$ бромом на слабом дневном свете (8°) образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrSiH}_3$; при нагревании смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiH}_3$ и Br на солнечном свете получают $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}_2\text{SiH}_3$ ²⁸⁴.

Наиболее подробно реакция радикального хлорирования жирноароматических хлорсиланов изучена на примерах хлорирования *p*-толил- и бензилтрихлорсиланов, а также фенилметил- и *p*-толилметилдихлорсиланов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила как инициатора реакции.

Хлорирование *p*-толил- и бензилтрихлорсиланов в присутствии названного инициатора^{95, 97, 285} протекает без расщепления продуктов реакции по $\text{Si}-\text{C}$ -связи; процесс удается легко регулировать с образованием

соединений желаемой степени замещения. Отличительной особенностью этих реакций является образование монохлорпроизводных *p*-толил- и бензилтрихлорсиланов с высокими выходами при полной конверсии исходного силана (в отличие от алифатических хлорсиланов). Из полихлорпроизводных практический интерес представляет *p*- $\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ как исходный продукт для синтеза *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$. При фотохимическом хлорировании пентахлорбензилтрихлорсилана из продуктов реакции выделен $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{CHClSiCl}_3$ ²⁸⁶; получить продукт исчерпывающего хлорирования бензилтрихлорсилана не удается.

Хлорирование фенилметилдихлорсилана в зависимости от природы катализатора может протекать избирательно: в метильную группу или ароматическое ядро. Инициирование реакции хлорирования азо-*bis*-изобутиронитрилом приводит к образованию всех возможных продуктов замещения в метильной группе^{287, 288}. В фенилметилдихлорсилане, так же как и в метилхлорсиланах, отчетливо проявляется способность CH_2Cl -группы хлорироваться легче незамещенной CH_3 -группы, о чем свидетельствует тот факт, что при конверсии исходного силана $\sim 10\%$ реакционная смесь содержит дихлорпроизводное. При непрерывном хлорировании фенилметилдихлорсилана²⁸⁹ содержание полихлорпроизводных в реакционной смеси при всех прочих равных условиях оказывается заметно выше, чем при хлорировании по периодическому способу, т. е. наблюдается та же картина, что и при хлорировании метилхлорсиланов. Исчерпывающее хлорирование фенилметилдихлорсилана при 110—115° в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила протекает без побочных реакций и приводит к образованию фенил(трихлорметил)дихлорсилана с выходом 90%. При понижении температуры до 45—50° реакционная смесь содержит продукты неполного хлорирования, а при повышении температуры до 145—150° выход $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ заметно снижается за счет деструкции продуктов хлорирования по Si—C-связи. Благодаря высокой избирательности этой реакции получение $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ целесообразно осуществлять по непрерывной противоточной схеме²⁹⁰. Хлорирование метил(бензил)дихлорсилана в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила (110°) приводит к образованию $\text{CCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2)\text{SiCl}_2$ ²⁵⁰. Последний образуется также при фотохимическом хлорировании, однако в этом случае наряду с $\text{CCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2)\text{SiCl}_2$ имеет место образование продукта присоединения Cl к ароматическому ядру — $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$ ²⁵⁰.

Скорость хлорирования метильной группы в соединениях типа $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ уменьшается с увеличением *n*²⁹¹. При *n* = 1 *p*-хлоризомер хлорируется значительно легче, чем мета-хлоризомер, хотя по сравнению с незамещенным фенилметилхлорсиланом хлорирование *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ протекает медленнее.

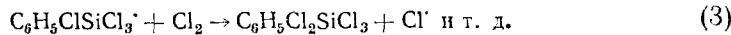
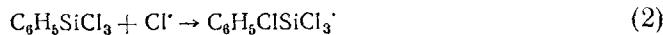
Более мягким хлорирующим агентом для фенилметилдихлорсилана оказался хлористый сульфурил, хлорирование которым протекает более селективно, позволяя получить с высоким выходом фенилдихлорметилдихлорсилан²⁹².

Хлорирование *p*-толилметилдихлорсилана в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила при 110—115° (молярное отношение силан: хлор = 1 : 3) приводит на начальной стадии к замещению на хлор атомов водорода CH_3 -группы, находящейся в ароматическом ядре. При большом избытке хлора (молярное отношение силан: хлор = 1 : 10) образуется (*p*- $\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ с выходом 80%²⁹³. Наличие в ароматическом ядре *p*-толилметилдихлорсилана в пара-положении к атому Si заместителя первого рода (CH_3 -группы) ослабляет связь Si — C_{Ar} , на что указывает большая легкость расщепления *p*-толилметилдихлорсилана по сравнению с фенилметилдихлорсиланом.

2. Присоединение хлора по двойным связям и замещение на хлор атомов водорода ароматического ядра

Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана при обычной температуре (20°) легко приводит к образованию продукта присоединения Cl к ароматическому ядру — гексахлорциклогексилтрихлорсилана $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ ²⁹⁴⁻²⁹⁶. С повышением температуры выход $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ уменьшается, и при 120° фотохимическое хлорирование $C_6H_5SiCl_3$ протекает исключительно как реакция замещения (рис. 8).

Аддитивное хлорирование фенилтрихлорсилана является цепной реакцией, инициированной свободными атомами хлора по обычной схеме:



В пользу свободно-радикального механизма образования $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ свидетельствует то, что аддитивное хлорирование $C_6H_5SiCl_3$ можно проводить в темноте в присутствии азо-бис-изобутиронитрила²⁹⁷. Скорость суммарной реакции присоединения лимитируется стадией (2). Последующие стадии протекают с очень высокими скоростями, в результате чего в продуктах фотохлорирования фенилтрихлорсилана не удается обнаружить промежуточных продуктов присоединения — $C_6H_5Cl_2SiCl_3$ и $C_6H_5Cl_4SiCl_3$; реакционная смесь, независимо от молярного соотношения реагентов (силана и хлора), содержит два компонента — $C_6H_5SiCl_3$ и $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ (рис. 9). Линейная зависимость логарифма концентрации фенилтрихлорсилана от времени хлорирования (рис. 10) указывает на первый порядок реакции по фенилтрихлорсилану. Ступенчатое присоединение хлора к ароматическому ядру $C_6H_5SiCl_3$ доказано тем, что с помощью иода удается оборвать цепь и выделить тетрахлорциклогексенилтрихлорсилан $C_6H_5Cl_4SiCl_3$ ²⁹⁷.

Радиационное хлорирование фенилтрихлорсилана, инициированное γ -излучением ^{60}Co $^{18}, 148$ протекает аналогично фотохимическому.

Гексахлорциклогексилтрихлорсилан представляет собой смесь стереоизомеров¹⁰¹. Строение его подтверждено ИК-спектром, в котором отсутствуют полосы поглощения, характерные для ароматического ядра. При действии водного раствора щелочи на гексахлорциклогексилтрихлорсилан происходит его гидролиз с отщеплением гексахлорциклогексильного радикала от атома Si. Промежуточно образующийся гексахлорциклогексан, дегидрохлорируясь в этих условиях, превращается в трихлорбензол. При взаимодействии $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ с абсолютными спиртами образуются соответствующие гексахлорциклогексилаллоксисиланы. Гексахлорциклогексилтрихлорсилан инертен к хлору при 150° и освещении УФ-светом, а также при $75-100^\circ$ в присутствии $FeCl_3$. При нагревании до $550-580^\circ$ $C_6H_5Cl_6SiCl_3$ отщепляет HCl , превращаясь в трихлорфенилтри-

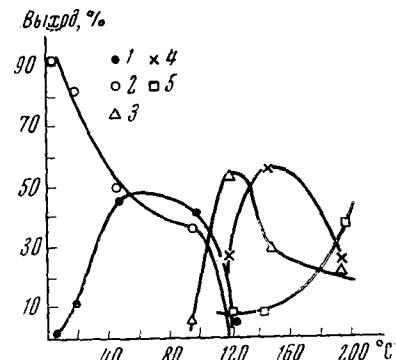


Рис. 8. Зависимость выхода продуктов фотохимического хлорирования $C_6H_5SiCl_3$ от температуры реакции (для молярного соотношения $C_6H_5SiCl_3 : Cl_2 = 1 : 10$): 1 — $C_6H_5SiCl_3$; 2 — $C_6H_5Cl_6SiCl_3$; 3 — $C_6H_4ClSiCl_3$; 4 — $C_6H_5Cl_2SiCl_3$; 5 — $C_6H_2Cl_3SiCl_3$

хлорсилан. Продукт неполного аддитивного хлорирования фенилтрихлорсилана — $C_6H_5Cl_4SiCl_3$ — способен отщеплять HCl при 250° с образованием дихлорфенилтрихлорсилана.

Фенилтрифторметилсилан легче, чем $C_6H_5SiCl_3$, образует продукт присоединения — $C_6H_5Cl_6SiF_3$ ²⁹⁵.

Если в молекуле силана кроме фенильной группы содержатся алкильные радикалы, скорость присоединения хлора к ароматическому ядру резко снижается. Так, при фотохимическом хлорировании фенил-

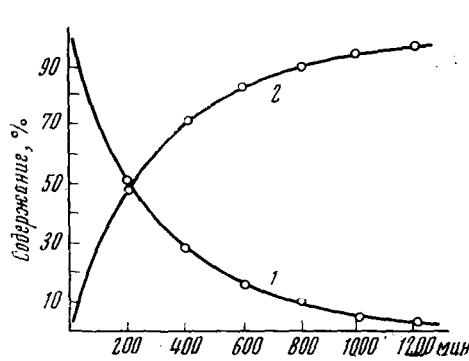


Рис. 9

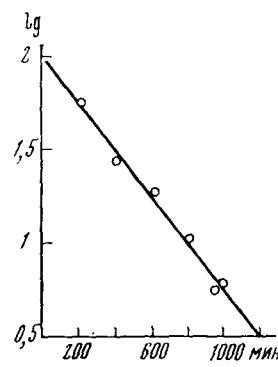


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость состава реакционной смеси от глубины хлорирования (температура реакции $+5^\circ$). 1 — $C_6H_5SiCl_3$; 2 — $C_6H_5Cl_4SiCl_3$

Рис. 10. Зависимость логарифма концентрации $C_6H_5SiCl_3$ от времени хлорирования

C

триметилсилана и *p*-толилтрихлорсилана преимущественно протекает реакция замещения на хлор атомов водорода в метильных группах; выход продуктов присоединения не превышает 10—12%²⁹⁵.

Введение в ароматическое ядро фенилтрихлорсилана атомов галоида, трихлорметильной, трифторметильной и трихлорсилильной групп приводит практически к полному торможению реакции аддитивного хлорирования.

Заслуживает внимания высокий выход продукта присоединения хлора к ароматическому ядру бензилтрихлорсилана — $C_6H_5Cl_6CH_2SiCl_3$, образующегося при фотохимическом хлорировании этого силана одновременно с продуктами замещения атомов водорода в метиленовой группе на хлор^{101, 285, 294}.

Аддитивное хлорирование дифенилдихлорсилана в тех же условиях протекает относительно легко, но при этом образуется продукт присоединения хлора только к одному ароматическому ядру — гексахлорциклогексил(фенил)дихлорсилан, $C_6H_5Cl_6(C_6H_5)SiCl_2$ ²⁹⁵.

Присоединение хлора к α -нафтилтрихлорсилану протекает особенно легко при УФ-освещении и пониженной температуре ($0—5^\circ$), однако, несмотря на длительное воздействие избытка хлора (молярное соотношение α - $C_{10}H_7SiCl_3 : Cl_2 = 1 : 12$) продуктом реакции является α - $C_{10}H_7Cl_4SiCl_3$ ^{295, 294}. Это указывает на то, что присоединение хлора к кратным связям происходит, по-видимому, лишь в одном шестичленном кольце α -нафтилтрихлорсилана. При повышенной температуре, а также под действием $FeCl_3$ α - $C_{10}H_7Cl_4SiCl_3$, отщепляя HCl , превращается в дихлор- α -нафтилтрихлорсилан²⁶⁰.

При действии хлора на фенилметилдихлорсилан, дневном освещении и температуре не выше 5° образуется только продукт присоединения хлора к ароматическому ядру — $C_6H_5Cl_6(CH_3)SiCl_2$ ^{294, 298, 299}. Повышение температуры до 20—25° приводит к ускорению реакции заместительного хлорирования: при 50° и выше в качестве основного продукта реакции образуется $C_6H_4Cl(CH_3)SiCl_2$.

Фотохимическое хлорирование $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$ при 0° протекает с образованием продукта присоединения^{299, 300}. С повышением температу-

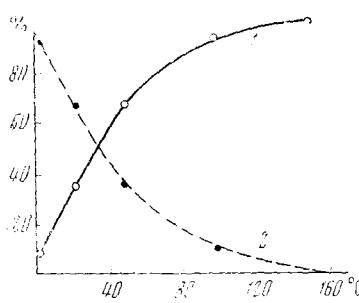


Рис. 11

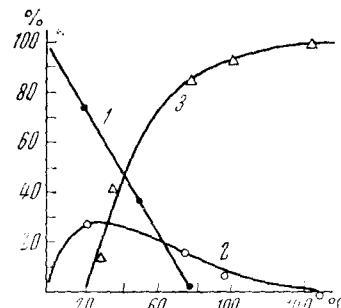


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость состава продуктов фотохимического хлорирования фенилметилдихлорсилана от температуры (для молярного соотношения $C_6H_5(CH_3)SiCl_2 : Cl_2 = 1 : 3,5$): 1 — продукты присоединения в C_6H_5 -группе, 2 — продукты замещения в CH_3 -группе

Рис. 12. Зависимость состава продуктов радиационного хлорирования фенилметилдихлорсилана от температуры: 1 — продукты присоединения в C_6H_5 -группе, 2 — продукты замещения в CH_3 -группе, 3 — продукты замещения в C_6H_5 -группе

ры преимущественным становится заместительное хлорирование в метильном радикале, оказывающееся единственным при 95—100° (рис. 11). Радикальный механизм образования $C_6H_5Cl_6(CH_3)SiCl_2$ подтверждается тем, что аддитивное хлорирование фенилметилдихлорсилана наблюдается в присутствии азо-бис-изобутиронитрила при 45—50°.

Радиационное хлорирование фенилметилдихлорсилана под действием γ -излучения ^{60}Co протекает аналогично фотохимическому хлорированию с той лишь разницей, что при радиационном хлорировании повышение температуры приводит к замещению атомов водорода на хлор в основном не в метильной группе, а в ароматическом ядре^{157, 169} (рис. 12). Наибольший выход продуктов замещения в CH_3 -группе в процессе радиационного хлорирования наблюдается при 20—30°. Аналогичные результаты получены при радиационном хлорировании фенилметилполисилоксанового полимера¹⁵⁹.

Интересно отметить, что среди продуктов фотохимического и радиационного хлорирования фенилметилдихлорсилана не найдено соединений, содержащих у кремния одновременно гексахлорциклогексильный радикал и $CHCl_2$ - и CCl_3 -группы; последнее указывает на значительную дезактивацию ароматического ядра в $C_6H_5(CCl_3)SiCl_2$, обусловленную наличием в молекуле CCl_3 -группы. Это же подтверждается исключительной инертностью $C_6H_5(CCl_3)SiCl_2$ не только в реакциях термического и ионного, но и аддитивного хлорирования²⁵⁸.

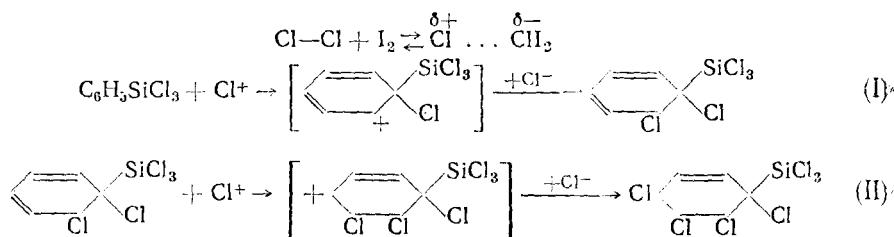
Анализ приведенных данных указывает на наличие определенной зависимости между электрофильностью заместителя, скоростью аддитивно-

го хлорирования замещенных ароматических соединений кремния и стерическими затруднениями. По возрастающей способности к аддитивному хлорированию ароматического ядра арил- и алкиларилсиланы можно расположить в ряд: $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$; $p\text{-CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiCl}_3)_2 < \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SiCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$; $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3 < \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$.

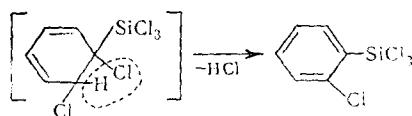
VII. ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ФЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ ИОДА И ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Хлорирование фенилтрихлорсилана отличается интересными особенностями. В зависимости от условий реакции наблюдается либо присоединение хлора к ароматическому ядру фенилтрихлорсилана, либо замещение в нем атомов водорода на хлор¹⁰¹. Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана при температурах $0\div 50^\circ$ протекает исключительно в направлении присоединения хлора. С повышением температуры скорость заместительного хлорирования возрастает с преимущественным образованием орто-хлоризомера (43%). Аналогичная реакция наблюдается при хлорировании фенилтрихлорсилана в присутствии азо-бисизобутиронитрила при $120\div 125^\circ$. Еще более сильный сдвиг в сторону преимущественного образования орто-хлоризомера (67%) происходит при хлорировании фенилтрихлорсилана в присутствии иода как катализатора^{101, 241, 301}. Таким образом, в названных условиях SiCl_3 -группа в фенилтрихлорсилане утрачивает присущую ей мета-ориентирующую способность.

Интересной особенностью иода как катализатора является то, что он способен активировать в равной мере как реакцию присоединения хлора к ароматическому ядру фенилтрихлорсилана, так и реакцию замещения в нем атомов водорода на хлор¹⁰¹. Как и при хлорировании бензола в присутствии иода³⁰²⁻³⁰⁴, так и при хлорировании фенилтрихлорсилана в аналогичных условиях¹⁰¹ имеет место одновременное образование продуктов заместительного ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSiCl}_3$) и неполного аддитивного хлорирования ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SiCl}_3$). Присоединение хлора к ароматическому ядру протекает обычно по радикальному механизму. Поскольку при хлорировании в присутствии иода образование атомов и радикалов исключено, следует предположить наиболее вероятным путем присоединения хлора в этих условиях гетеролитический путь, при котором иод, вызывая поляризацию хлора, способствует его присоединению.

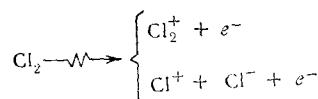


Циклогексадиеновая система в I отличается высокой реакционной способностью, поэтому выделить промежуточный дихлорциклогексадиенилтрихлорсилан (I) из продуктов описанной выше реакции не удается. Образование дихлорида (I) подтверждается появлением в продуктах хлорирования наряду с тетрахлорциклогексенилтрихлорсиланом (II) значительного количества о-хлорфенилтрихлорсилана, получающегося, очевидно, в результате дегидрохлорирования (I):

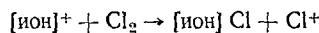


Именно этим изменением обычного электрофильного механизма заместительного хлорирования объясняется, по-видимому, потеря мета-ориентирующего эффекта SiCl_3 -группой в реакциях хлорирования фенилтрихлорсилана в присутствии иода.

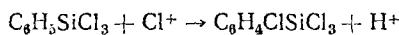
Радиационное хлорирование фенилтрихлорсилана, инициированное γ -излучением $^{60}\text{Co}^{157}$ при $0-20^\circ$ протекает преимущественно путем присоединения хлора к ароматическому ядру с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{SiCl}_3$ и в этом отношении аналогично фотохимическому хлорированию. С повышением температуры начинается замещение на хлор атомов водорода в ароматическом ядре и при 100° хлорирование фенилтрихлорсилана протекает уже исключительно как заместительное. Определение изомерного составаmonoхлорфенилтрихлорсилана, полученного в этих условиях, показывает, что при радиационном хлорировании хлорсилильная группа в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ выступает нормальным мета-ориентантом (мета : орто : пара $= 75 : 20 : 5$). Кислород и воздух не ингибируют заместительное хлорирование в фенильном радикале под действием γ -излучения. Это дает основание полагать, что замещение атомов водорода в ароматическом ядре фенилтрихлорсилана при радиационном хлорировании протекает по ионному механизму с участием катионов хлора $^{157}, ^{305}$, образующихся в результате радиолиза хлора:



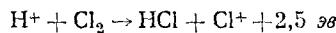
Одновременно при радиолизе силанов в реакционной массе появляются молекулярные и осколочные ионы в возбужденном состоянии, которые способны реагировать с молекулой хлора:



Первичные Cl^+ -ионы могут далее вступать в реакцию с молекулой исходного силана:



Протон, реагируя с молекулярным хлором, может освобождать новые ионы хлора:



Процесс воспроизведения Cl^+ -ионов по указанным реакциям будет, по-видимому, продолжаться до рекомбинации H^+ или Cl^+ -иона с отрицательным ионом, что будет соответствовать стадии обрыва цепи. Единственным возражением против ионного механизма радиационного хлорирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ является относительно высокая температура реакции, так как время жизни положительных ионов в этих условиях слишком мало. Оно растет с понижением температуры, а также в присутствии веществ, обладающих высоким сродством к электрону и значительным сечением захвата тепловых электронов. В данном случае такими веществами могут являться хлор, а также сам фенилтрихлорсилан. Следовательно, могут существовать факторы, способствующие при повышенной температуре течению реакции по ионному механизму.

VIII. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙФТОР(ИОД) ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ФТОРА(ИОДА) В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

Прямое фторирование элементарным фтором органических радикалов, находящихся у атома кремния, не представляется возможным ввиду протекающих при этом процессов деструкции молекулы фторируемого соединения. Однако ценные свойства кремнийфторорганических полимеров стимулировали развитие исследований в области изыскания других методов синтеза кремнийфторорганических мономеров. В настоящее время известен ряд основных способов, кратко описанных ниже.

1. Элементоорганический метод

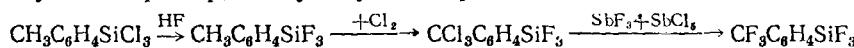
Первое кремнийорганическое соединение³⁰⁶, содержащее атом фтора в органическом радикале, было получено из *p*-FC₆H₄MgBr и (CH₃)₃SiCl₂. В дальнейшем отечественными³⁰⁷⁻³¹⁰ и зарубежными авторами³¹¹⁻³¹³ получено большое число разнообразных кремнийорганических соединений, содержащих атомы фтора в органическом радикале. С помощью реактивов Гриньара сравнительно легко получить различные производные на основе SiCl₄, HSiCl₃, Si(OC₂H₅)₄ и других продуктов. Для приготовления реактива Гриньара можно использовать ароматические и алифатические фторсодержащие соединения. Магнийорганическим синтезом удается получить соединения на основе непредельных полифторидов, например (CF₂=CF)₄Si³¹⁴.

С помощью литийорганических соединений³¹⁵⁻³¹⁷ реакции проходят в более мягких условиях; при этом повышается выход фторкремнийорганических соединений. По сравнению с магнием использование лития не нашло достаточно широкого применения.

В настоящее время опубликовано достаточно экспериментального материала для обоснованного вывода основных закономерностей элементоорганического синтеза кремнийфторорганических соединений.

2. Реакция Свартса

Реакция Свартса может быть использована для обмена галоидов в органическом радикале на атомы фтора³¹⁸. Одновременно замещаются и атомы галоида у кремния. Для уменьшения расхода SbF₃ и SbCl₅ используют, например, следующую схему^{246, 319}:



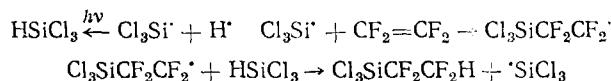
С помощью реакции Свартса можно получить различные арил- и алкилфторсиланы. Обмен на фтор зависит от положения галоида в органическом радикале и, например, в CCl₃CH₂CHBrSi(Cl₂)CH₃ и CBr₃CB₂CH₂CHBrSi(Cl)₂C₆H₅ атом брома в α -положении не удается заместить на фтор^{320, 321}.

Ряд трудностей в проведении реакции, ограниченность в выборе соединений снижают возможности использования метода Свартса для введения атомов фтора в органические радикалы алкил-, арилсиланов.

3. Присоединение по связи Si—H

Большое число исследований посвящено получению фторорганосиланов присоединением ненасыщенных фторсодержащих соединений по связи Si—H. Впервые эта реакция^{322, 323} была осуществлена в 1954 г. на примере присоединения HSiCl₃ к CH₂=CF₂ и CF₂=CF₂. В последующие годы в многочисленных исследованиях найдены различные катализаторы и инициаторы и синтезировано большое число различных соединений. Реакция присоединения инициируется УФ-светом³²⁴, γ -излучением^{325, 326}.

^{60}Co , различными соединениями типа перекисей³²⁷. Реакция протекает по радикально-цепному механизму:



Хорошие результаты получены при использовании в качестве катализатора платинированного угля и особенно платинохлористоводородной кислоты^{328, 329}. Действие платины в литературе объясняется как по механизму гетерогенного, так и гомогенного катализа.

Описаны отдельные примеры присоединения по связи Si—H фторолефинов при высокой температуре в присутствии H_3BO_3 в автоклаве³³⁰ и др., однако они не вызывают интереса исследователей.

Из всех известных методов, реакция присоединения по связи Si—H в ряде случаев представляет наибольший практический интерес для промышленного получения кремнийфторорганических соединений.

4. Прочие реакции

В отличие от широко известных промышленных процессов прямого синтеза алкил-, арилхлорсиланов в непосредственное взаимодействие со сплавом кремний — медь вступают только простейшие фторгалоидуглеводороды³³¹. При этом наблюдается низкий выход целевых продуктов.

Можно отметить получение ряда соединений³³² по методу Дильса — Альдера, реакции присоединения в присутствии радикальных инициаторов по кратным связям алкенилсиланов³³³ соединений типа RCF_2Br или RCF_2I (где R—F или какой-либо радикал), а также получение сложных³³⁴ или простых³³⁵ фторсодержащих эфиров. Однако эти пути синтеза фтороргансиланов не представляют практического интереса.

Сколько-нибудь серьезные исследования по получению кремнийорганических соединений, содержащих иод в органическом радикале, в литературе отсутствуют. Отдельные сообщения, в которых встречаются синтезы иодоргансиланов, не представляют ни теоретического, ни тем более практического интереса.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955.
2. P. D. George, M. Grober, J. R. Elliot, Carbon-functional silicones, N. Y., 1955.
3. C. Eaborn, Organosilicon compounds, London, 1960.
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
5. P. D. George, M. Grober, J. R. Elliot, Chem. Rev., **56**, 1065 (1956).
6. А. Д. Петров, Е. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, Усп. химии, **26**, 292 (1957).
7. Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко, А. Д. Петров, Там же, **30**, 941 (1961).
8. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Там же, **38**, 408 (1969).
9. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univer. Press, Ithaca, N. Y., 1948.
10. H. S. Booth, W. D. Stillwell, C. F. Swinehart, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1333 (1935).
11. F. C. Whitmore, L. H. Sommert, Там же, **68**, 481 (1946).
12. E. Flood, L. Horwitz, Там же, **55**, 2534 (1933).
13. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1949**, 2755.
14. З. М. Манулкин, ЖХХ, **16**, 236 (1946).
15. P. D. George, Ам. пат. 2802852 (1957); C. A., **51**, 17982. (1957).
16. R. H. Krieble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1810 (1945).
17. P. A. DiGiorgio, L. Sommer, F. Whitmore, Там же, **70**, 3512 (1948).
18. J. L. Speier, B. F. Daubert, Там же, **70**, 1400 (1948).
19. R. H. Krieble, J. R. Elliott, Там же, **68**, 2291 (1946).

20. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).
21. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 485 (1946).
22. L. Sommer, D. Bailey, F. Whitmore, Там же, 70, 2869 (1948).
23. Б. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, А. Д. Петров, ДАН 104, 865 (1955).
24. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. Goldberg, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946).
25. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, 75, 707 (1950).
26. A. Polis, Ber., 18, 1540 (1885).
27. A. Polis, Там же, 19, 1012 (1886).
28. A. Ladenburg, Там же, 40, 2274 (1907).
29. B. O. Gray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 433 (1948).
30. F. C. Whitmore, Там же, 70, 433 (1948).
31. E. Nojimoto, Японск. пат. 4518 (1951); С. А., 47, 9344 (1953).
32. Г. В. Моцарев, Кандид. диссерт. ИОХ, АН СССР, М., 1950.
33. R. A. Benkeser, A. Torkelson, J. Am. Chem. Soc., 76, 1252 (1954).
34. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
35. H. Gilman, F. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 71, 2066 (1949).
36. H. Gilman, J. E. Nobis, Там же, 72, 2629 (1950).
37. R. A. Benkeser, H. R. Krysak, Там же, 75, 4528 (1953).
38. V. Chvalovsky, V. Basant, Chem. Listy, 49, 894 (1955).
39. H. Gilman, K. Oita, J. Org. Chem., 20, 862 (1955).
40. F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, J. Chem. Soc., 1959, 3031.
41. G. Jiluminati, J. F. Nobis, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5887 (1951).
42. R. H. Meen, H. Gilman, J. Org. Chem., 20, 73 (1955).
43. C. Eaborn, K. C. Pande, J. Chem. Soc., 1960, 1566.
44. R. A. Benkeser, W. Schroeder, O. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 80, 2283 (1958).
45. R. A. Benkeser, R. A. Hikner, D. T. Hoke, Там же, 80, 2279 (1958).
46. R. A. Benkeser, R. A. Hikner, D. J. Hoke, O. H. Thomas, Там же, 80, 5289 (1958).
47. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1956, 4858.
48. C. Eaborn, L. Iasocki, D. E. Webster, Там же, 1959, 3034.
49. C. Eaborn, R. C. Moore, Там же, 1959, 3640.
50. R. A. Benkeser, F. S. Clark, J. Am. Chem. Soc., 82, 4881 (1960).
51. G. Eaborn, O. E. Webster, J. Chem. Soc., 1960, 179.
52. L. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1941.
53. W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1931, 2774.
54. З. М. Манулкин, ЖОХ, 18, 299 (1948).
55. Б. Н. Долгов, О. К. Панина, Там же, 18, 1293 (1948).
56. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, 88, 87 (1953).
57. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, 23, 771 (1953).
58. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Там же, 25, 1748 (1955).
59. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, Е. А. Чернышев, Там же, 26, 138 (1956).
60. J. D. Austin, C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1963, 4744.
61. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, 37, 2544 (1967).
62. E. Nojimoto, Японск. пат. 4921 (1951); С. А., 47, 9345 (1953).
63. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, 23, 1059 (1953).
64. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 72, 193 (1950).
65. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, 23, 1414 (1953).
66. F. Kipping, H. Lloyd, J. Am. Chem. Soc., 79, 449 (1901).
67. J. L. Speier, Там же, 73, 824 (1951).
68. F. Runge, W. Zimmegmann, Ber., 87, 282 (1954).
69. Ch. Tamborski, H. W. Post, J. Org. Chem., 17, 1400 (1952).
70. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, А. В. Карлин, ЖОХ, 27, 3321 (1957).
71. Э. А. Баламутова, М. И. Шахпаронов, С. Л. Лельчук, А. Л. Ломоз, Е. П. Михеев, М. Е. Мартынова, Л. Ф. Глушкова, ЖФХ, 10, 2156 (1960).
72. J. Gcubeau, G. R. Hein, J. Hein, Z. anorgan. allgem. Chem., 312, 110 (1961).
73. Б. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 199.
74. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Cold, J. Am. Chem. Soc., 69, 1976 (1947).
75. L. H. Sommer, Ам. пат. 2635109 (1953); С. А., 48, 8252 (1954).
76. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., 70, 1117 (1948).
77. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Byce, F. J. Evans, F. C. Whitmore, Там же, 76, 1613 (1954).
78. Yao-Tsochen, San-Mei Chem, Rao-Jen Wang, Acta chemica sinica, 23, 124 (1957); С. А., 52, 14525 (1958).

79. Н. Д. Каэз, F. G. A. Stoppe, J. Chem. Soc., 1957, 1433.
80. К. А. Анидианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 962.
81. J. L. Speier, Аngl. пат. 629719 (1949); С. А., 44, 3513 (1950).
82. J. L. Speier, Аngl. пат. 629491 (1949); С. А., 44, 5899 (1950).
83. J. L. Speier, Ам. пат. 2510149 (1950); С. А., 44, 8362 (1950).
84. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, 94, 485 (1954).
85. К. А. Анидианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, Там же, 94, 873 (1954).
86. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, В. И. Бойков, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 504.
87. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН, 97, 687 (1954).
88. К. А. Анидианов, М. А. Голубенко, Там же, 104, 725 (1955).
89. J. R. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 73, 2509 (1951).
90. Е. П. Михеев, Авт. свид. СССР 125562 (1960); РЖХим., 1961, 21Л76.
91. Е. П. Михеев, А. Ф. Попов, Н. П. Филимонова, Сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 168.
92. J. L. Speier, Ам. пат. 2715134 (1955); С. А., 50, 8708 (1956).
93. R. Müller, R. Köhne, J. prakt. Chem., 21, 163 (1963).
94. R. Müller, R. Köhne, J. prakt. Chem., 21, 163 (1963).
95. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглин, А. Я. Якубович, Авт. свидет. СССР 106986 (1956).
96. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглин, А. Я. Якубович, И. Н. Успенская, Н. Г. Иванова, ЖОХ, 28, 1336 (1958).
97. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглин, А. Я. Якубович. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, ЦБТИ, Л., 1958, вып. 1, стр. 142.
98. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Я. Чашникова, ЖПХ, 34, 356 (1961).
99. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 37, 132 (1964).
100. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 37, 388 (1964).
101. Г. В. Моцарев, Докт. диссерт. Исследование реакции галоидирования органических соединений кремния, ИНЭОС АН СССР, М., 1965 г.
102. Г. В. Моцарев, В. В. Конча, В. Р. Розенберг, А. И. Чернышев, Г. Г. Лисовский, Авт. свидет. СССР 154543 (1962).
103. R. Graf, Пат. ФРГ 871147 (1949); С. А., 47, 4897 (1953).
104. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 37, 920 (1964).
105. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Я. Чашникова, Там же, 34, 430 (1961).
106. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 36, 231 (1963).
107. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 38, 241 (1965).
108. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 37, 747 (1964).
109. W. Zimtgemann, Вег., 87, 887 (1954).
110. Г. В. Моцарев, Э. Р. Берлин, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 43, 1883 (1970).
111. E. Rochow, Ам. пат. 2258222 (1941).
112. E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., 55, 1735 (1933).
113. R. N. Lewis, Франц. пат. 967592; С. 1951, 1, 1804.
114. Г. В. Моцарев, Высокомол. соед., 4, 1084 (1962).
115. Г. В. Моцарев, ЖПХ, 35, 839 (1962).
116. К. А. Ржендинская, И. К. Ставицкий, см. ⁹⁷, вып. 2, стр. 82.
117. J. L. Speier, Канад. пат. 498802, 498803 (1953); РЖХим., 1955, 41311.
118. R. E. Frost, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 201 (1958).
119. H. Breederveld, H. J. Waterman, Research, 7, 128 (1954).
120. E. T. McVee, O. R. Pierce, Ind. Eng. Chem., 76, 1835 (1954).
121. M. Kumada, Японск. пат. 161394 (1958).
122. C. Friedel, J. M. Crafts, Lieb. Ann., 138, 20 (1866).
123. C. Friedel, J. M. Crafts Ann. Chim. Phys. (4), 19, 334 (1870).
124. E. Larrson, Chalmers tek. fögsk. Handl., 79, 11 (1948); С. А., 43, 2929 (1949).
125. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян, А. Д. Снегова, ДАН, 100, 1107 (1955).
126. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1070.
127. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Там же, 1956, 461.
128. Е. П. Михеев, ДАН, 108, 484 (1956).
129. Е. П. Михеев, Там же, 117, 821 (1957).
130. Г. В. Моцарев, Р. В. Джаагаппанин, В. Р. Розенберг, С. Б. Барденштейн, В. И. Колбасов, Т. Т. Тарасова, ЖПХ, 41, 2509 (1968).
131. Г. В. Моцарев, Р. В. Джаагаппанин, А. Д. Снегова, ЖОХ, 38, 1186 (1968).
132. R. Müller, H. Beuge, Вег., 92, 1957 (1959).
133. Г. В. Моцарев, Р. В. Джаагаппанин, А. Д. Снегова, Тезисы докладов, представленных на 4 конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 14.
134. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, ЖОХ, 27, 2067 (1957).

135. Е. П. Михеев, Е. М. Асоскова, Пластмассы, 1961, № 3, 26.
136. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, А. Д. Снегова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 996.
137. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, ДАН, 110, 93 (1956).
138. С. И. Садых-Заде, Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов, Там же, 105, 496 (1955).
139. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Е. П. Семенов, А. Д. Петров, ЖОХ, 28, 619 (1959).
140. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 310.
141. B. Hutcher, R. H. Bunnell, Ам. пат. 2684974 (1954); С. А., 50, 5725 (1956).
142. М. А. Кадина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 654.
143. O. W. Steward, O. R. Riegel, J. Organomet. Chem., 4, 138 (1965).
144. М. А. Кадина, В. А. Пономаренко, ЖОХ, 37, 930 (1967).
145. C. Fritz, J. Grobe, Angew. Chem., 70, 701 (1958).
146. R. D. George, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 77, 3493 (1955).
147. C. F. Roedel, Там же, 71, 269 (1949).
148. R. Miller, G. Seitz, Chem. Ber., 91, 22 (1958).
149. Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов, В. В. Напомнина, С. А. Лизунов, ЖПХ, 34, 458 (1961).
150. E. T. McVee, C. W. Roberts, G. W. R. Rueggeknaege, J. Am. Chem. Soc., 79, 2326 (1957).
151. G. Fritz, G. Teichmann, H. Thielking, Angew. Chem., 72, 209 (1960).
152. G. Fritz, H. Fröhlich, D. Kuttner, Ztschr. anorgan. allg. Chem., 353, 34 (1967).
153. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, М. П. Максимов, Авт. свид. СССР, 118500 (1957); Бюл. изобр., 1957, № 6, 10.
154. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, Хим. наука и промышл., 6, 761 (1959).
155. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Т. Филиппов, Тр. совещ. по внедрению радиоактивных изотопов и ядерных излучений в народное хозяйство СССР, Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 197.
156. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Т. Филиппов, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 386.
157. Р. В. Джагацпаниян, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, В. Р. Розенберг, ДАН, 155, 1163 (1964).
158. М. Т. Филиппов, Р. В. Джагацпаниян, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, Ж. ВХО, им. Менделеева, 9, 475 (1964).
159. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Т. Филиппов, Высокомол. соед., 3, 607 (1961).
160. Р. В. Джагацпаниян, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, Г. Корешкова, Авт. свидет. СССР. 125564 (1959); Бюл. изобр., 1960, № 2, 14.
161. М. Ф. Борисов, Б. В. Молчанов, Р. П. Антонов, Пластмассы, 1967, № 5, 44.
162. C. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Danham, D. B. McIntire, Ind. Eng. Chem., 45, 367 (1953).
163. R. N. Haszeldine, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., 1956, 962.
164. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 243.
165. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Engng. Chem., 46, 2363 (1954).
166. H. H. Anderson, J. Org. Chem., 26, 276 (1961).
167. C. L. Agree, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc., 74, 3895 (1952).
168. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1091.
169. R. Müller, H. Beuerle, Chem. Ber., 92, 1018 (1959).
170. Г. В. Моцарев, Т. Т. Тарасова, В. Т. Ишакова, см. ¹³³, стр. 53.
171. Г. В. Моцарев, Т. Т. Тарасова, В. Т. Ишакова, ЖОХ, 39, 2023 (1969).
172. J. R. Roberts, S. Dev, J. Am. Chem. Soc., 73, 1879 (1951).
173. J. J. McBride, H. C. Beachell, Там же, 70, 2532 (1948).
174. J. Tsuchiya, M. Kanazashi, Bull. Elektrotech. Lab. Japan, 16, 897 (1952); C. A., 49, 160 (1955).
175. В. Ф. Миронов, П. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 182.
176. J. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, J. Am. Chem. Soc., 73, 3867 (1951).
177. H. F. Read, K. J. Wilkins, J. Chem. Soc., 1955, 4029.
178. Y. Nagai, N. Machida, T. Migita, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 412 (1966).
179. C. R. Hanser, C. R. Hance, J. Am. Chem. Soc., 74, 5091 (1952).
180. C. D. Cooper, J. Org. Chem., 21, 1214 (1956).
181. М. Г. Воронков, В. П. Давыдова, ДАН, 125, 553 (1959).
182. Huang Chin-tang, Wang Rao-jen, Acta Chim sin., 22, 123 (1956); С. А., 52, 5285 (1958); РЖХим., 1958, 11360.
183. L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 1881 (1946).
184. D. T. Hurd, Там же, 67, 1813 (1945).
185. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. R. Gould, F. C. Whitmore, Там же, 76, 803 (1954).

186. F. W. Boye, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, **16**, 391 (1951).
187. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. Goldberg, F. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 488 (1946).
188. L. H. Sommer, F. J. Evans, *Там же*, **76**, 1186 (1954).
189. L. J. Tyler, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *Там же*, **70**, 2876 (1948).
190. А. Д. Петров, Г. Н. Никишин, И. П. Сметанкина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1468.
191. R. Fessender, F. J. Freenog, *J. Org. Chem.*, **26**, 2003 (1961).
192. R. A. Benkeser, Y. Nagai, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2446 (1964).
193. R. A. Benkeser, S. D. Smith, J. L. Noe, *J. Org. Chem.*, **33**, 597 (1968).
194. M. Kumada, N. Shiina, Японск. пат. 14772 (1960).
195. K. Shiina, M. Kumada, *Mem. Fac. Engn. Osaka City Univ.*, **2**, 128 (1960).
196. E. Larsson, L. O. Knopp, *Acta chem. Scand.*, **1**, 268 (1947); *C. A.*, **42**, 5415 (1948).
197. C. Paro, Lieb. Ann., **222**, 354 (1884).
198. E. Larsson, *Svensk. kem. Tidskr.*, **60**, 178 (1948); *C. A.*, **43**, 5003 (1949).
199. E. Larsson, L. O. Knopp, *Chalmers tek. Högsk. Handl.*, **79**, 7 (1948); *C. A.*, **43**, 2929 (1949).
200. E. Larsson, *Kgl. fysiorg. Sällskap. Lund förhandl.*, **26**, 65 (1956).
201. E. Larsson, *Trans. chalmers Univ. Technol.*, **115**, 23 (1951); *C. A.*, **47**, 10470 (1953).
202. J. H. Bishop, J. M. E. Goldschmidt, R. A. Schaw, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 7325.
203. J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 826 (1951).
204. J. L. Speier, Англ. пат. 683460 (1952); *C. A.*, **48**, 1419 (1954).
205. S. Вгунольф, *Ggl. fysiogr. sällskap. Lund förhandl.*, **29**, 121 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 81169.
206. J. L. Speier, Ам. пат. 2640064 (1953); *C. A.*, **48**, 5207 (1954).
207. H. Sattler, W. Sinimer, Пат. ФРГ 1242615 (1965); *C. A.*, **1968**, № 21, 2765.
208. G. L. Vandervort, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3148 (1948).
209. А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, *ЖОХ*, **32**, 4022 (1962).
210. S. Minoru, N. Yukinori, O. Rokuro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2182 (1965).
211. C. L. Agree, W. Hilling, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3899 (1952).
212. М. Ф. Шостаковский, В. И. Комаров, О. Г. Ярош, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 693.
213. R. Nagel, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, **17**, 1382 (1952).
214. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2872 (1948).
215. G. Grütter, M. Cauer, *Ber.*, **51**, 1283 (1918).
216. G. Grütter, E. Krause, *Там же*, **50**, 1559 (1917).
217. A. Ladenburg, *Liebigs. Ann.*, **173**, 143 (1874).
218. A. Ladenburg, *Ber.*, **7**, 387 (1874).
219. E. G. Rochow, Ам. пат. 2258219 (1941); *C. A.*, **36**, 858 (1942).
220. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Авт. свид. СССР 77730 (1948); *Бюл. изобр.*, **1959**, № 1, 23.
221. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. СССР 87646 (1949); *Бюл. изобр.*, **1950**, № 6, 13.
222. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, Авт. свид. СССР 87646 (1949); *Бюл. изобр.*, **1950**, № 11, 22.
223. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ЖОХ*, **29**, 2100 (1959).
224. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ДАН*, **91**, 277 (1953).
225. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ЖОХ*, **26**, 568 (1956).
226. А. Д. Петров, М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, А. Д. Матвеева, Б. А. Соколов, *Там же*, **27**, 2057 (1957).
227. H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Jong, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
228. N. G. Holdstock, Ам. пат. 2803638 (1957); *C. A.*, **52**, 2909 (1958).
229. N. G. Holdstock, Ам. пат. 2887503 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 2780.
230. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 457.
231. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, *Там же*, **1957**, 684.
232. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Моргунова, *ЖОХ*, **27**, 156 (1957).
233. А. Нипуаг, *Chemie der Silicone*, Berlin, 1959, 181.
234. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ДАН*, **99**, 1015 (1954).
235. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ЖОХ*, **26**, 1413 (1956).
236. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ЖОХ*, **23**, 412 (1953).
237. L. Вгипег, *C.*, **1900**, II, 257.
238. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, *ЖОХ*, **29**, 2395 (1959).
239. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Ю. П. Егоров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 244.

240. Г. В. Моцарев, Г. Н. Машкова, ЖОХ, 36, 2179 (1966).
241. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Т. М. Иванова, Там же, 35, 2167 (1965).
242. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Там же, 35, 1056 (1965).
243. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, В. А. Соколов, В. У. Рошаль, Там же, 26, 1229 (1956).
244. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, М. Р. Питина, А. Д. Петров, ДАН, 135, 339 (1960).
245. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, 27, 1318 (1957).
246. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Там же, 28, 2727 (1958).
247. Г. В. Моцарев, В. Т. Ишакова, Там же, 37, 247 (1967).
248. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, Там же, 26, 2622 (1956).
249. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, ДАН, 118, 957 (1958).
250. Г. В. Моцарев, В. Т. Ишакова, ЖОХ, 38, 636 (1968).
251. Э. А. Баламутова, М. И. Шахпаропов, С. Л. Лельчук, А. Л. Ломов, Г. Н. Малькова, М. Е. Мартынова, Л. Ф. Глушкова, Там же, 34, 1916 (1960).
252. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Я. И. Миндлин, ЖВХО им. Менделеева, 6, 353 (1961).
253. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, 31, 2004 (1961).
254. Г. В. Моцарев, Т. Т. Тарасова, В. Р. Розенберг, Там же, 36, 2177 (1966).
255. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 32, 3727 (1962).
256. Е. П. Михеев, Б. А. Чарская, Пластмассы, 1966, № 8, 32.
257. Е. П. Михеев, Б. А. Чарская, Е. М. Асоксова, Проблемы органического синтеза, изд. «Наука», 1965, сб. II, 244.
258. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, Там же, стр. 237.
259. Г. В. Моцарев, ЖОХ, 40, 1271 (1970).
260. Г. В. Моцарев, В. Т. Ишакова, см.¹³³, стр. 15.
261. Н. J. Fletcher, Н. D. Dingman, Англ. пат. 673322 (1952); С. А., 46, 1167 (1952).
262. Н. J. Fletcher, Н. D. Dingman, Ам. пат. 2528355 (1950); С. А., 45, 2508 (1951).
263. Р. D. George, А. E. Newkirk, J. Org. Chem., 25, 1645 (1960).
264. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, В. П. Маринин, Н. П. Шапкин, Высокомол. соед., 7, 2168 (1965).
265. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь, Там же, 7, 831 (1965).
266. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Т. Тарасова, ЖОХ, 34, 2911 (1964).
267. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1595.
268. R. A. Venkeser, H. R. Kruksak, J. Am. Chem. Soc., 76, 6353 (1954).
269. F. B. Deans, C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1959, 2299, 2303.
270. C. Eaborn, Там же, 1953, 3148.
271. F. S. Kipping, N. W. Cusa, Там же, 1935, 1088.
272. G. Martin, F. S. Kipping, Там же, 91, 209 (1907).
273. A. Polis, Ber., 18, 1540 (1885).
274. В. А. Пономаренко, Докт. диссерт. Исследование в области органических гидридов и галогенидов кремния, МХТИ им. Менделеева, М., 1962 г.
275. H. Gilman, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 968 (1951).
276. L. W. Frost, Ам. пат. 2636896 (1953); С. А., 48, 4002 (1954).
277. L. W. Frost, J. Am. Chem. Soc., 78, 3855 (1956).
278. R. H. Bunell, D. B. Hatcher, Ам. пат. 2469154 (1949); С. А., 43, 5635 (1949).
279. H. Manami, S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 61, 1344 (1958).
280. G. A. Russell, J. Org. Chem., 21, 1190 (1956).
281. H. Gilman, C. G. Влаппен, R. K. Ingham, J. Am. Chem. Soc., 78, 1689 (1956).
282. R. L. Severson, R. Y. Rosskop, D. R. Lindberg, R. D. Engberg, Там же, 79, 6540 (1957).
283. Wu Shih-huei, Yu. Tung-yin, Acta Chim. sinica, 25, 289 (1959); РЖХим., 1960, 57203.
284. H. H. Anderson, L. R. Grevé, J. Org. Chem., 26, 2006 (1961).
285. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, МОХ, 27, 2786 (1957).
286. Г. В. Моцарев, Р. В. Джагацпаниян, В. Т. Ишакова, В. И. Колбасов, Там же, 38, 631 (1968).
287. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 30, 3011 (1960).
288. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглии, В. Р. Розенберг, Авт. свид. СССР 128017 (1959); Бюл. изобр., 1960, № 9, 18.
289. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 38, 2797 (1965).
290. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, 39, 204 (1966).

291. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Т. Тарасова, ЖОХ, **36**, 2181 (1966).
292. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Там же, **33**, 2947 (1963).
293. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Т. Тарасова, Там же, **33**, 1299 (1963).
294. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, ДАН, **148**, 116 (1963).
295. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Материалы конф. Производство и применение кремнийорганических соединений, сб. 1, Моск. Дом научно-технич. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, М., 1964, стр. 67.
296. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Авт. свид. СССР 149781 (1961). Бюл. изобр., **1962**, № 17, 21.
297. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, М. Т. Филиппов, Р. В. Дзагацпаниян, С. Б. Бардештейн, В. И. Колбасов, В. И. Зеткин, ЖОХ, **35**, 1178 (1965).
298. Г. В. Моцарев, А. Л. Энглин, В. Р. Розенберг, Авт. свид. СССР 144485 (1961); Бюл. изобр., **1962**, № 3, 15.
299. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **33**, 255 (1963).
300. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **32**, 909 (1962).
301. В. Lepeska, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Com., **34**, 3553 (1969).
302. G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kegg, D. J. Kolka, H. D. Orloff, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5224 (1951).
303. H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kegg, Там же, **75**, 4243 (1953).
304. A. J. Kolka, H. D. Orloff, M. E. Griffing, Там же, **76**, 1244 (1954).
305. M. T. Филиппов, Р. В. Дзагацпаниян, Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, В. И. Зеткин, ЖОХ, **37**, 267 (1967).
306. J. D. Roberts, E. A. McElhill, R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2933 (1949).
307. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, К. П. Гриневич, З. С. Шашкова, М. А. Клейновская, ЖОХ, **30**, 3380 (1960).
308. З. С. Шашкова, К. П. Гриневич, К. А. Андрианов, Пластмассы, **1962**, № 5, 18.
309. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Г. С. Попелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 2068.
310. А. Д. Петров, Е. Фишер, ЖОХ, **32**, 698 (1962).
311. С. Eaborн, K. L. Jaurg, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., **1964**, 1198.
312. G. Schott, K. Deibel, Ztschr. Chem., **3**, 106 (1963).
313. S. A. Fuqua, R. M. Silverstein, Chem. a. Ind., **1963**, 1591.
314. Р. Н. Стерлин, И. Л. Куняянц, Л. Н. Пинкина, Р. Д. Яценко, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1492.
315. D. Seyerth, T. Wada, G. Raab, Tetrahedron Letters, **1960**, 20.
316. К. М. Бердичевская, В. С. Чугунов, А. Д. Петров, ДАН, **151**, 1319 (1963).
317. С. Eaborн, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., **1963**, 5626.
318. L. W. Frost, Ам. пат. 2636896 (1953); С. А., **48**, 4002 (1954).
319. L. W. Frost, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3855 (1956).
320. Англ. пат. 769500 (1957); С. А., **51**, 13918 (1957).
321. A. G. Gordon, Ам. пат. 2715113 (1955); С. А., **50**, 7131 (1956).
322. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (1953); С. А., **48**, 8254 (1954).
323. С. А. Macenzie, L. Spialter, M. Schoffman, Англ. пат. 684597 (1952); С. А., **48**, 2761 (1954).
324. R. N. Haszeldine, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., **1956**, 962.
325. A. M. El-Abadi, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1737 (1958).
326. А. В. Зимин, А. Д. Верина, Л. П. Сидорова, А. В. Губанова, ДАН, **144**, 576 (1962).
327. E. T. McVee, C. W. Roberts, G. W. Puerckhauer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2329 (1957).
328. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, Там же, **79**, 974 (1957).
329. Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко, Ю. Н. Ковалев, А. Д. Петров, ДАН, **137**, 338 (1961).
330. Г. Н. Малынова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский, Н. П. Филимонова, Там же, **123**, 693 (1958).
331. R. N. Haszeldine, Nature, **168**, 1028 (1951).
332. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 135.
333. A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, K. Leedham, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., **1957**, 4472.
334. H. H. Anderson, T. C. Hager, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1584 (1959).
335. В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, И. Лифанова, А. Д. Петров, ЖПХ, **33**, 2751 (1960).