

УДК 547.914.1.129

ЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНЫ

*Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников,
В. М. Вдовин*

Циклокарбосилоксаны являются сравнительно новым классом гетероциклических соединений кремния^{1,2}, циклический скелет которых построен из чередующихся силоксановых и углеродных группировок. За последнее десятилетие в химии циклокарбосилоксанов сделаны значительные успехи.

В предлагаемом обзоре рассматриваются методы препаративного синтеза циклокарбосилоксанов и некоторые реакции, приводящие к образованию карбосилоксановых колец (в том числе в сложных поликонденсационных и полимеризационных системах), их физические свойства и структура, а также химические свойства. Последние подразделены на реакции, протекающие с расщеплением скелета гетероцикла и реакции групп и атомов, являющихся заместителями у карбосилоксанового кольца. Отдельно рассматриваются полимеризация циклокарбосилоксанов, термические превращения в газовой фазе и диссоциации при электронном ударе.

Библиография — 135 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	203
II. Методы синтеза	204
III. Физические свойства	217
IV. Химические свойства	227

I. ВВЕДЕНИЕ

К циклокарбосилоксанам (ЦКС) относятся соединения; циклический скелет которых состоит из Si—O, Si—C, а иногда и C—C-связей, т. е. основными структурными элементами этих соединений являются силоксановые и карбосилоксановые группировки.

Благодаря наличию циклической силоксановой группировки ЦКС способны полимеризоваться с раскрытием цикла, образуя полимеры, главные цепи которых построены из силоксановых и карбосилоксановых звеньев. По данным ряда патентов и публикаций, для них характерны повышенная термическая³⁻¹¹, термоокислительная^{9,10,12} и химическая³ стабильность, радиационная стойкость⁶, а также улучшенные по сравнению с полисилоксанами физико-механические свойства^{6,10}. Карбосилоксановые полимеры можно использовать в качестве тормозных жидкостей^{5,13}, формовочных материалов^{13,14}, резин^{13,14}, пленок^{8,13,14}, ориентированных волокон¹⁴ и связывающих смол в производстве стеклопластиков¹⁵.

Кроме того, представляет значительный интерес изучение структуры, природы связей и свойств нового класса гетероциклических соединений кремния, имеющих органо-неорганический скелет.

Изучение процессов образования ЦКС позволяет, в свою очередь, оценить влияние таких факторов, как число атомов углерода и кремний-функциональных групп в исходной молекуле, их расположение, индукционный и стерический эффекты заместителей и т. п. на способность молекул к циклизации. Знание этих факторов весьма важно при выбо-

ре оптимальных мономеров для получения практически ценных поликонденсационных полимерных материалов на основе полифункциональных мостиковых силанов и позволяет судить о структуре образующихся продуктов.

Первое упоминание о синтезе циклокарбосилоксанов относится к 1947 г.¹⁶, однако ни константы полученных соединений, ни условия проведения реакции авторы не приводят. Вскоре после этого получен восьмичленный гетероцикл 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,6-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан, который и явился первым охарактеризованным представителем класса ЦКС^{3, 17}.

Среди известных к настоящему времени ЦКС описаны соединения, содержащие пять и более атомов в гетероцикле. Простейшие представители ЦКС с четырехчленным 2-окса-1,3-дисилациклобутановым кольцом, по-видимому, химически и термически неустойчивы, вследствие чего все попытки их синтеза до сих пор приводили к образованию циклических димеров или, реже, полимерных продуктов.

Настоящая работа является первой попыткой дать исчерпывающий обзор и систематизацию сведений, относящихся к соединениям названного типа, содержащихся в журнальных статьях или патентах.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

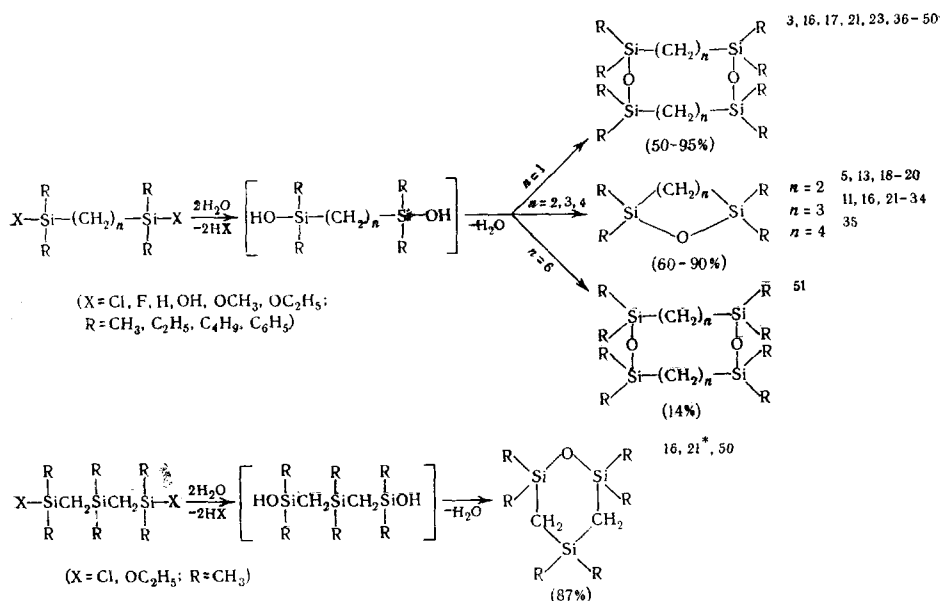
Наиболее распространенные методы образования карбосилоксановых циклов основаны на гидролитической и совместной гидролитической конденсации мостиковых соединений, содержащих гидролизуемые кремнийфункциональные Si—X-группы (X—Cl, F, H, OH, OCH₃, OC₂H₅), гетерофункциональной конденсации мостиковых силанов с силанами или силоксанами, металлоорганическом синтезе на основе силоксанов, содержащих связи галоид—углерод и галоид—кремний, взаимодействии ацетиленовых соединений с дигидриддисилоксанами (циклоприсоединение), синтезе через производные малонового эфира, термической и термокаталитической перегруппировке линейных карбосилоксанов. Кроме этого, известен ряд реакций циклокарбосилоксанов, которые хотя и приводят к образованию новых соединений этого класса, но не включают образование или перестройку циклического скелета молекулы. Эти реакции рассматриваются в главе IV, посвященной химическим свойствам ЦКС.

1. Гидролитическая конденсация полифункциональных кремнийорганических соединений с углеродным мостиком между атомами кремния

Гидролитическая конденсация полифункциональных кремнийорганических соединений $X_nR_{3-n}Si-A-SiR_{3-n}X_n$ (где A — углеродный мостик типа $(CH_2)_n$, —(⌡)— и др.) была применена для синтеза большого числа пяти^{5, 13, 18–20}, шести^{11, 16, 21–34}, семи³⁵, восьми^{3, 16, 17, 21, 23, 36–50}, а также многочисленных⁵¹ и полициклических^{11, 30–32, 45, 46, 52–55} циклокарбосилоксанов.

а. Дифункциональные соединения

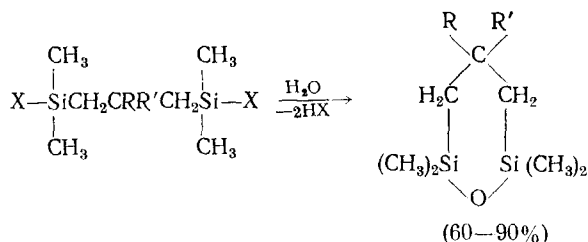
Гидролиз дифункциональных мостиковых ди- или трисиланов приводит к образованию ЦКС по схеме:



Реакцию конденсации проводят при умеренных температурах в массе реагента или в растворителях, часто в присутствии акцептора выделяющегося галогенводорода; конкурирующей реакцией является межмолекулярная конденсация α, ω -силандиола, приводящая к образованию линейных карбосилоксановых олигомеров.

Выход ЦКС зависит от концентрации дифункционального соединения в реакционной смеси: с разбавлением внутримолекулярная конденсация промежуточных силандиолов облегчается. Так, например, выход 1,1,3,3-тетраметил-2-окса-1,3-дисиалациклопептана³⁵ при разбавлении реакционной смеси вдвое повышается с 43 до 85%. При гидролизе 1,3-бис-(диметилхлорсилил)пропана в эфире выход циклического продукта составляет 60–70%¹¹; при аналогичных превращениях 1,2-бис-(диметилхлорсилил)этана¹⁸, но в отсутствие растворителя, образуется в основном олигомер. Последний может быть превращен в ЦКС путем термokatалитической перегруппировки (см. стр. 214).

При гидролизе мостиковых соединений с замещенным углеродным атомом образуются соответствующие С-замещенные ЦКС^{24–27}:

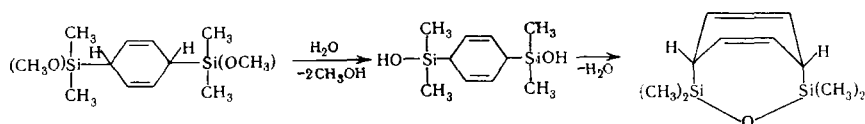


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{CN}, \text{H}$; $\text{R}' = \text{COOH}, \text{COOK}, \text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5$.

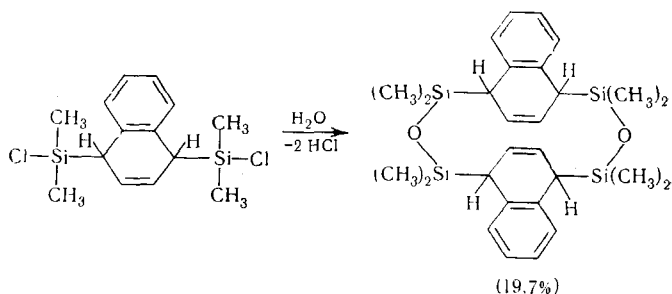
Если между атомами кремния находится циклическая группировка, то процесс циклизации происходит труднее — выход продуктов внутримолекулярной циклизации силандиолов уменьшается. Так, при гид-

* Продукту приписывается формула двенадцатичленного ЦКС $\{[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_2$, которая, по-видимому, является ошибочной, так как физические константы этого соединения тождественны константам шестичленного гетероцикла⁵⁰.

ролизе и конденсации 3,6-бис-(диметилметоксисил)-1,4-гексадиена выход 2,2,4,4-тетраметил-3-окса-2,4-бицикло-[3,2,2]-нона-6,8-диена составляет только 20%⁵⁶:

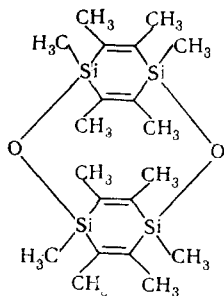


В случае, когда циклогексеновое кольцо конденсировано с ароматическим (например, исходным продуктом является 1,4-бис-(диметилхлорсил)-1,4-дигидронафталин), образуются продукты бимолекулярной конденсации⁵⁷:



Продукт внутримолекулярной конденсации в этом случае обнаружен не был.

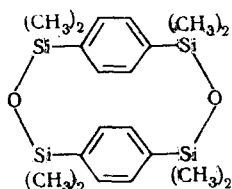
Если атомы кремния в дифункциональном соединении входят в циклогексадиеновое кольцо, ЦКС с одной силоксановой группой не наблюдаются даже при проведении реакции в сильно разбавленном растворе, а соответствующий циклический димер образуется с выходом 1—5%. Так, при обработке 1,4-дихлоргексаметил-1,4-дисилациклогекса-2,5-диена безводным гидразином наряду с полимером образовывалось некоторое количество (1,1)-парациклофана⁵⁸:



Это же соединение было синтезировано при взаимодействии эквимольных количеств 1,4-дихлоргексаметил-1,4-дисилациклогекса-2,5-диена и 1,4-дигидрогексаметил-1,4-дисилациклогекса-2,5-диена.

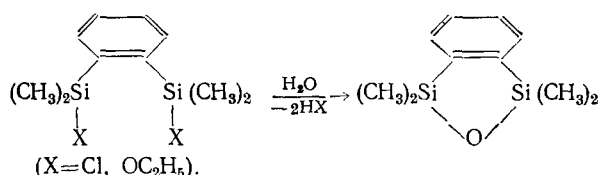
По данным работ^{14, 59} при гидролизе дифункциональных соединений с пара-замещенным ароматическим мостиком, например, 1,4-бис-(диметилхлорсил)бензола, циклические соединения не образуются вовсе; основным продуктом реакции является соответствующий силандиол, который при дегидратации образует полимер. Однако Маккею⁶⁰, проводившему эту реакцию в присутствии трифторуксусной кислоты и в разбавленном бензольном растворе, удалось выделить циклический про-

дукт межмолекулярной конденсации пара-бис-(диметилгидроксисилил) бензола:



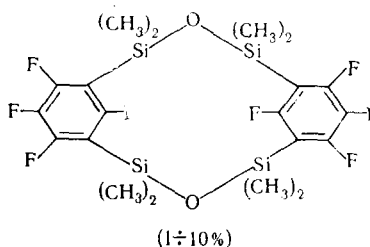
Следует отметить, что более поздние попытки получения этого соединения⁶¹ путем гидролиза пара-бис-(диметилгидридсилил)бензола или конденсации пара-бис-(диметилгидроксисилил)бензола даже в очень разбавленных растворах не привели к успеху; основными продуктами реакции были линейные полимеры с молекулярным весом $2 \div 7 \cdot 10^3$, при термokatалитической перегруппировке которых образуется указанный выше циклический димер (см. стр. 214).

В отличие от пара-дисилилзамещенных бензолов при гидролизе орто-замещенных соединений, например, орто-бис-[диметилхлор(этоксисилил)бензола^{62, 63}, образуется некоторое количество продукта внутримолекулярной циклизации:

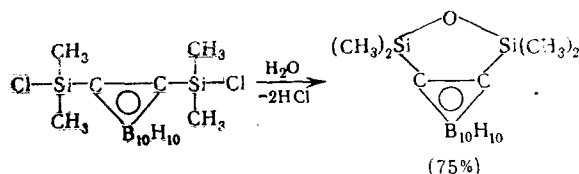


Аналогичное соединение с перфторфениленовым ядром было получено при гидролизе орто-бис-(диметилгидридсилил)тетрафторбензола⁶⁴.

При действии соляной кислоты на мета-бис-(диметилгидроксисилил)тетрафторбензол или при гидролитической конденсации мета-бис-[диметилгидрид(хлор)силил]тетрафторбензола, а также в результате внутримолекулярной конденсации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(диметилгидридсилил)тетрафторфенил)дисилоксана образуется димерный циклокарбосилоксан^{64, 65}:



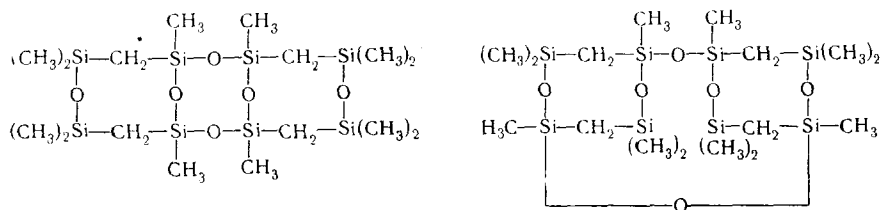
Методом гидролитической конденсации был получен также циклический оксидсилакарборан⁶⁶:



При кипячении бензольного раствора 1-[мета-(этоксидиметилсилил)фенил]-3-[пара-(этоксидиметилсилил)фенил]-гексафторпропана^{67, 68} с 50%-ной серной кислотой образуется полимер, который может быть превращен в соответствующий циклокарбосилоксан (см. стр. 214).

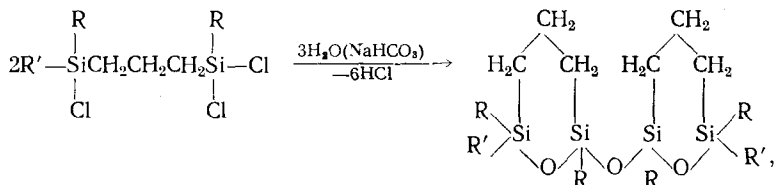
б. Трифункциональные соединения

Гидролитическая конденсация соединений с углеродными мостиками между атомами кремния и с числом гидролизующихся групп больше двух, как правило, приводит к образованию полициклических циклокарбосилоксанов^{11, 30-32, 45, 46, 52-55}. Так, гидролиз (диметилэтоксидиметилдиэтоксидиметил)метана в эфирном растворе приводит к образованию с выходом 20% соединения, которому приписываются следующие возможные структуры:



По мнению авторов^{45, 46}, первая структура более вероятна.

При гидролизе трихлорсодержащих дисиланов с триметиленовым мостиком в эфирном растворе образуются бициклические карбосилоксаны^{11, 30-32}:

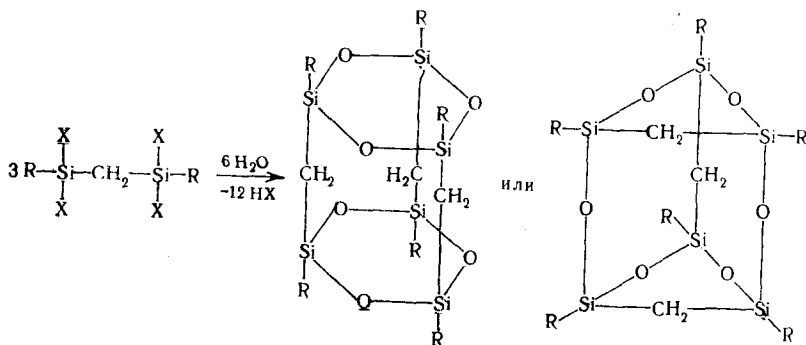


где $R=R'=CH_3$ (62,5%); $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$.

Гидролиз аналогичного соединения с фениленовым мостиком — 1-метилфенилхлорсилил-4-фенилди-хлорсилилбензола — в кислой среде не приводит к образованию бициклического соединения указанного выше типа; вместо него образуется олигомер⁵⁵.

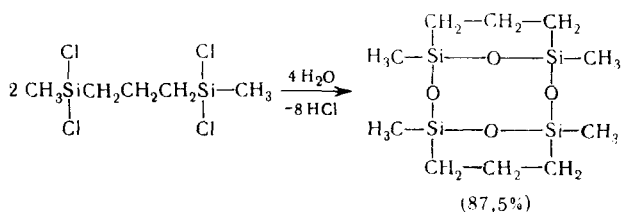
в. Тетрафункциональные соединения

При гидролитической конденсации симметричных тетрафункциональных дисилилметанов^{45, 46, 52, 53, 69} образуются ЦКС «клеточной» структуры:



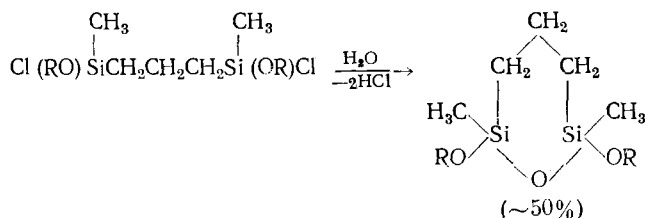
Хотя авторы^{45, 46, 52} отдают предпочтение первой структуре последней формула, по-видимому, более вероятна, так как в спектрах ПМР этого соединения наблюдаются два сигнала неэквивалентных метиленовых протонов^{53, 69}; в первой структуре все метиленовые протоны должны быть эквивалентны.

Методом гидролитической конденсации тетрафункциональных дисиланов с триметиленовыми мостиками в нейтральной среде был получен трициклический ЦКС с высоким выходом:



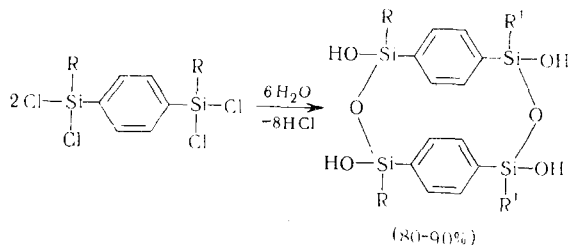
В щелочной и кислой средах выход этого соединения уменьшается до 60,5 и 45%, соответственно^{11, 31, 32}.

При гидролизе 1,3-бис-(метилалкоксихлорсилил)пропанов в присутствии акцептора хлористого водорода (триэтиламин или его смесь с мочевиной) образуются 2,6-диметил-2,6-диалкокси-1-окса-2,6-дисилациклогексаны^{11, 31, 32}, т. е. в данном случае это соединение ведет себя подобно дифункциональным дисиланам:



В присутствии бикарбоната натрия образуется главным образом указанное выше трициклическое соединение.

Гидролитическая конденсация соединений кремния с парафениленовыми мостиками [например, 1,4-бис-(метилдихлорсилил)бензола] приводит к получению нерастворимого полимера; при этом индивидуальные ЦКС не были выделены¹⁰. Однако более детальное исследование этого процесса^{54, 55} показало, что промежуточными продуктами реакции являются циклокарбосилоксаны, содержащие гидроксильные группы:



($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, C_6H_5 ; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$), которые при длительном стоянии в растворах конденсируются, образуя ди- и полициклические соединения.

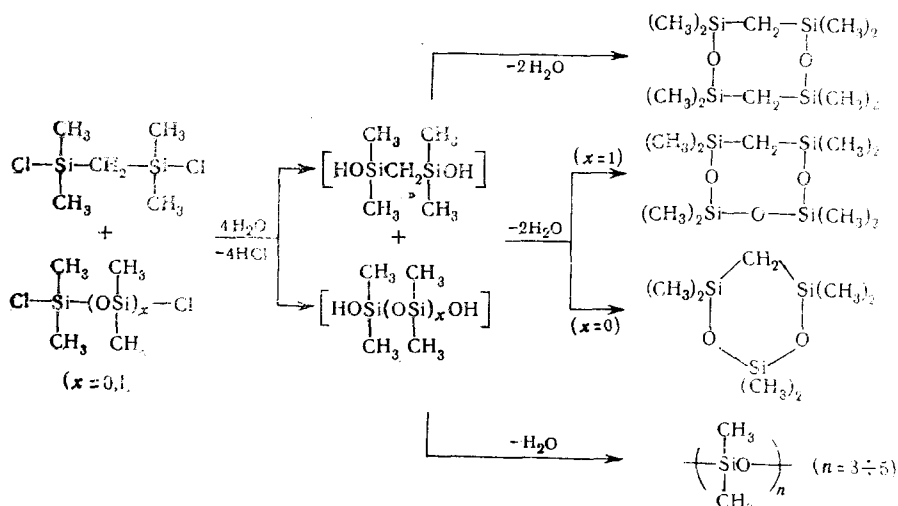
Если гидролиз 1,4-бис-(метилдихлорсилил)бензола проводить в присутствии триметилхлорсилана, то происходит частичное замещение галоида на триметилсилоксигруппу; полное замещение хлора удается осуществить при действии избытка триметилгидроксисилана в присутствии аммиака⁷⁰.

г. Пентафункциональные соединения

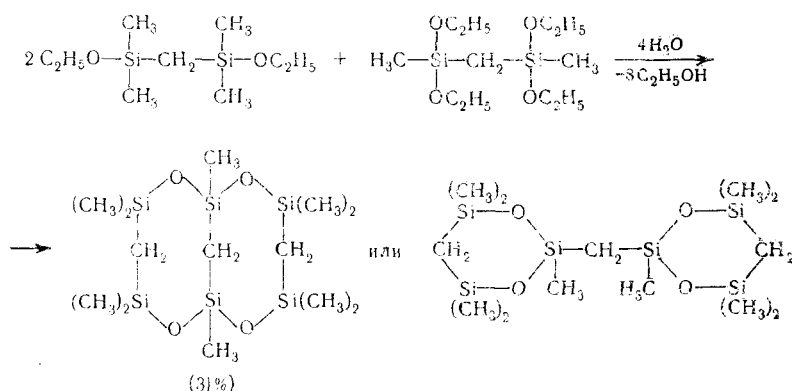
При гидролизе (метилдиэтоксисилилтриэтоксисилил)метана был получен неплавкий, нерастворимый полимер с выходом 96%, структуру которого авторам^{45, 46} установить не удалось. Предполагается, что он содержит циклокарбосилоксановые звенья «клеточного» типа, встроенные в трехмерную структуру.

2. Совместная гидролитическая и гетерофункциональная конденсация

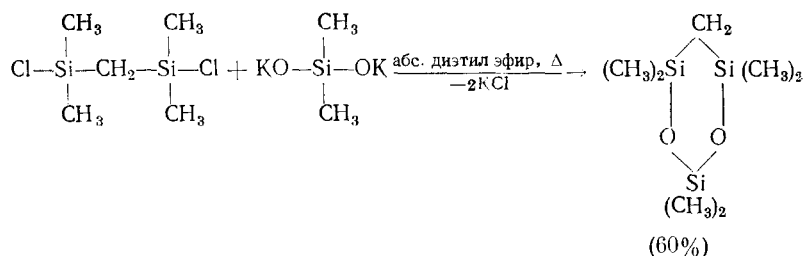
Исследовалась возможность получения ЦКС путем совместной гидролитической конденсации бис-(диметилхлорсилил)метана с диметилдихлорсиланом или 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дихлордисилоксаном^{50, 71}. Состав продуктов согидролиза зависит от соотношения компонентов и количества гидролизующего агента. Оптимальными условиями для получения 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2,4-диокса-1,3,5-трисилациклогексана (выход 64,5%) является эквимольное соотношение дихлоридов и избыток воды; максимальный выход 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,4,6-триокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктана (~40%) достигается также при эквимольном соотношении исходных соединений и стехиометрическом количестве гидролизующего агента. Основные реакции, протекающие при согидролизе, приведены ниже:



Описан согидролиз тетрафункциональных соединений с ди- и трифункциональными производными кремния. Например, кристаллическому продукту, полученному при совместной гидролитической конденсации бис-(диметилэтоксисилил)метана с бис-(метилдиэтоксисилил)метаном^{45, 46}, приписываются следующие возможные структуры:

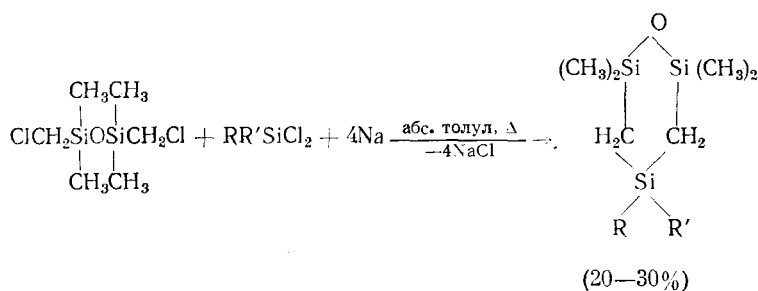


По мнению авторов^{45, 46}, первая формула более вероятна. Гетерофункциональная конденсация для синтеза ЦКС практически не использовалась. Известен всего один пример такого рода синтезов. При взаимодействии бис-(диметилхлорсилил)метана с диметилсиландиолом калия основным продуктом реакции был 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2,4-диокса-1,3,5-трисилациклогексан^{50, 71}:



3. Металлоорганический синтез

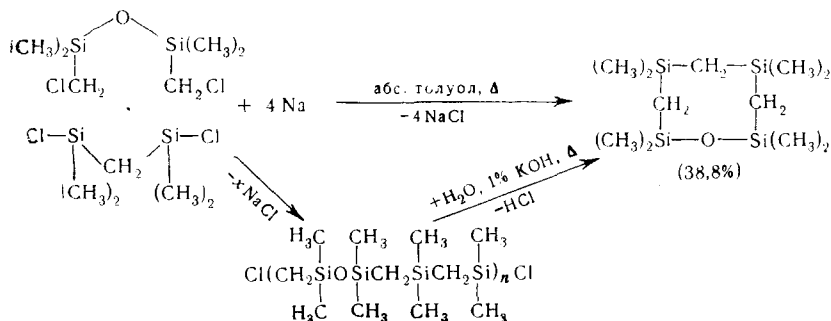
При взаимодействии симметричного бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана и арил(алкил)дихлорсилана с металлическим натрием был получен ряд шестичленных ЦКС⁷²:



где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$. Кроме них образуется значительное количество олигомеров, которые могут быть превращены в шестичленные ЦКС гидролизом и последующей термодинамической перегруппировкой гидролизата; в этом случае общий выход ЦКС может быть увеличен примерно до 70%^{50, 73}.

Аналогичная описанной выше реакция конденсации с магнием приводила к получению ЦКС ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с выходом ~45%⁵⁰.

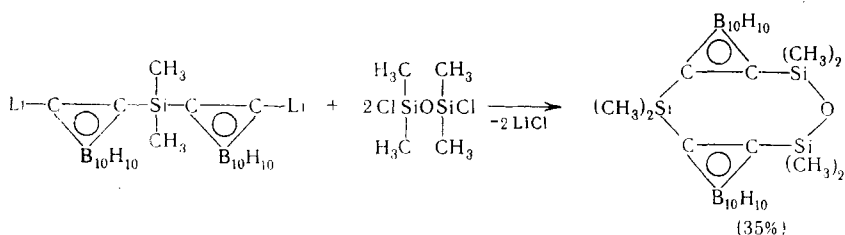
Если вместо диметилдихлорсилана использовать *бис*-(диметилхлорсил)метан, основным продуктом реакции оказывается 1,1,3,5,5,7,7-октаметил-4-окса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан^{49, 50, 73}:



При конденсации 1,5-*бис*-(хлорметил)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана и диметилдихлорсилана в присутствии металлического натрия или магния 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,4'-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан практически не образуется⁵⁰. Оказалось, что в обоих случаях основными продуктами реакции являются шестичленные ЦКС. Их образование, по-видимому, объясняется перегруппировками силоксановых связей в условиях реакции.

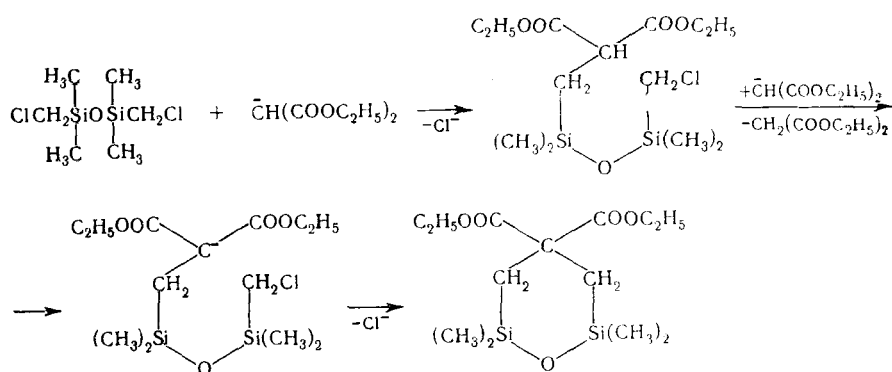
Изучалась⁵⁰ возможность циклизации хлорметилдисилоксанов, содержащих галогид или алкоксигруппу у атома кремния ($\text{ClCH}_2\text{Si} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}; \text{OC}_2\text{H}_5$) с металлическим магнием. Образование продукта внутримолекулярной циклизации исходных соединений — 1,1,3,3-тетраметил-2-окса-1,3-дисилациклобутана — не наблюдалось. Основными продуктами реакции были шести- и восьмичленные метиленилсилоксановые ЦКС.

Циклокарбосилоксан с двумя карборановыми циклами⁷⁴ получен через дилитиевые производные по схеме:

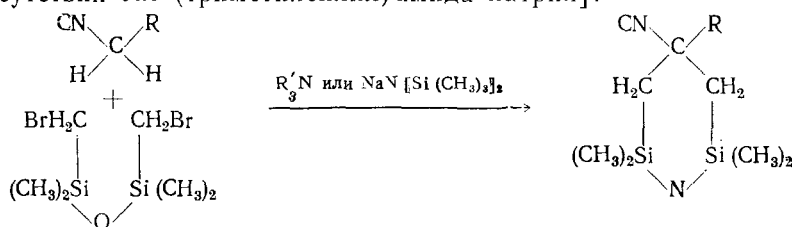


4. Синтез циклокарбосилоксанов конденсацией *бис*-(галогидметил)дисилоксанов с соединениями, содержащими активные атомы водорода

При взаимодействии *симм.бис*-(иодметил)тетраметилдисилоксана с натриймалоновым эфиром был получен циклический диэфир — 1,1-дикарбозтокси-3,3,5,5-тетраметил-4-окса-3,5-дисилациклогексан⁷⁵ (выход 61%). Использование менее реакционноспособного *симм.бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана понижало выход этого гетероцикла до 28%. Предложен следующий механизм реакции:



С-замещенные шестичленные ЦКС образуются также при конденсации *сimm.бис*-(бромметил)тетраметилдисилоксана с эфирами циануксусной кислоты²⁶ (в присутствии третичных аминов) или нитрилами²⁷ [в присутствии *бис*-(триметилсилил) амида натрия]:



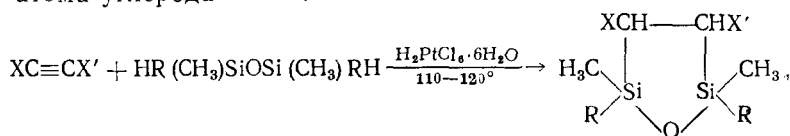
где R=H, CH₃, CN, COOCH₃, COOC₂H₅.

В присутствии триэтиламина конденсация с циануксусным эфиром протекает с выходом ~60%, моноалкилированные продукты в реакционной смеси практически отсутствуют.

При использовании ацетонитрила и *бис*-(триметилсилил) амида натрия выход 2,2,6,6-тетраметил-4-циан-1-окса-2,6-дисиалциклогексана составляет 60—70%. Представляется интересным, что такой реагент как *бис*-(триметилсилил)амид натрия практически не вызывает побочных реакций (расщепление Si—C-связи в Si—CH₂Br, расщепление Si—O-связи, замещение бромметильной группы с образованием Si—CH₂—N и др.). Продукт моноалкилирования ацетонитрила наблюдается лишь в небольшом количестве. Если в эту реакцию берут другие соединения с активными C—H-связями, то выход ЦКС уменьшается²⁷. Например, в случае диэтилового эфира малоновой кислоты и этилового эфира циануксусной кислоты он составляет ~20%. При использовании уксусного эфира образуются лишь следы циклокарбосилоксанов.

5. Взаимодействие замещенных ацетиленов с дигидросилоксанами (циклоприсоединение)

При взаимодействии замещенных ацетиленов с дигидриддисилоксанами в присутствии платинохлористоводородной кислоты в качестве катализатора был получен ряд пятичленных ЦКС с различными заместителями у атома углерода^{9, 76—79}:

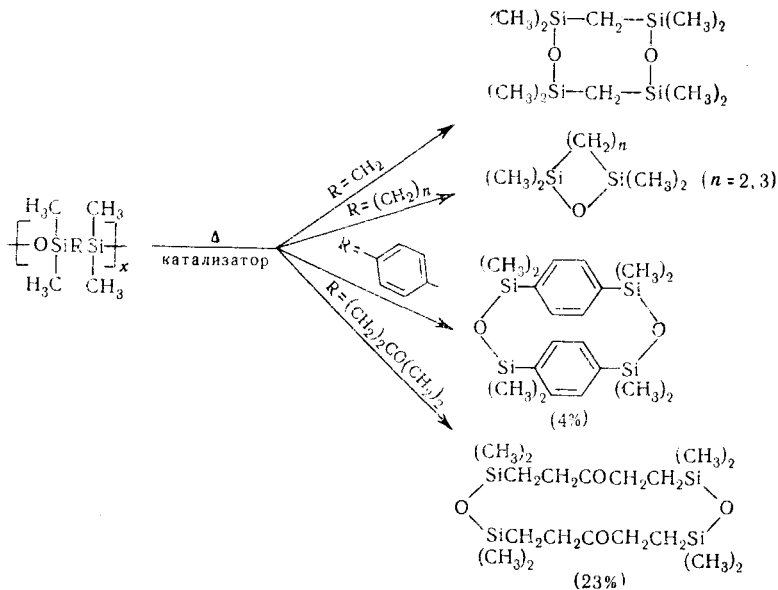


где $X=H, C_6H_5, C_4H_9, \alpha-C_{10}H_7$, $X'=H, CH_3, C_6H_5$; $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$.

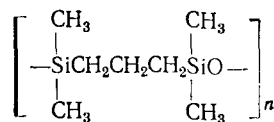
Выход ЦКС колеблется между 5 и 75% в зависимости от строения исходных реагентов и условий реакции. Установлено, что на склонность к образованию циклического соединения большое влияние оказывает природа заместителей у атомов углерода в ацетилене и у кремния в дигидриддисилоксане. По степени влияния на способность к образованию циклов заместители у углерода в ацетилене можно расположить в следующий ряд: арил > алкил > водород, а радикалы у кремния этил > фенил > метил.

6. Термокаталитическая и термическая перегруппировка линейных карбосилоксанов

Термокаталитическую перегруппировку олигомерных продуктов, содержащих силоксановые и кремнийуглеводородные фрагменты, можно использовать в качестве препаративного метода получения ряда ЦКС. Такие олигомеры обычно являются сопутствующими продуктами в синтезе циклокарбосилоксанов. В качестве основных они получают, например, в реакции полиприсоединения α, ω -дигидриддисилоксанов к диенам и ацетилену^{9, 76–85}, сополимеризации циклосилоксанов с 1,3-дисициклобутанами⁵⁰ и, разумеется, при полимеризации ЦКС. При достаточно высоких температурах (до 300°) в присутствии каталитических количеств щелочей или кислот происходит разрыв силоксановой связи в линейных карбосилоксановых олигомерах и образование ЦКС («силокси — силокси» перегруппировка). В частности, этот метод оказался удобным для получения пяти-^{5, 13, 18–20}, шести-^{28, 29, 50, 71, 73}, восьми-^{48, 50, 71, 73}, шестнадцатичленного⁸⁶ соединений, а также ЦКС с пара-фениленовыми мостиками⁶¹:

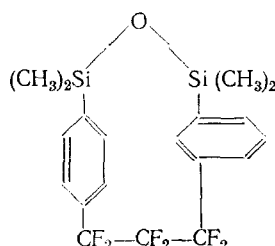


При термическом распаде полимера состава



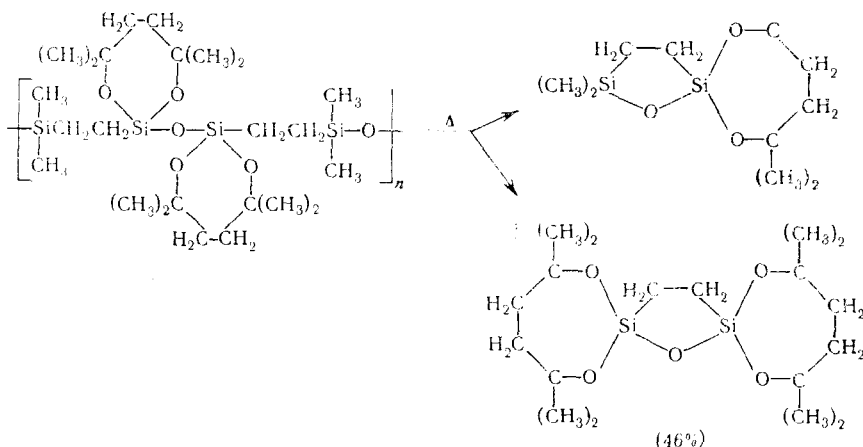
основным продуктом является шестичленный гетероцикл — 2,6-дисицикло-1-окса-1,3-гексан¹¹.

Оксадисила-(3,3)-метапарациклофан

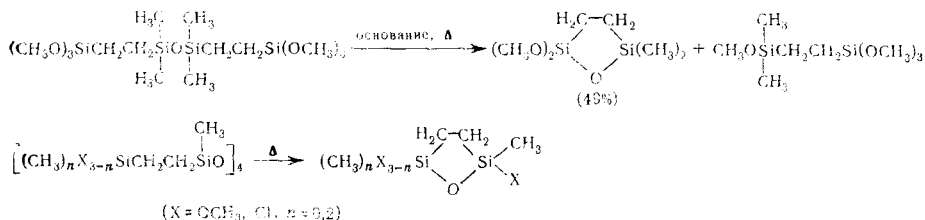


был получен при нагревании линейного полимера соответствующей структуры в вакууме ^{67, 68}.

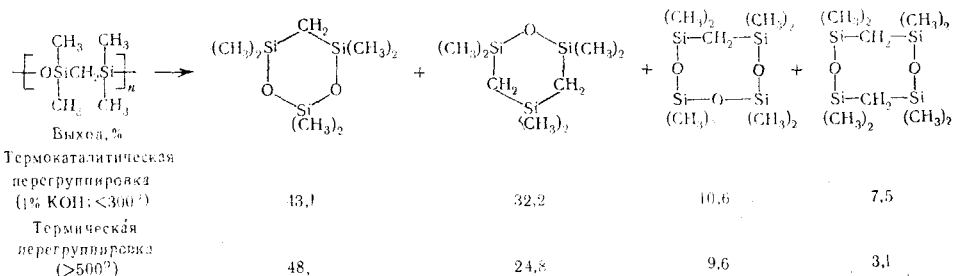
Термической перегруппировкой кремнийорганических олигомеров получены также оксадисилациклопентановые гетероциклы ⁸⁷:



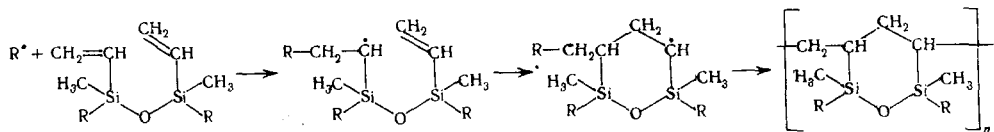
Разновидностью описанного способа получения ЦКС являются термические и термokatалитические «алкокси — силокси» и «хлор — силокси» перегруппировки соответствующих соединений ⁸⁷:



Ниже приводится пример термической и термokatалитической перегруппировок олигомерных карбосилоксанов, включающих разрыв не только Si—O, но и Si—C-связей цепи ⁵⁰:



некоторых полифункциональных винилсилоксанов 28, 29, 92:

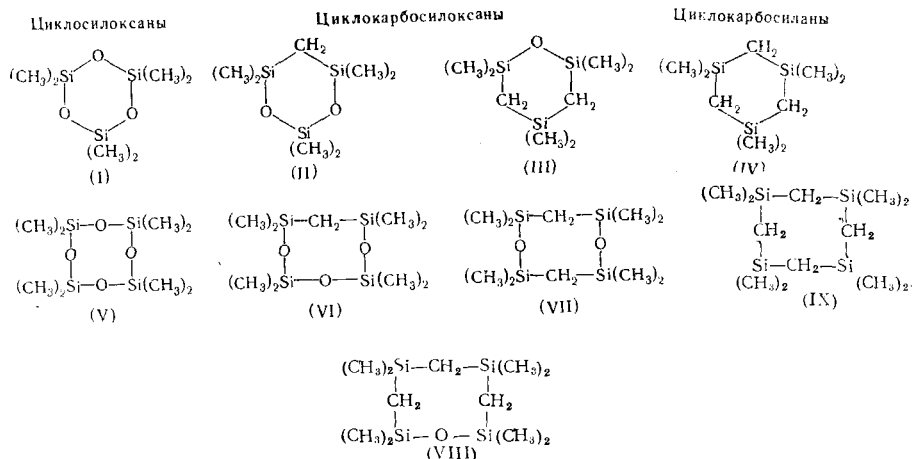


где $R=CH_3, C_6H_5$.

Определенный интерес для синтеза ЦКС могут представлять термические перегруппировки ЦКС с изменением скелета (см. стр. 233).

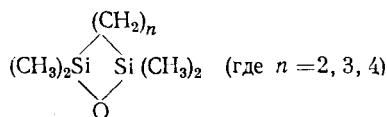
III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Циклокарбосилоканы представляют собой жидкие или кристаллические вещества (табл. 1—2). Температура кипения, показатель преломления и удельный вес ЦКС закономерно изменяются по мере замены силоксанового кислорода на метиленовую группу. Так, в ряду шести- и восьми-членных гетероциклов



температура кипения и показатель преломления линейно увеличиваются, а удельный вес уменьшается с увеличением числа метиленовых групп^{49, 50, 73}. Теплопроводность указанных соединений в газообразном состоянии также уменьшается линейно с увеличением числа метиленовых групп⁵⁰, исключение составляют циклосилоканы, теплопроводность которых ниже, чем у соответствующих ЦКС с одной метиленовой группой.

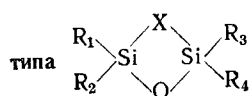
ИК-спектры широко привлекали многие авторы^{9, 11, 18, 24, 35, 48-58, 60, 62-69, 71, 79, 87, 92-99} для исследования структуры различных ЦКС. В спектрах соединений этого класса наиболее характеристичны полосы валентных колебаний силоксановых связей; в ряде случаев полезная информация о структуре ЦКС может быть получена при анализе полос, обусловленных углеродным мостиком. При сравнении положения полосы Si—O—Si-связи у соединений



Физические свойства циклокарбосилоксанов

№№ п/п	V	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
3	(CH ₂) ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
4	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
5	(CH ₂) ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
6	(CH ₂) ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
7	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₁₁
8	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
9	(CH ₂) ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
10	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃
11	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃
12	(CH ₂) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
13	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
14	(CH ₂) ₂	CH ₃	Cl	Cl	Cl
15	(CH ₂) ₂	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉
16	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	OC(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂ O	
17	(CH ₂) ₂	OC(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂ O		OC(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂ O	
18	CH(C ₆ H ₅)CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
19	CH(C ₂ H ₅)CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
20	CH(C ₆ H ₅)CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
21	CH(C ₆ H ₅)CH(CH ₃)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
22	CH(C ₄ H ₉)CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
23	CH(α-C ₁₀ H ₁₇)CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
24	[CH(C ₆ H ₅)] ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
25	[CH(C ₆ H ₅)] ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
26	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
27	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
28	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
29	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
30	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁
31	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₅
32	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl
33	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃
34	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉
35	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-OC ₃ H ₇
36	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-OC ₄ H ₉
37	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-OC ₅ -H ₁₁
38	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉
39	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ COO
40	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ N
41	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ O
42	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl

ТАБЛИЦА 1



Брутто формула	Мол. вес	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Ссылки на литературу
Si ₂ C ₉ H ₁₀ O ₁	160,4	124/735	—	1,4142*	0,8550*	68,0	18
		125/734	—	1,4155*	0,8616*	68,0	5, 20, 100
Si ₂ C ₁₁ H ₁₁ O ₁	222,4	146/50	—	1,4962*	0,9740*	87,0	18
		144/50	—	1,4962*	0,9742*	90,8	5, 20
Si ₂ C ₁₀ H ₂₀ O ₁	284,5	182/10	—	1,5492*	1,047*	69,0	18
		158—160/3	—	1,5502*	1,0378*	5,0	9
Si ₂ C ₁₀ H ₂₀ O ₁	284,5	181/11	—	1,5492	1,044	75,0	18
Si ₂ C ₁₁ H ₂₂ O ₁	346,6	241/11	—	1,5860	1,092	86,0	18
Si ₂ C ₁₂ H ₂₄ O ₁	408,7	—	80—81	—	—	78,0	5, 18
Si ₂ C ₁₀ H ₂₀ O ₁	216,5	—	—	—	—	—	5
Si ₂ C ₁₁ H ₂₂ O ₁	314,7	—	—	—	—	—	5
Si ₂ C ₁₁ H ₂₂ O ₁	188,4	27,5—30/1	—	1,4360	0,8797	3,2	9, 79
Si ₂ C ₉ H ₁₀ O ₂	176,2	30/5,5	—	—	—	48,0	87
Si ₂ C ₁₀ H ₁₁ O ₃	192,2	52/15	—	—	—	49,0	87
Si ₂ C ₉ H ₁₁ O ₄	208,2	61/4,5	—	—	—	36,0	87
Si ₂ C ₉ H ₁₁ O ₁ Cl ₁	180,7	~120	—	—	—	82,0	87
Si ₂ C ₉ H ₁₁ O ₁ Cl ₃	221,5	50—60/4—5	—	—	—	39,0	87
Si ₂ C ₁₁ H ₁₀ O ₃	392,3	119/0,01	—	—	—	43,0	87
Si ₂ C ₁₂ H ₂₂ O ₃	274,3	55/0,2	—	—	—	—	87
Si ₂ C ₁₃ H ₂₆ O ₃	388,3	97/0,05	78—80	—	—	46,0	87
Si ₂ C ₁₂ H ₂₀ O ₁	236	82—83/3	—	1,5038	0,9680	16,0	9, 77, 79
Si ₂ C ₁₄ H ₂₄ O ₁	264	119—120/3	—	1,5050	0,9689	40,5	9, 77, 79
Si ₂ C ₂₂ H ₂₁ O ₁	360,5	178—180/3	—	1,5858	1,0784	28,0	9, 79
Si ₂ C ₁₁ H ₂₇ O ₁	278	110/2	—	1,5003	0,9602	10,0	9, 79
Si ₂ C ₁₂ H ₂₀ O ₁	244	70/1	—	1,4470	0,8701	14,6	9, 79
Si ₂ C ₁₁ H ₂₆ O ₁	314	156—159/2	—	1,5580	1,0302	40,0	9, 79
Si ₂ C ₁₁ H ₂₁ O ₁	312,5	133—134/2	76—77	—	—	51,0	9, 79
Si ₂ C ₂₀ H ₂₀ O ₁	340,0	154—156/3	~0	1,5668	1,0232	74,5	9, 77, 79
Si ₂ C ₇ H ₁₁ O ₁	174,4	146/760	—	1,4240	0,8679	—	23, 24
		146/761	—	1,4263	0,8735	79,4	2, 30, 31, 101
Si ₂ C ₉ H ₂₀ O ₁	188,4	48—49/10	—	1,4324	0,8796	37,8	11, 103
Si ₂ C ₉ H ₂₂ O ₁	202	61/2	—	1,4368	0,8791	68,0	2, 11, 31
Si ₂ C ₁₀ H ₂₁ O ₁	212	75/2	—	1,4394	0,8776	69,4	2, 11, 31
Si ₂ C ₁₁ H ₂₁ O ₁	230,0	116—117/25	—	1,4385	0,8726	28,0	11, 103
Si ₂ C ₁₂ H ₂₁ O ₁	236,4	98/2	—	1,4990	0,9758	—	2, 11, 31
		128—129/25	—	1,4969	0,9747	64,6	28, 29
Si ₂ C ₁₂ H ₁₇ Cl ₁ O ₁ 2	270,5	115—116/3	—	1,5100	1,0612	57,2	11, 103
Si ₂ C ₇ H ₁₅ O ₂	190	49—50/10	—	1,4254	0,9378	66,0	11, 33
Si ₂ C ₇ H ₁₇ O ₂	204	59—62/10	—	1,4264	0,9295	81,6	11, 33
Si ₂ C ₉ H ₂₁ O ₂	218	71—73/17	—	1,4253	0,9177	56	11, 33
Si ₂ C ₁₀ H ₂₁ O ₂	232	86—87/10	—	1,4322	0,9178	60,5	11, 33
Si ₂ C ₁₁ H ₂₂ O ₂	242	98—99/7	—	1,4338	0,9125	67,5	11, 33
Si ₂ C ₁₂ H ₂₀ O ₂	252	115—116/7	—	1,4888	1,0145	60,7	11, 33
		134,5/16	—	1,4810	1,0071	—	11
Si ₂ C ₈ H ₁₈ O ₃	218	79—80/14	—	1,4343	0,9922	60,2	11, 33
		74—75/10	—	1,4316	0,9976	91,0	11, 33
Si ₂ C ₁₀ H ₂₁ O ₁ N ₁	231	98—100/7	—	1,4438	0,9047	62,0	11, 33
Si ₂ C ₁₃ H ₂₃ O ₃	266,4	130—132/10	—	1,4848	1,0080	64,5	33
Si ₂ C ₉ H ₁₁ O ₁ Cl ₁	194,8	50—52/7	—	1,4412	1,014	68,0	2, 11, 38
		50—52/11	—	1,4419	—	74,0	11
		67/25	—	—	—	58,4	30, 31

№№ п/п	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
43	(CH ₃) ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl
44	(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃
45	(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
46	(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ O	CH ₃	OC ₆ H ₅
47	(CH ₃) ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃
48	(CH ₃) ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
49	(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	OC ₂ H ₅
50	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>i</i> -OC ₃ H ₇	CH ₃	<i>i</i> -OC ₃ H ₇
51	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>i</i> -OC ₄ H ₉	CH ₃	OC ₆ H ₅ CH ₂
52	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>n</i> -OC ₄ H ₉	CH ₃	<i>n</i> -OC ₄ H ₉
53	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>i</i> -OC ₄ H ₉	CH ₃	<i>i</i> -OC ₄ H ₉
54	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>n</i> -OC ₅ H ₁₁	CH ₃	<i>n</i> -OC ₅ H ₁₁
55	(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>i</i> -OC ₅ H ₁₁	CH ₃	<i>i</i> -OC ₅ H ₁₁
56	(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₆ H ₅	CH ₃	OC ₆ H ₅
57	(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ O	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ O
58	(CH ₃) ₃	CH ₃	OSi(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	OSi(C ₂ H ₅) ₃
59	CH ₂ CH(CH ₂ OH)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
60	CH ₂ CH(COOH)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
61	CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
62	CH ₂ CH(CONH ₂)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
63	CH ₂ CH(CH ₂ NH ₂)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
64	CH ₂ CH(COOK)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
65	CH ₂ C(CN)HCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
66	CH ₂ C(CN)(COOH)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
67	CH ₂ C(CN)(COOK)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
68	CH ₂ C(CN)(CH ₂ OH)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
69	CH ₂ C(CN)(CONH ₂)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
70	CH ₂ C(CN)(CO ₂ CH ₃)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
71	CH ₂ C(CN)(CO ₂ C ₂ H ₅)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
72	CH ₂ C(CN) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
73	CH ₂ C(CN)(CH ₃)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
74	CH ₂ C(CH ₂ OH) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
75	CH ₂ C(CH ₂ NH ₂) ₂ (CH ₂ OH)CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
76	CH ₂ C(CH ₂ NH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
77	CH ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
78	CH ₃ COCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
79	CH ₃ Si(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Брутто формула	Мол. вес	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Ссылки на литературу
$Si_2C_6H_{13}O_1Cl_1$	230,0	64—66/7 90—91/15	— —	1,4570 1,4592	1,1655 1,1680	77,0 27,0	11, 33 11, 33
$Si_2C_{12}H_{30}O_2$	252,4	92—95/1	—	1,5130	1,044	16,8	32
$Si_2C_{17}H_{22}O_1$	298,4	142,5—143/1 135—137/1	— —	1,5495 1,5545	1,0509 1,0500	31,1 —	31, 32 11
$Si_2C_{15}H_{20}O_3$	310,4	90—93/1	—	1,4825	1,022	32,0	31, 32
$Si_2C_7H_{11}O_3$	206,4	59—61/7	—	1,4250	1,001	57,4	11, 31, 32
$Si_2C_{12}H_{20}O_2$	252,3	94—95/1	—	1,4592	1,168	16,8	11
$Si_2C_9H_{22}O_3$	234,5	32—34/2	—	1,4250	0,9655	51,7	11, 22, 31, 32
$Si_2C_{11}H_{20}O_3$	262,4	53—54/1	—	1,4240	0,9371	39,8	11, 31, 32
$Si_2C_{13}H_{20}O_3$	310,5	90—92/1	—	1,4825	1,022	—	11
$Si_2C_{13}H_{30}O_3$	290,2	122—123/4	—	1,4345	0,9477	38,6	11, 31, 32
$Si_2C_{13}H_{30}O_3$	290,2	68—69/1	—	1,4300	0,9286	49,5	11, 31, 32
$Si_2C_{15}H_{34}O_3$	318,6	91—93/1 105—107/2	— —	1,4380 1,4378	0,9346 0,9311	38,5 —	11, 31, 32 11
$Si_2C_{15}H_{34}O_3$	318,6	97—98/1	—	1,4360	0,9306	43,1	11, 31, 32
$Si_2C_{17}H_{22}O_3$	330	139—140/1	—	1,5285	1,100	42,0	11, 31, 32
$Si_2C_{19}H_{20}O_3$	358,5	173—174/1	—	1,5220	1,083	74,5	11, 31, 32
$Si_4C_{17}H_{42}O_3$	406,9	137—139/2 168—173/8 123—125/1	— — —	1,4430 1,4433 1,4432	0,9340 0,9345 0,9292	70,5 85,0 —	11, 31, 32 11, 33 11
$Si_2C_3H_{20}O_2$	204,4	68/0,4 81—83/2 70/0,5	— — —	1,4516 1,4498 1,4509	— — —	72,0 78,0 73,0	27 27 27
$Si_2C_6H_{11}O_3$	218,4	— — — —	142—143 145 143—144 142—144	— — — —	— — — —	83,0 91,0 80,0 79,7	26 73 25 24
$Si_2C_{10}H_{22}O_3$	246,5	102/11 75—77/0,5	— —	1,4392 1,4390	0,9718 1,043	96,0 79,0	73 24, 27
$Si_2C_6H_{19}N_1O_2$	217,4	—	137—140	—	—	90,0	26
$Si_2C_6H_{21}N_1O_1$	203,4	87—88/12 45/0,3	— —	1,4518 1,4521	— —	75,0 70,0	26 27
$Si_2C_6H_{17}K_1O_3$	256,5	—	—	—	—	~400	26
$Si_2C_6H_{17}N_1O_1$	199,4	105/12 105—108/11	55—56 —	— —	— —	71,0 68,0	26 27
$Si_2C_9H_{17}N_1O_3$	243,4	— —	131—131,5 128,5—129,5	— —	— —	72,0 94,7	26 24, 25
$Si_2C_9H_{11}K_1N_1O_3$	281,5	— —	— —	— —	— —	98,0 77,0	26 24
$Si_2C_9H_{19}N_1O_2$	229,4	— —	99—101 100—101	— —	— —	83,0 89,0	27 27
$Si_2C_9H_{13}N_2O_2$	242,4	—	166—167,5	—	—	74,0	26
$Si_2C_{10}H_{19}N_1O_3$	257,5	115—117/3	29—30	—	—	—	26
$Si_2C_{11}H_{21}N_1O_3$	271,5	90/0,3	31—32	—	—	59,0	26
$Si_2C_9H_{10}N_2O_1$	224,4	—	138—138,5	—	—	27,0	27
$Si_2C_9H_{19}N_1O_1$	213,4	98—102/13	80—83	—	—	43,0	27
$Si_2C_9H_{22}O_3$	234,4	120/0,5 —	90—92 93—94	— —	— —	20,0 75,0	27 27
$Si_2C_9H_{23}N_1O_2$	233,5	—	100—101	—	—	40,0	27
$Si_2C_9H_{24}N_2O_1$	232,5	112—114/2	—	1,4798	—	65,0	27
$Si_2C_{13}H_{21}O_3$	318,5	134/6—7 95—97/1,5	— —	1,4485 1,4465	1,043	61,0 21,0	73 27
$Si_2C_7H_{11}O_2$	—	—	—	—	—	—	27
$Si_3C_6H_{22}O_1$	218,4	90—93/45 179—180 179—180 179—180 77/27	— —13,5 —13,5 —13,5 —	1,4385 1,4370 1,4370 1,4370 1,4371*	0,8844 0,8760 0,8760 0,8760 0,8720*	25,9 67,8 15,0 87,3 —	72 50, 73 48, 50 50 21

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Брутто формула	Мол. вес	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Ссылки на литературу
$Si_3C_{20}H_{28}O_1$	246,0	97—100/15	—	1,4524	0,8930	29,9	70
$Si_3C_{13}H_{21}O_1$	280,6	134—138/8	—	1,5112	0,9607	10,5	70
$Si_3C_7H_{20}O_2$	220,4	156—157	—28,0	1,4113	0,9040	66,0	50, 71, 73
		156—157		1,4113	0,9040	45,0	48, 50
$Si_2C_8H_{20}O_1$	188,4	169/730	—	1,4340	0,8794	85,0	35
$Si_2C_{13}H_{21}O_1$ <i>цис</i>	312,5	158—160/3	—	1,5473	—	—	90, 133
$Si_2C_{13}H_{21}O_1$ <i>транс</i>	312,5	160—164/3	—	1,5479	—	—	90, 133
$Si_2C_6H_{14}F_2O_1$ <i>цис</i>	196,2	55/15	—	1,4035	—	68,0	133
$Si_2C_6H_{14}F_2O_1$ <i>транс</i>	196,2	—	—	1,4020	—	50,0	133
$Si_4C_{10}H_{22}O_2$	292,7	213—213,5	30,0	1,4341	0,9039	—	17, 36
		213—214/768	28,6÷29,0	1,4328*	0,9035*	95,0	45, 46
		103—104/20	28—29	—	—	50,0	3, 44
		208—209	30,0	1,4345	0,9048	70,6	41—43
		213—214	27,4	1,4345	0,9048	60,0	48, 50, 71, 73
		213—214	—	1,4328*	0,9042*	78,0	21
$Si_4C_{15}H_{44}O_2$	404,6	154—155/2	—84	1,4683	0,9361	74,3	40—43
		165/3	—	1,4662	0,9330	—	40—43
$Si_4C_{31}H_{70}O_2$	629,2	214—216/1	—64	1,4649	0,8907	63,5	41—43
$Si_4C_9H_{26}O_3$	294,7	192—193	—22,3	1,4182	0,9354	39,4	50, 71, 73
$Si_4C_{11}H_{30}O_1$	290,7	235—236	37,0	1,4533**	0,8825**	38,8	50, 73
$Si_4C_1H_{40}O_4$	432,9	—	129—130	—	—	23,0	86, 93
$Si_4C_{20}H_{42}O_2$	433,0	—	47,5—48,4	—	—	14,0	51
$Si_2C_{10}H_{14}O_1$	208,4	91—94/20	33,0	1,4950	0,9727	7,5	63
		117/53	38,5	1,4892*	0,960*	—	62
$Si_2C_{20}H_{12}F_2O_2$	280,3	—	49—51	—	—	5,2	64
$Si_2C_{19}H_{20}F_6O_1$	434,5	—	80—81,5	—	—	12,0	67, 68
$Si_2C_{10}H_{11}O_1$	210,4	—	71—72	—	—	20,0	56
$Si_2C_6H_{22}B_{10}O_1$	274,5	—	—	—	—	75,0	66
$Si_3C_{10}H_{32}B_{20}O_1$	474,9	—	207—208	—	—	35,0	74
$Si_2C_{20}H_{21}F_8O_2$	560,6	—	136—137	—	—	1,5	64
		—	136,3—137	—	—	10,0	65
$Si_4C_{20}H_{32}O_2$	416,8	—	207—208	—	—	10,0	60
		—	208	—	—	4,0	61
$Si_4C_{30}H_{42}O_3$	625,2	—	—	—	—	—	61
$Si_4C_{13}H_{22}O_6$	424,7	—	—	—	—	82,7	54
$Si_4C_{28}F_2O_6$	548,8	—	—	—	—	89,3	54
$Si_4C_{35}H_{32}O_6$	673	—	93—104	—	—	83,5	55
$Si_6C_{22}H_{40}O_6$	569,1	—	—	—	—	83,5	70
$Si_8C_{23}H_{58}O_6$	713,4	217—220/2	—	1,4610	0,9680	7,0	70
$Si_4C_2H_{40}O_2$	520	—	Т. стекл. 80—82°	—	—	19,7	57
$Si_4C_{20}H_{38}O_2$	420,2	—	Т. возг. 268	—	—	5,0	58, 132

Физические свойства полициклических циклокарбосилоксанов

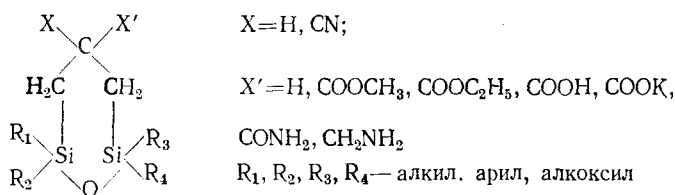
ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Циклокарбосилоксаны	Брутто формула	Мол. вес	Т. кип., °С (мм. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Ссылки на литературу
1	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_2$	$\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_4$	320,4	138—140/30	101—102	—	—	87,5	11, 31, 32
2	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{R})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_2$ R=CH ₃	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3$	334,7	142/21	—	1,4429	0,9710	62,5	2, 11, 30, 31
3	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{R})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_2$ R=C ₆ H ₅	$\text{Si}_4\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$	458,0	225—226/2	—	1,5222	1,070	—	11, 31, 32
4	$\left[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCO} \right]_2\text{O}$	$\text{Si}_4\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_5$	418,8	160/0,8	—	1,4638	—	84,0	27
5	$\left[\begin{array}{c} (\text{O})_{1/2} \quad (\text{CH}_2)_{1/2} \quad (\text{O})_{1/2} \\ \text{OSi}(\text{R}) \quad \text{CH}_2\text{Si}(\text{R}) \quad \text{OSi}(\text{R}) \end{array} \right]_2$ R=CH ₃	$\text{Si}_6\text{C}_9\text{H}_{24}\text{O}_9$	396,7	—	199—202	—	—	92,4	45, 46, 53, 69
6	$\left[\begin{array}{c} (\text{O})_{1/2} \quad (\text{CH}_2)_{1/2} \quad (\text{O})_{1/2} \\ \text{OSi}(\text{R}) \quad \text{CH}_2\text{Si}(\text{R}) \quad \text{OSi}(\text{R}) \end{array} \right]_2$ R=C ₆ H ₅	$\text{Si}_6\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{O}_9$	769,2	—	312—314	—	—	23,0	53, 69
7	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_2$	$\text{Si}_6\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{O}_6$	557,2	125—126/2,5	—	1,4509	1,0350	20,0	45
8	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \right]$	$\text{Si}_6\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{O}_4$	425,0	120—121/8	54,2—54,8	—	—	31,0	45, 46
9	$\left[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{NBH} \right]_3$	$\text{Si}_6\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$	639,8	—	122—124 124—125	—	—	98,0 69,0	26 27
10	$\left[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \text{B} \right]_3$	$\text{Si}_6\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_6$	723,7	230—240/1	157	—	—	70,0	27
11	$\left[\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{OSi}(\text{CH}_3)-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)-\right]$ $\left[-\text{O}(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{Si}-p-\text{C}_6\text{H}_4-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}](\text{CH}_3)\text{SiO}- \right]$	$\text{Si}_8\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_8$	763,5	—	—	—	—	88,6	70
12	$\left[\text{OSi}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} \right]$	$\text{Si}_3\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$	1328,0	—	—	—	—	—	55
13	$\left[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4- \right]$ (μuc-)	$\text{Si}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_1$	210,0	—	—	—	—	~100	91

оказалось, что с уменьшением размера кольца эта полоса смещается от 1018 см^{-1} в семичленном цикле³⁵ до 990 и 930 см^{-1} в шести-^{2, 25-33} и пятичленном^{18, 76-79, 97, 98} циклах соответственно. В ациклических соединениях полоса Si—O—Si-группировки наблюдается в области $1050-1100\text{ см}^{-1}$ ^{9, 48, 89, 96, 103-105}. Этот сдвиг обусловлен тем, что с уменьшением n уменьшается угол Si—O—Si, который был оценен^{98, 99} в 125° (при $n=4$), 120° ($n=3$) и 105° ($n=2$). Вследствие этого напряженность указанных ЦКС с уменьшением n увеличивается. Так, например, энергия напряжения пятичленных циклокарбосилоксанов составляет $8-12\text{ ккал/моль}$ ¹⁸.

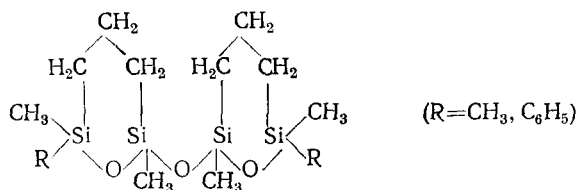
Полоса Si—O—Si-группировки в спектре 1,1,3,3-тетрамethyl-1,3-диси-ла-2-оксаиндана^{63, 97-99} наблюдается также в области 930 см^{-1} .

В шестичленных ЦКС типа



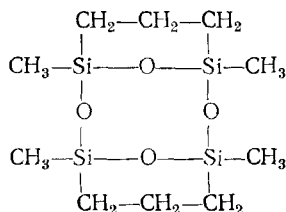
положение максимума полосы Si—O—Si-группировки, почти не зависящее от природы заместителей у атома углерода или кремния^{11, 26-33, 102}, находится в области $990-1000\text{ см}^{-1}$, что соответствует значению угла SiOSi $\sim 110-120^\circ$ ^{25, 26, 95}. Поглощение Si—O—Si-группировки 992 см^{-1} наблюдалось также в ИК-спектре бициклического *цис*-1,6-диметил-11-скса-1,6-дисилабицикло[4,4,1]ундекана⁹¹.

Если в молекуле ЦКС имеются циклическая и ациклическая силоксановые связи, то в ИК-спектре закономерно наблюдаются две соответствующие полосы, причем первая находится в более длинноволновой области. Так, в ИК-спектре соединения



имеются полосы поглощения Si—O—Si-группировки 990 и 1080 см^{-1} , характеризующие циклическую и линейную структуру^{2, 11, 30}, соответственно.

В ИК-спектре соединения



также наблюдаются две полосы Si—O—Si-связи при 1006 см^{-1} (в шестичленном карбосилоксановом кольце) и 1067 см^{-1} (в восьмичленном силоксановом кольце)^{11, 32, 97-99}.

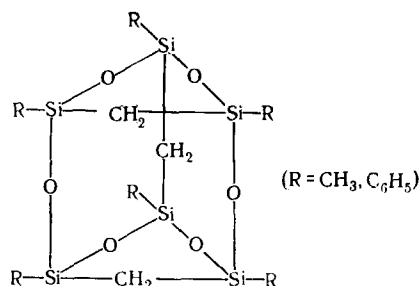
В ряду шестичленных соединений (I—IV) полоса асимметричного колебания Si—O-связи^{48-50, 103-105} находится в области $1020-1030\text{ см}^{-1}$, а полоса деформационного колебания групп CH_2 смещается от 980 до 1050 см^{-1} (в ИК-спектрах II—IV). Таким образом, полоса деформацион-

ных колебаний групп CH_2 кольца в ИК-спектрах соединений (II—IV) более чувствительна к изменению скелета циклической структуры, чем силоксановая полоса.

Расчет интегральных интенсивностей полос асимметрического валентного колебания Si—O -связей и деформационного колебания эндоциклических CH_2 -групп в ИК-спектрах соединений (I), (II) и (IV) (в спектре III такой расчет сильно затруднен из-за невозможности разделения полос) показал, что интегральная интенсивность полосы Si—O -связи сохраняет постоянное значение, а полоса деформационных колебаний CH_2 -групп не имеет стабильного значения интенсивности. Последнее может быть связано с влиянием конформационных изомеров на эти колебания.

Спектры протонного магнитного резонанса. Спектры ПМР шести- и восьмичленных силоксансилметиленовых циклокарбосилоксанов (II), (III) и (VI)—(VIII) имеют два или более сигнала, обусловленных неэквивалентными метильными и метиленовыми протонами, причем последние проявляются в более сильном поле ^{50, 73}. С увеличением размера кольца константа спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{CH}_2)$ уменьшается, что, по-видимому, обусловлено увеличением p -характера углерода C—H -связи; соответственно $J(^{29}\text{SiCH}_2)$ увеличивается, что может быть вызвано ростом s -характера Si—C -связи. На основании этих данных сделан вывод о том, что в исследованных ЦКС атом кремния Si—C -связи в кольце имеет меньший s -характер, чем в случае связи Si—C , направленной к метильным группам:

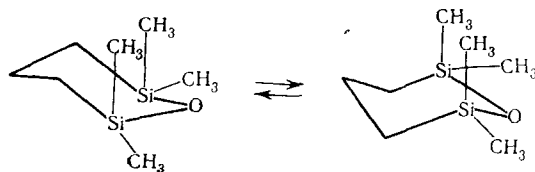
В спектре трициклического соединения:



имеются два сигнала метиленовых протонов, появляющихся в более сильном поле ($\tau = 9,90$ и $9,93$ м. д.) по сравнению с протонами метильных групп ($\tau = 9,61$ и $9,67$ м. д.) ^{53, 69}.

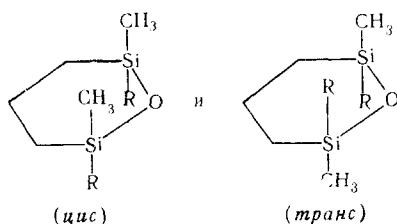
На основании анализа спектров ПМР ряда производных оксидисила-циклогексана (см. стр. 225) сделан вывод о том, что таким гетероциклом присуща конформация «кресла» ^{26, 106}.

Спектр ПМР 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисиалциклогексана ¹⁰⁶ состоит из синглета метильных протонов ($\delta = 0,07$ м. д.), мультиплета α -метиленовых протонов ($\delta = 0,45—0,72$ м. д.) и мультиплета β -метиленовых протонов ($\delta = 1,65—2,1$ м. д.). Вследствие быстрой инверсии «кресло—кресло» аксиальные и экваториальные метильные группы эквивалентны:



Энергия активации конформационных переходов этого соединения оценена в $\approx 3,5$ ккал/моль. Эта величина значительно ниже соответствующих значений 1,1,4,4-тетраметилциклогексана (11 ккал/моль)^{107, 108} и приближается к энергии активации инверсии «кресло — кресло» для 1,1-диметил-1-силациклогексана (5,5 ккал/моль)¹⁰⁹ и 1,1,4,4-тетраметил-1,4-дисициклогексана (6 ккал/моль)¹¹⁰.

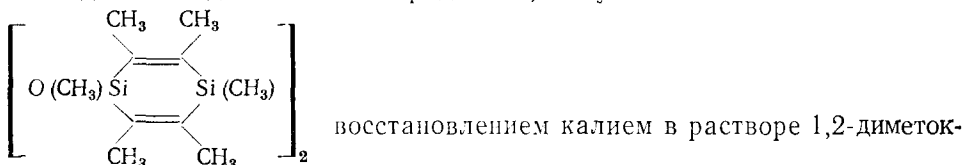
Цис- и *транс*-изомеры оксадисициклогексана:



где $R = \text{OAlk}$, C_6H_5 , имеют характерные спектры ПМР¹⁰⁶. Сигнал протонов метильной группы, находящейся по одну сторону кольца с алкоксильными заместителями, сдвинуты в более слабое поле по сравнению с сигналом такой метильной группы, находящейся в *цис*-положении к метильной или какой-либо другой алкильной группе. В случае метилфенилоксадисициклогексанов¹⁰⁶ сигнал метильной группы, находящейся в *цис*-положении сдвинут в более сильное поле, тогда как *транс*-метильная группа смещается в слабое поле.

Метод ПМР применяли также для анализа пятичленных^{9, 18, 78, 79} и других ЦКС^{27, 58, 64, 68, 69}.

Электронный парамагнитный резонанс. Описано применение метода ЭПР для исследования анион-радикала, полученного из



сиэтана при -80° ⁵⁸. Получен стабильный в течение нескольких часов при -80° анион-радикал, который быстро исчезал при нагревании до комнатной температуры. Анализ спектра показал, что неспаренный электрон полностью делокализован вследствие трансаннулярного взаимодействия, причем делокализация по связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ незначительна.

Масс-спектры. Описано применение масс-спектрометрии для определения молекулярного веса^{11, 58, 97, 111} и направления диссоциации циклокарбосилоксанов при электронном ударе^{11, 58, 111}. Последнее более подробно рассматривается в главе IV.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

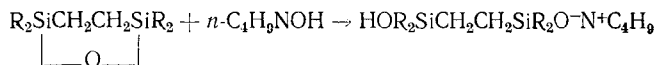
Характерные химические свойства ЦКС определяются, в первую очередь, реакционной способностью связей, образующих гетероцикл. В изученных реакциях наибольшей активностью обладают $\text{Si}-\text{O}$ -связи, меньшей — связи $\text{Si}-\text{C}$; $\text{C}-\text{C}$ -связи углеродного мостика, как правило, устойчивы при химических превращениях ЦКС. С другой стороны, реакции ЦКС могут проходить и с участием функциональных групп, связанных с атомами кремния и углерода.

1. Реакции, протекающие с расщеплением скелета гетероцикла

а. Гетеролитическое расщепление Si—O-связей

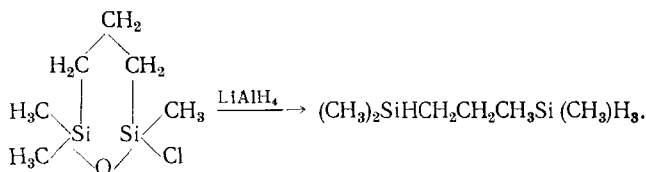
Раскрытие карбосилоксановых циклов в присутствии электрофильных или нуклеофильных реагентов происходит, как правило, с расщеплением силоксановой связи.

Пятичленные ЦКС, подобно циклосилоксанам, могут титроваться гидроокисью тетра-*n*-бутиламмония в пиридине¹¹²:

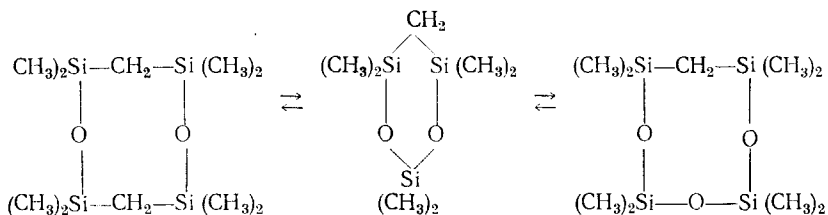


где R = CH₃, C₆H₅.

При гидрировании 2,2,6-триметил-6-хлор-1-окса-2,6-дисилациклогексана литийалюминийгидридом в эфире восстанавливается не только атом хлора у кремния, но и связь Si—O—Si, в результате образуется соединение линейной структуры^{11, 33}:



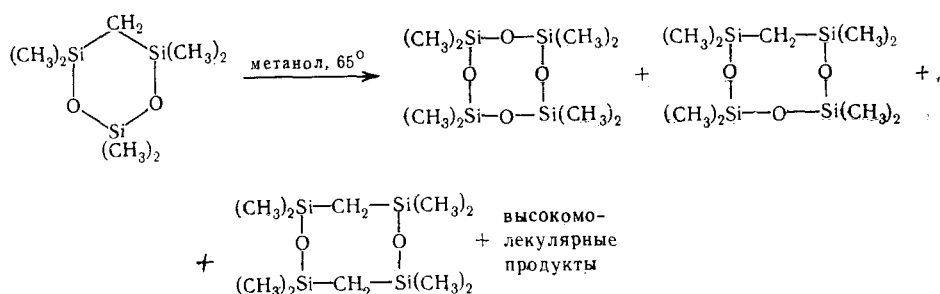
В растворе пиридина, содержащем каталитические количества гидроокиси тетраметиламмония, уже при 60° шести- и восьмичленные ЦКС претерпевают перегруппировку с расширением и сужением цикла^{50, 113, 114}:



Скорость расщепления гетероциклов указанного типа уменьшается с увеличением числа метиленовых групп в молекуле. Наряду с циклическими продуктами перегруппировки здесь также образуются высококипящие олигомеры. Установлено, что такого рода реакции сопровождаются также разрывом связи Si—C кольца, о чем свидетельствует образование шестичленных гетероциклов из восьмичленных. (О расщеплении Si—C-связи этих ЦКС нуклеофильными реагентами см. стр. 233).

В то же время интересно отметить, что по данным работ^{45, 46, 115} 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,6-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан в присутствии спиртового раствора NaOH, KOH, а также H₂SO₄ (70%) и H₂SO₄·SO₃ не расщепляется.

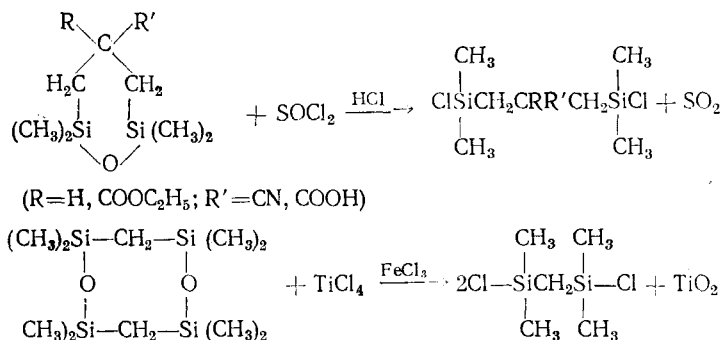
В метанольном растворе 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2,4-диокса-1,3,5-трисилациклогексан образует продукты перегруппировки^{50, 114}:



Близкое по структуре соединение с двумя метильными группами — 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2-окса-1,3,5-трисилациклогексан в идентичных условиях не претерпевает изменений.

По-видимому, механизм этой реакции аналогичен механизму перегруппировок шестичленных циклосилоксанов в метаноле^{106, 116–118}.

При действии хлорирующих агентов (TiCl_4 , SOCl_2) в присутствии катализаторов HCl ²⁷, FeCl_3 ⁴⁷ и др. происходит расщепление силоксановой связи ЦКС и образование соответствующих линейных дихлоридов с высокими выходами (80–95%) :



б. Полимеризация циклокарбосилоксанов

В этом разделе рассматриваются реакции расщепления Si-O -связи, приводящие к образованию линейных карбосилоксановых полимеров.

Благодаря наличию силоксановой связи в кольце, ЦКС могут полимеризоваться с раскрытием цикла в присутствии обычных катализаторов полимеризации циклосилоксанов. Этим путем были получены полимеры, главные цепи которых состоят из чередующихся силоксановых и карбосилоксановых звеньев. Однако полимеризационная активность ЦКС, как правило, ниже, чем структуроподобных циклосилоксанов.

Как уже отмечалось, пятичленные циклокарбосилоксаны являются наиболее напряженными соединениями этого класса¹⁸, благодаря чему они легко полимеризуются в присутствии катализаторов анионного (NaOH , KOH , LiOH , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$) и катионного (H_2SO_4 , CF_3COOH) типа^{13, 18}.



где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 .

Полимеры, полученные в присутствии анионных катализаторов, имеют высокий молекулярный вес (до $\sim 10^6$).

Легкость расщепления силоксановой связи в этих гетероциклах зависит от характера заместителей у кремния и углерода. Фенильные заместители у кремния увеличивают активность пятичленных ЦКС в анионной полимеризации¹¹⁹. Так, 2,2,5,5-тетрафенил-1-окса-2,5-дисилациклопентан полимеризуется примерно в 18 раз быстрее, чем соответствующий тетраметилзамещенный ЦКС (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

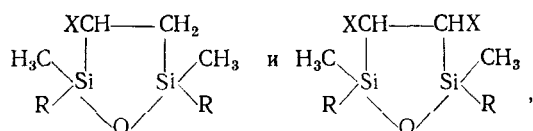
Относительная реакционная способность пятичленных циклокарбосилоксанов и шестичленных циклосилоксанов в полимеризации под действием основных катализаторов при 25°¹¹⁹

№№ соединений	Мономер	Относительная активность							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	$\frac{1}{3} [(CH_3)_2SiO]_3^*$	1,00	0,12	0,07	0,04	0,02	0,02	0,01	0,006
II	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CH_3)_2SiO$	8,10	1,00	0,56	0,32	0,18	0,18	0,097	0,05
III	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)SiO$	14,5	1,79	1,00	0,58	0,33	0,32	0,17	0,09
IV	$\frac{1}{3} [(C_6H_5)_2SiO]_3$	24,9	3,08	1,72	1,00	0,57	0,55	0,29	0,15
V	$(C_6H_5)(CH_3)SiCH_2CH_2(C_6H_5)(CH_3)SiO$	44,0	5,44	3,03	1,76	1,00	0,98	0,52	0,27
VI	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	45,0	5,56	3,11	1,82	1,02	1,00	0,53	0,28
VII	$(CH_3)(C_6H_5)SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	84,3	10,4	5,81	3,45	1,91	1,87	1,00	0,53
VIII	$(C_6H_5)_2SiCH_2CH_2(C_6H_5)_2SiO$	150,0	19,8	11,0	6,67	3,64	3,56	1,90	1,00

* Данные получены при 40° при сополимеризации с II.

Реакционная способность пятичленных ЦКС в условиях катионной полимеризации, наоборот, уменьшается при замене метильных заместителей у атома кремния на этильные или фенильные.

В ряду С-замещенных пятичленных циклокарбосилоксанов^{9, 76-79}



где $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = C_4H_9, \alpha-C_{10}H_7, C_6H_5$, более склонны к полимеризации монозамещенные соединения. При их полимеризации в присутствии $H_2SO_4, KOH, NaOH$ и силанолятов щелочных металлов образуются маслообразные продукты с молекулярным весом $1,5 \div 18 \cdot 10^3$. Отмечена термическая полимеризация С-фенилзамещенного соединения с $R = CH_3$ (молекулярный вес полимера до $2 \cdot 10^4$) и его каталитическая полимеризация в присутствии $AlCl_3, BF_3$ и $ZnCl_2$ + хлорметилэфир. В противоположность монозамещенным, дизамещенные по углероду ЦКС не превращаются в полимеры под действием кислот или оснований.

При сополимеризации циклокарбосилоксанов $R_2SiCH_2CH_2SiR_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) с шестичленными циклосилоксанами [гексаметил(фенил)циклотрисилоксан] в присутствии основных катализаторов получены сополимеры различного строения и молекулярного веса. На основе

найденных констант сополимеризации рассчитаны значения относительной реакционной способности ЦКС (табл. 3) ¹¹⁹. Сополимеры указанного типа пригодны для переработки в резины, они могут быть использованы также как формовочные и литьевые смолы, заливочные масла и защитные покрытия ^{119, 120}.

Циклокарбосилоксаны, содержащие в кольце фениленовые группы, также могут полимеризоваться в присутствии оснований. Так, пятичленные гетероциклы с орто-фениленовым мостиком при 100—140° с 1% КОН образуют низкомолекулярные полимеры ^{11, 62, 63}; в присутствии H₂SO₄ происходит расщепление Si—C-связей кольца (см. стр. 233).

Циклические карбосилоксановые димеры и тримеры с парафениленовым мостиком в присутствии 0,01% диметилсиланолята калия при 180° превращаются в высокомолекулярные растворимые полимеры (мол. вес 0,7÷4·10⁵) ⁶¹:



Эти полимеры термически устойчивы до 350° и стабильны к окислению.

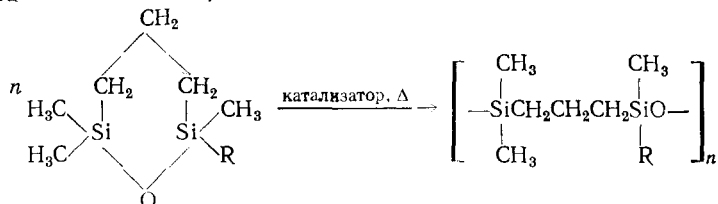
При действии оснований на 1,2-(1',1',3',3')-тетраметилдисилоксанил-(1',3')-карборан наблюдается разрыв Si—C-связи и образование силосанового полимера ⁷⁴ (см. стр. 233).

В ряду шестичленных ЦКС, содержащих чередующиеся силоксановые и силметиленовые группы, полимеризационная активность снижается по мере замены атомов кислорода метиленовыми группами ^{50, 113, 114}. Если ЦКС, образованный путем замены одного атома кислорода в гексаметилциклотрисилоксане на метиленовую группу, в присутствии анионных катализаторов полимеризуется медленнее, чем циклосилоксановый аналог и образует полимер молекулярного веса 2·10⁵, то в аналогичных условиях соответствующее соединение, в котором два атома кислорода заменены на метиленовую группу, вовсе не полимеризуется. Последний удается запolyмеризовать в более жестких условиях (1,4% КОН, 120°, 33 часа), причем образуется низкомолекулярный маслообразный продукт с выходом 19% ⁷². Образование продукта уплотнения этого соединения наблюдалось также в присутствии 6 вес.% AlCl₃.

Так же как и в случае пятичленных ЦКС ¹¹⁹, замена метильной группы у атома кремния на фенильную повышает активность шестичленных гетероциклов в анионной полимеризации ⁷².

Шестичленные гетероциклы (оксациклогексаны) также полимеризуются труднее ^{11, 27, 75, 101} по сравнению с гексаметилциклотрисилоксаном; они менее активны чем пятичленные ЦКС.

Изучена анионная и катионная полимеризация 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисилациклогексана и некоторых других производных этого гетероцикла ^{11, 102, 109, 121, 122}:



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₅, C₆H₄Cl.

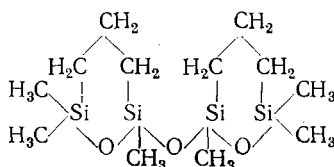
В оптимальных условиях полимеризации (0,6% КОН, 110°, 640 мин) выход полимера (при $R=CH_3$) составлял 93%, а молекулярный вес был равен $3 \cdot 10^3$. В присутствии серной кислоты или полидиметилсилоксисульфокислоты образуется полимер с молекулярным весом $\sim 10^4$.

Скорость полимеризации 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисиалациклогексана в присутствии КОН и H_2SO_4 на два порядка ниже скорости полимеризации гексаметилциклотрисилоксана, а энергии активации равны соответственно 21 ккал/моль при анионной и 7 ккал/моль при катионной полимеризации^{11, 101, 121, 122}. Характеристическая вязкость (молекулярный вес) полимеров линейно увеличивается со степенью превращения. На основании этого авторы делают вывод о ступенчатом механизме полимеризации. На начальных степенях превращения реакция имеет первый порядок по мономеру; при более высокой конверсии порядок реакции становится дробным.

Исследовано влияние природы радикала у атома кремния на скорость полимеризации оксидисилациклогексанов в присутствии катионных и анионных катализаторов^{11, 102}. Замена метильного радикала на этильный и другие высшие алкильные радикалы снижает скорость полимеризации в присутствии КОН примерно на порядок. Введение электроноакцепторных заместителей (фенил, хлорфенил) несколько увеличивает скорость реакции. Как и следовало ожидать, в случае катионной полимеризации арильные заместители снижают скорость полимеризации. Интересно отметить, что электронодонорные заместители также снижают скорость катионной полимеризации оксидисилациклогексанов, что авторы объясняют перекрыванием индукционного эффекта стерическим.

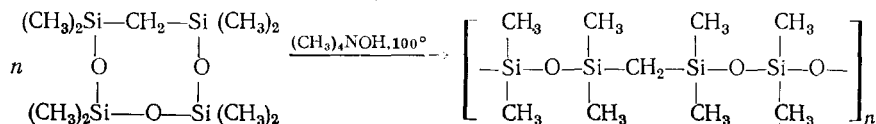
Линейная зависимость логарифма относительных скоростей полимеризации оксидисилациклогексанов с фенильными заместителями от значений константы σ^* в уравнении Гаммета — Тафта указывает на корреляцию между скоростью полимеризации и индукционным эффектом заместителей.

Полимеризация дициклического соединения:



в присутствии КОН и полидиметилсилоксисульфокислоты проходит с образованием нерастворимых полимеров^{11, 102}.

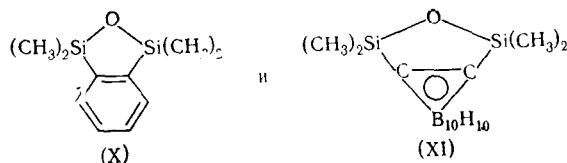
В ряду восьмичленных метиленилосиловых гетероциклов только 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,4,6-триокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан удалось заподимеризовать в присутствии анионных катализаторов^{50, 113, 114}:



Получен полимер с молекулярным весом $7,5 \cdot 10^4$. Соответствующие ЦКС с двумя и тремя метиленовыми группами не полимеризуются в этих условиях, т. е. и в этом случае наблюдается снижение полимеризационной активности с увеличением числа метиленовых групп, которое, по-видимому, объясняется положительным индукционным эффектом метиленовых групп (по сравнению с кислородом), приводящим к повышению электронной плотности на атомах кремния; вследствие этого нуклеофильная атака последних затруднена.

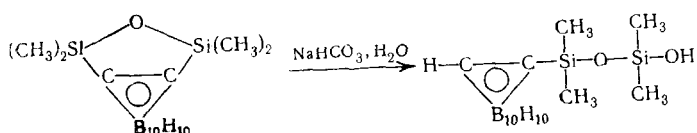
в. Гетеролитическое расщепление Si—C-связей

При действии щелочей или кислот на ЦКС с углеродным мостиком, обладающим сильными акцепторными свойствами, наблюдается расщепление Si—C-связей кольца. Например, при попытке полимеризации напряженных структур:



в присутствии кислот (соединение X) или оснований (соединение XI) наблюдалось образование полидиметилсилоксана и отщепление соответственно, фенильной или карборановой группы^{11, 62, 63, 74}.

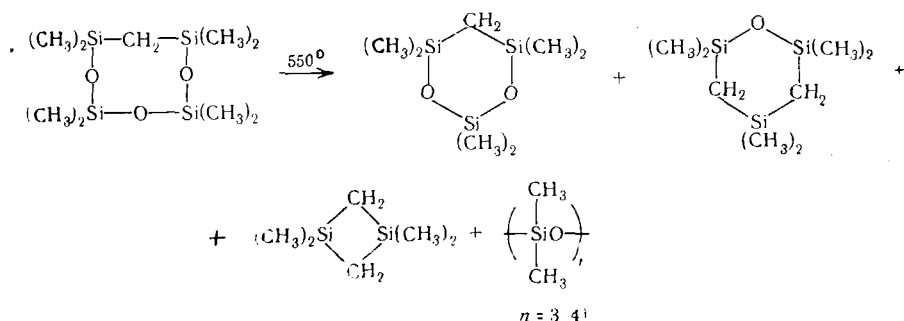
При комнатной температуре водный раствор бикарбоната натрия также вызывает разрыв Si—C-связи⁷⁴:



Расщепление эндоциклических Si—C-связей наблюдалось и при действии нуклеофильных реагентов на некоторые восьмичленные ЦКС^{50, 113, 114}. В растворе пиридина, содержащем каталитические количества $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ уже при 60° 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,6-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан наряду с другими продуктами образовывал 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,4,6-триокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктан и 1,1,3,3,5,5-гексаметил-2,4-диокса-1,3,5-трисилациклогексан (схему см. на стр. 228). Образование этих гетероциклов указывает на разрыв Si—C-связи карбосилоксанового кольца. Причина ослабления эндоциклической Si—C-связи в ЦКС, по-видимому, заключается во влиянии соседнего с ней атома кислорода силоксановой связи.

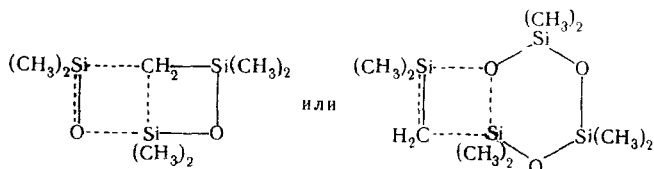
г. Термические превращения циклокарбосилоксанов в газовой фазе

При $500\text{--}600^\circ$ в газовой фазе ЦКС претерпевают перегруппировки, сопровождающиеся разрывом эндоциклических Si—O- и Si—C-связей. В первую очередь это относится к ЦКС, состоящим из чередующихся силоксановых и силметиленовых группировок (стр. 217)^{48-50, 88}. Основное направление перегруппировок — сужение циклов. Так, восьмичленные ЦКС образуют главным образом шестичленные; кроме них образуются также 1,3-дисилациклобутан и циклосилоксаны, например:



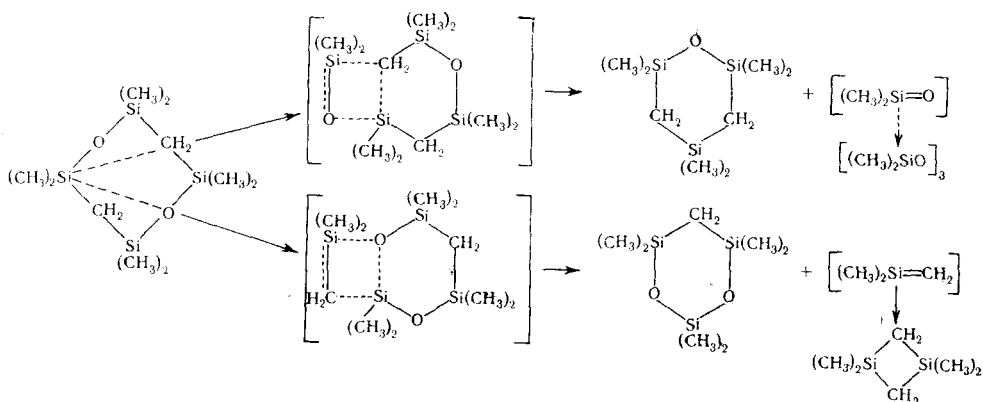
Закономерности термораспада ЦКС очень близки к таковым термораспада циклосилоксанов: последний является мономолекулярным процессом, протекающим по четырехцентровому механизму^{50, 123, 124}.

Было сделано предположение о том, что и термические перегруппировки ЦКС проходят аналогично по молекулярному механизму, включающему трансаннулярные взаимодействия между атомами кислорода или углерода и кремния^{50, 88, 124}. Последние, вероятно, приводят к образованию активированных комплексов типа:



Качественная оценка этих активированных комплексов показывает^{125–127}, что энергия активации диссоциации первого больше, чем второго, что коррелируется с отмеченной в работах^{50, 88} большей термической устойчивостью шестичленных ЦКС по сравнению с восьмичленными. Предложенный механизм реакции объясняет также преимущественный разрыв эндоциклических связей.

Как видно из приведенных ниже структур активированных комплексов ЦКС, их диссоциация должна приводить к образованию промежуточных неустойчивых соединений: метилендиметилсилана или диметилсиланона, которые, по-видимому, и являются ответственными за образование 1,3-дисилациклобутана и циклосилоксанов:

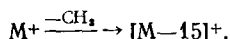


Оксидисилациклогексаны ведут себя иначе при термолитзе в газовой фазе. Так, отмечается^{11, 128}, что разложение 2,2,6,6-тетрамethyl-1-окса-2,6-дисилациклогексана начинается с отщепления метиленовых групп, после чего происходит расщепление силоксановой связи.

д. Диссоциация циклокарбосилоксанов при электронном ударе

Первичным процессом, происходящим при диссоциативной ионизации циклокарбосилоксанов (как и многих других ациклических и гетероциклических кремнийорганических соединений) является отрыв метильной

группы от молекулярного иона (M^+) ^{11, 58, 67, 111}:



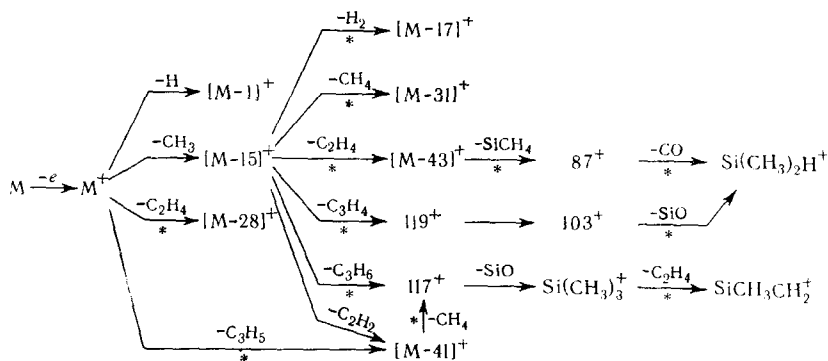
Образующийся при этом ион $[M-15]^+$ более стабилен, чем молекулярный ион; образование всех других осколочных ионов, как правило, может быть объяснено распадом и перегруппировками последнего. Также как и в случае циклосилоксанов ¹²⁹, наиболее тяжелые из осколочных ионов циклокарбосилоксанов (II), (III), (VI)—(VIII) (см .стр. 217) образуются за счет потери нейтральных фрагментов, происходящих из обрамляющих метильных групп; циклический скелет молекулы при этом сохраняется. С увеличением числа метиленовых групп в кольце интенсивность фрагментации соединений (I)—(IV), обусловленной распадом или перегруппировками циклического скелета молекулы возрастает.

Интересной особенностью диссоциативной ионизации этих ЦКС является образование метастабильных ионов, обусловленных потерей нейтральных фрагментов $(CH_3)_2SiO$ и $(CH_3)_2SiCH_2$, которые являются структурными элементами циклокарбосилоксанов.

В масс-спектрах указанных шести- и восьмичленных циклокарбосилоксанов имеется группа ионов общей формулы $(CH_3)_3Si_2O_{2-n}(CH_2)_n$ ($n=0,1,2$): циклосилоксановый ион m/e 133, циклокарбоксилосановый ион m/e 131 и циклокарбосилановый ион m/e 129. Выделение значительного количества кинетической энергии при образовании первого ¹²⁹ и наблюдение интенсивного иона m/e 129 в масс-спектре 1,1,3,3-тетрамethyl-1,3-дисиалациклобутана ¹³⁰ позволяет предположить для этой группы ионов циклическую структуру.

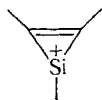
Наряду с указанными ионами в спектре масс наблюдаются осколочные двухзарядные ионы, образованные последовательным отщеплением углеводородных групп от ионов $[M-2CH_3]^{2+}$. Однако при переходе от циклосилоксанов к циклокарбосиланам интенсивность двухзарядных ионов $[M-2CH_3]^{2+}$ уменьшается. Кроме этого, в масс-спектрах шести-членных ЦКС (соединения II и III) ¹¹¹ были найдены двухзарядные ионы $[M-CH_3]^{2+}$. Это указывает на особо высокую устойчивость шести-членного кольца к диссоциации при электронном ударе.

В случае 2,2,6,6-тетрамethyl-1-окса-2,6-дисиалациклогексана ^{11, 128} образование основных осколочных ионов обусловлено распадом иона $[M-15]^+$ и связано с отщеплением пропилена, этилена, ацетилен и других осколков от последнего:



Отмечается прочность силоксанового скелета в этом соединении. Число ионов, содержащих SiOSi-группировку, доходило до 85% всех ионов в спектре.

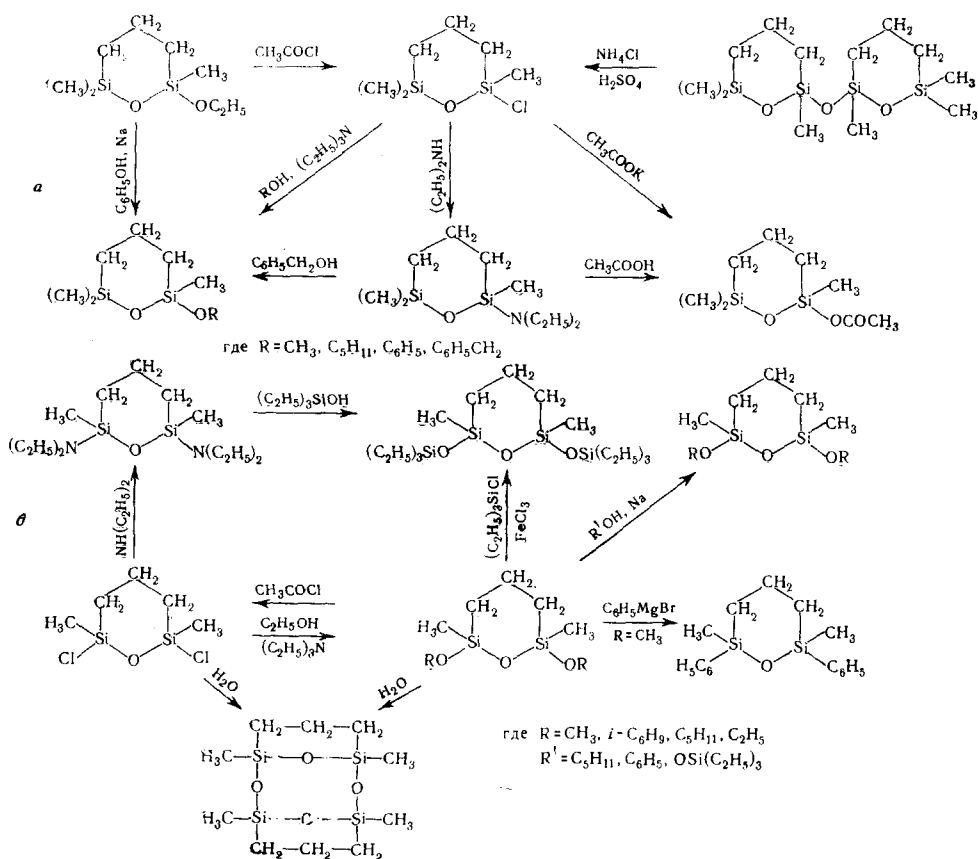
Интересной особенностью масс-спектра $[\text{O}(\text{CH}_3)\text{Si}\langle\equiv\rangle\text{Si}(\text{CH}_3)]_2$ является присутствие осколочного иона m/e 97 (интенсивность 14), которому авторы приписывают структуру силирена⁵⁸:



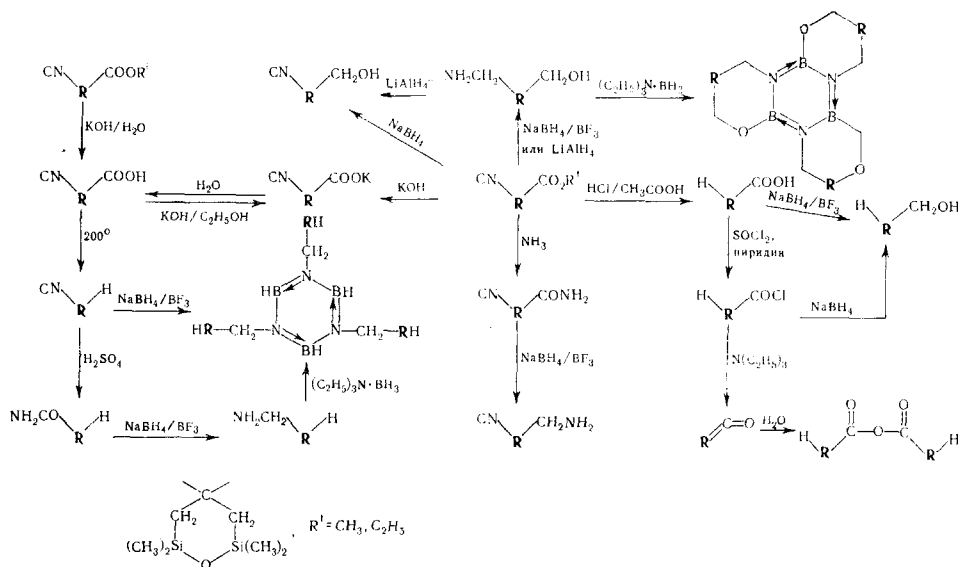
2. Реакции, протекающие с сохранением скелета гетероцикла

а. Реакции экзоциклических связей у атома кремния

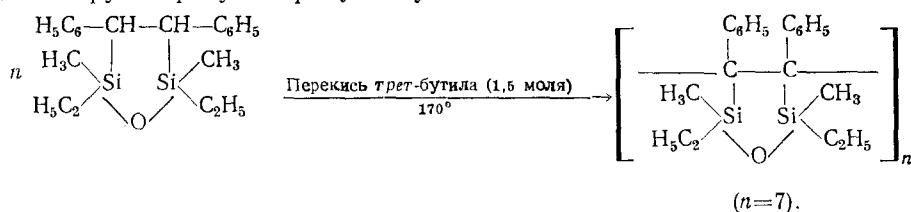
Как и для ациклических кремнийфункциональных соединений для циклокарбосилоксанов описано большое число реакций замещения у атома кремния, причем большинство из них может происходить без расщепления циклических Si—O-связей. Так, описаны реакции замещения галоида, алкокси- и аминогруппы в молекуле шестичленных оксидосилациклогексанов^{11, 31–33, 54, 55, 70}: гидролиз, алкоголиз, переэтерификация, аминирование, ацетоксилирование, алкилирование реактивом Гриньяра, гетерофункциональная конденсация и другие, например:



Исследованы многочисленные превращения оксидисилациклогексанов, содержащих функциональные группы у β -углеродного атома кольца^{24-27, 75, 131}.



При атаке свободными радикалами водородных атомов метиновых групп пятичленных С-фенилзамещенных ЦКС образуются малоактивные циклокарбосилоксановые радикалы бензильного типа, которые рекомбинируя образуют продукты уплотнения^{9, 79}:



* * *

За время подготовки рукописи к печати опубликованы работы, касающиеся синтеза и свойств циклокарбосилоксанов ¹³²⁻¹³⁵.

1. K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, *Organometal. Chem. Rev.*, **2**, 161 (1967).
2. К. А. Андрианов, *Методы элементоорганической химии*, Кремний, «Наука», М., 1968.
3. B. A. Bluestein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3068 (1948).

4. F. P. Price, *J. Polymer Sci.*, **37**, 131 (1959).
5. Англ. пат., 840402 (1960); С., **1960**, 15948.
6. С. Б. Долгоплюск, Л. М. Чебышева А. Л. Клебанский, Е. Ю. Шварц, Л. П. Фомина, *Каучук и резина*, 1963, № 9, 1.
7. Т. Вада, М. Исидзука, И. Ивамацу, К. Кавадзукиса, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **66**, 631 (1963); *РЖХим*, **1964**, 23С106.
8. J. Curry, J. Byrd, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 195 (1965).
9. М. Д. Сучкова, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, 1967.
10. В. М. Гельперина, Канд. диссерт., МИТХТ, 1970.
11. Н. В. Делазари, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, 1970.
12. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 158 (1960).
13. R. L. Merker, *Am. пат.*, 3041362 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 23Т209.
14. *Am. пат.*, 2562000 (1951); С. А. **46**, 1814 (1952).
15. L. W. Breed, *SPE Journal*, **17** 1206 (1961), *Экспресс информация (синтетические высокомолекулярные материалы)*, 1962, № 8, реф. 91.
16. J. T. Goodwin, W. E. Baldwin, R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2247 (1947).
17. R. A. Sayer, E. M. Hadsell, *Там же*, **70**, 3590 (1948).
18. W. A. Piccoli, G. C. Haberland, R. L. Merker, *Там же*, **82**, 1883 (1960).
19. R. L. Merker, *Пат. ФРГ* 1056836 (1959); С., **1960**, 15840.
20. R. L. Merker, *Пат. ФРГ* 1057113 (1959); С., **1960**, 1016.
21. Англ. пат., 624814 (1949); С. А. **44**, 2010 (1950).
22. W. H. Daudt, J. F. Hude, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 386 (1952).
23. M. Kumada, A. Nabuchi, *J. Inst. Polytech., Osaka City Univ.*, **3**(C), 65 (1952).
24. O. W. Steward, *Diss. Abstr.*, **17**, 2827 (1957).
25. O. W. Steward, L. H. Sommer, *J. Org. Chem.*, **26**, 4132 (1961).
26. W. Simmler, H. Niederprum, H. Walz, *Chem. Ber.*, **97**, 1047 (1964).
27. H. Niederprum, W. Simmler, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **345**, 53 (1966).
28. Л. Е. Гусельников, Ю. П. Егоров, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, *Высокомолекулярные соединения*, **7**, 1400 (1965).
29. Л. Е. Гусельников, Канд. диссерт., ИХС АН СССР, 1965.
30. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, *ДАН*, **160**, 1307 (1965).
31. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари, Тезисы докладов, представленных на совещ. «Новые кремнийорганические соединения», НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 17; Тр. сов. «Кремнийорганические соединения», НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 1, стр. 15.
32. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари, Л. Н. Сосновская, Н. А. Чумаевский, *Химия гетероцикл. соед.*, **1967**, 438.
33. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари, *Там же*, **1968**, 222.
34. M. Kumada, K. Tamao, T. Takubo, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, **9**, № 1, 43 (1967).
35. L. H. Sommer, G. R. Ansul, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2482 (1955).
36. R. O. Sayer, *Am. пат.*, 2582799 (1952); С. А., **47**, 1182 (1953).
37. J. T. Goodwin, *Пат. ФРГ* 863416 (1953); С., **1953**, 8830.
38. J. T. Goodwin, *Канад. пат.*, 523953 (1956).
39. I. Hizawa, E. Nojimoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **59**, 1359 (1956).
40. Н. С. Наметкин, А. В. Толчнев, Л. С. Поваров, *ДАН*, **99**, 403 (1954).
41. Л. С. Поваров, Канд. диссерт., ИХС АН СССР (1955).
42. А. В. Толчнев, Н. С. Наметкин, Л. С. Поваров, *Сб. Исследование в области кремнийорганических соединений*. Изд. АН СССР, 1962, стр. 105.
43. M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **23**, 292 (1958).
44. W. Pao-Jen, Z. Yu-Jue, H. Chin-Tang, I. Lin, *J. Polymer Sci.*, **30**, 525 (1958).
45. W. Pao-Jen, Z. Yu-Jue, H. Chin-Tang, N. Shütsound, I. Lin, *Scientia Sinica*, **11**, 76 (1962).
46. С. Д. Люкас, Н. П. Сметанкина, В. П. Кузнецова, *ЖОХ*, **36**, 2003 (1966).
47. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, М. В. Шишкина, В. М. Вдовин, *ДАН*, **175**, 136 (1967).
48. Т. Х. Исламов, Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, Тезисы докладов, представленных на 4-ю конф. по химии и применению кремнийорганических соед., НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 103.
49. Т. Х. Исламов, Канд. диссерт., ИХС АН СССР, 1970.
50. P. G. Campbell, *Diss. Abstr.*, **17**, 2808 (1957); С. А., **52**, 4532 (1958).

52. H. A. Clark, Англ. пат. 675041 (1952); С. А., 7826 (1953).
53. D. J. Cooke, N. C. Lloyd, W. J. Owen, 2-е Symp. intern. sur la Chimie des Composés organiques du Silicium, Résumés des communications, Bordeaux, 1968, стр. 47.
54. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, *Высокомол. соед.*, **2**, 1099 (1960).
55. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 441.
56. D. R. Weyenberg, L. H. Torrance, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2843 (1962).
57. Р. Ш. Ткешелашвили, К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1396.
58. E. Wudl, R. D. Allendoerfer, J. Demirgian, J. M. Robbins, *J. Chem. Soc., D, Chem. Commun.*, **1971**, № 1, 50.
59. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук, Н. Н. Соколов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1004.
60. F. P. McKay, *Diss. Abstr.*, **17**, 225 (1957); С. А., **51**, 12845 (1957).
61. R. Merker, M. Scott, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 15 (1964).
62. W. A. Piccoli, Ам. пат. 3050542 (1962); *РЖХим.*, **1964**, 13Н116.
63. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари, Н. А. Чумаевский, *Химия гетероцикл. соед.*, **1967**, 435.
64. Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, Е. Г. Каган, Н. Б. Зайцев, И. Ю. Церетели, А. В. Харламова, О. Н. Ларионова, *ЖОХ*, **39**, 2303 (1969).
65. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, А. Д. Клебанский, И. А. Зевакин, А. В. Харламова, *Высокомол. соед.*, **11 (Б)**, 854 (1969).
66. S. Parétti, T. L. Heying, *Inorg. Chem.*, **2**, 1105 (1963).
67. S. A. Fugua, R. M. Silverstein, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1591.
68. S. A. Fugua, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.*, **29**, 395 (1964); *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1729 (1964).
69. D. J. Cooke, N. C. Lloyd, W. J. Owen, *J. Organometal. Chem.*, **22**, 55 (1970).
70. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1266.
71. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1329.
72. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1396.
73. Э. И. Федин, Л. А. Федоров, Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, *ДАН*, **186**, 843 (1969).
74. S. Parétti, B. V. Schaeffer, T. J. Troscianiec, T. L. Heying, *Inorg. Chem.*, **3**, 1444 (1964).
75. L. H. Sommer, J. M. Masterson, O. W. Steward, R. H. Leitherser, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2010 (1956).
76. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, Тезисы 12-й конф. по высокомолекулярным соединениям, посвященной мономерам, Баку, 1962, стр. 10.
77. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1267.
78. М. Д. Сучкова, В. В. Коршак, А. М. Полякова, см.³¹, стр. 20.
79. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, см.³¹, стр. 3.
80. А. Д. Петров, В. М. Вдовин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 939.
81. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, В. Ф. Миронов, В. В. Коршак, А. Д. Петров, Там же, **1959**, 2257.
82. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, Н. А. Чумаевский, *Высокомол. соед.*, **2**, 1360 (1960).
83. K. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 63 (1958); **33**, 1400 (1960).
84. G. Greber, L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, **39**, 189 (1960).
85. Н. А. Притула, Канд. диссерт., ИХХС АН СССР, 1964.
86. L. H. Sommer, R. P. Pioch, N. S. Marans, G. M. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2932 (1953).
87. C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Org. Chem.*, **35**, 2964 (1970).
88. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, А. А. Собцов, В. М. Вдовин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 90.
89. P. Mazerolles, M. Lesbre, M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, **16**, 227 (1969).
90. К. Тамао, M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., D, Chem. Commun.*, **1969**, 73.
91. К. Тамао, M. Kumada, T. Sugimoto, Там же, **1970**, 285.
92. К. С. Конобеевский, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, *Высокомол. соед.*, **7**, 553 (1966).
93. Англ. пат. 716535 (1954); *РЖХим.*, 11218 (1956).
94. F. Smets, J. Verhulst, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **61**, 694 (1952).
95. W. Simmler, W. Meise, H. Walz, *Angew. Chem.*, **73**, 547 (1961).
96. Н. А. Чумаевский, *Усп. химии*, **32**, 1152 (1963).
97. Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, *ДАН*, **173**, 120 (1967).

98. Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, ДАН, **173**, 598 (1967).
99. N. A. Chumaevskii, см.⁵³, стр. 41.
100. R. H. Baneу, C. G. Haberland, J. Organometal. Chem., **5**, 320 (1966).
101. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Ц. Я. Росинская, Н. А. Алявдин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1269.
102. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, О. К. Богданова, Там же, **1971**, 1716.
103. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы, Госхимиздат, М., 1960.
104. N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **69**, 803 (1947).
105. C. W. Jounг, P. S. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Там же, **70**, 3758 (1948).
106. Б. Д. Лаврухин, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, 1969.
107. M. W. Murray, M. L. Kaplan, Tetrahedron, **23**, 1575 (1967).
108. H. Friebolin, W. Faisst, H. S. Schmid, S. Kabuss, Tetrahedron Letters, **1966**, 1317.
109. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, Там же, **1968**, 2825.
110. R. W. Murray, M. L. Kaplan, Tetrahedron, **25**, 1651 (1969).
111. V. Yu. Orlov, N. S. Nametkin, L. E. Guselnikov, T. H. Islamov, J. Organ. mass spectrometry (London), **4**, 195 (1970).
112. R. H. Baneу, F. S. Atraki, J. Organometal. Chem., **9**, 183 (1967).
113. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, ДАН, **188**, 372 (1969).
114. Т. Х. Исламов, Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2741.
115. M. Kumada, M. Ishikawa, B. Murai, Studies on organosilicon compounds, v. 1, 119 (1963).
116. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. И. Федин, С. Е. Якушина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 468.
117. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. И. Федин, ДАН, **182**, 97 (1968).
118. Б. Д. Лаврухин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, М. М. Левицкий, Э. И. Федин, см.⁴⁹, стр. 109.
119. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., **43**, 297 (1960).
120. R. L. Merker, W. A. Piccoli, Ам. пат. 3041363 (1962); РЖХИм., **1963**, 24Т169.
121. Н. В. Делазари, К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, см.⁴⁹, стр. 97.
122. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Ц. Я. Росинская, Н. А. Алявдин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 739.
123. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, А. А. Собнов, В. М. Вдовин, Там же, **1971**, 84.
124. Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин. Тезисы докладов, представленных на совещ. «Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов», Рига, 20—23 декабря 1971, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 74.
125. Ф. Б. Моин, Усп. химии, **36**, 1223 (1967).
126. Ф. Б. Моин, Там же, **38**, 1168 (1969).
127. З. Г. Сабо, сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 46.
128. К. А. Андрианов, Г. Гарзо, Т. Секей, М. Блажо, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари, И. Тамаш, Высокомолекуляр. соед., **8Б**, 593 (1971).
129. В. Ю. Орлов, ЖОХ **37**, 2300 (1967).
130. G. Fritz, H. J. Buhl, J. Grobe, F. Aulinger, W. Reering, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **312**, 201 (1961).
131. E. Schenker, Angew. Chem., **73**, 81 (1961).
132. F. Wudl, R. D. Allendoerfer, T. Demirgian, T. M. Robbins, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3160 (1971).
133. K. Tamao, M. Kumada, M. Ishikawa, J. Organometal. Chem. **31**, 17 (1971).
134. K. Tamao, M. Kumada, Там же, **31**, 35 (1971).
135. V. Yu. Orlov, L. E. Guselnikov, N. S. Nametkin, R. L. Ushakova, J. Organ. mass spectrometry (London), **6**, № 2 (1972).

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева, АН СССР, Москва