

УДК 547.441; 547.307

## КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ИЗОЦИАНАТЫ

*В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков и В. Ф. Миронов*

В статье рассматриваются методы синтеза, свойства и перспективы применения кремнийсодержащих изоцианатов. Ввиду существенных различий в свойствах и методах получения эти соединения подразделены в обзоре на два класса: изоцианатосиланы и карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты. Наряду с мономерными соединениями рассмотрены олигомерные и полимерные продукты, содержащие кремний и одну или несколько NCO-групп.

В обзор включены работы, вышедшие до конца 1971 г. и частично — в начале 1972 г.

Библиография — 304 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1451
II. Соединения с изоцианатной группой у атома кремния	1451
III. Карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты	1459

## I. ВВЕДЕНИЕ

Значение органических изоцианатов для теоретической и прикладной химии общеизвестно. Достижения в этой области неоднократно обобщались<sup>1-5</sup>.

Химия кремнийсодержащих изоцианатов начала интенсивно развиваться лишь в последнее десятилетие; прикладное значение этого класса соединений непрерывно возрастает. Кремнийорганические изоцианаты можно разделить на два принципиально различных типа. К первому следует отнести соединения, содержащие изоцианатную группу непосредственно у атома кремния, ко второму — карбоизоцианатоалкильные, -арильные, -алоксильные и другие производные кремния, в которых изоцианатная группа и атом кремния разделены какой-либо группой атомов. Отдельные данные по первому типу соединений приведены в обзоре<sup>6</sup>, посвященном псевдогалогенидам III и IVB групп элементов, и в статьях<sup>7, 8</sup>. Однако большая часть материала, в том числе сведения по второму типу кремнийизоцианатов, специально не обобщались. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел.

## II. СОЕДИНЕНИЯ С ИЗОЦИАНАТНОЙ ГРУППОЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

## 1. Методы синтеза

## а. Обменные реакции галогенсиланов с циановокислыми солями металлов

Общим методом синтеза изоцианатосиланов является обменная реакция галогенсиланов с циановокислыми солями металлов<sup>9-58</sup>. По этой реакции синтезированы изоцианатосиланы общей формулы  $R_nSi(NCO)_{4-n}$ , где  $n = 1 \div 3$ ,  $R = Alk$ ,  $Ar$ ,  $OAlk$ ,  $Hal$  и т. д.

Хотя изоцианатосиланы лучше всего получаются из бромосиланов, чаще используют более доступные хлорсиланы. В случае иодосиланов снижается выход и чистота конечных продуктов. Фторсиланы в эту реакцию не вступают<sup>27</sup>. Замену галогена на группу NCO осуществляют пропусканием паров галогенсилана над циановокислой солью<sup>29, 30</sup>, в расплаве<sup>32</sup>, в жидкой фазе с использованием аprotонных органических растворителей или без растворителя<sup>27, 56</sup>.

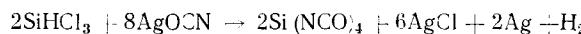
Для проведения обменных реакций обычно используют соли Ag, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Sb, Tl<sup>27, 33, 34, 43, 44, 47</sup>. Повышению выхода изоцианатов способствует использование свежеприготовленных солей, взятых с некоторым избытком<sup>19, 42, 43, 47</sup>. Значительно труднее реагируют галогенсиланы с циановокислым K и Na. Тетраидосилан, например, не реагирует с KOCN при 20° в течение 12 дней<sup>30</sup>, а длительное нагревание SiCl<sub>4</sub> с KOCN и NaOCN приводит к образованию Si(NCO)<sub>4</sub> с низким выходом<sup>9, 45</sup>. Удовлетворительные выходы этого продукта достигнуты при пропускании паров SiCl<sub>4</sub> над мелкоразмолотыми или расплавленными солями щелочных или щелочноземельных металлов при температуре выше 200°<sup>45</sup>. В аналогичных условиях получен Me<sub>3</sub>SiNCO<sup>34, 57</sup>.

В последнее время изоцианатосиланы получены с высоким выходом по реакциям хлорсиланов с KOCN и NaOCN в среде жидкой SO<sub>2</sub><sup>35</sup>, а также с LiOCN в бензоле<sup>36</sup>. Наиболее полные ряды соединений типа R<sub>n</sub>Si(NCO)<sub>4-n</sub> получены для R=Alk и Ph<sup>12, 18, 19</sup>.

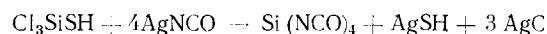
Изоцианатосиланы с винильной, фтaloцианиновой, алcoxильной, ароксильной и органосилильной группой у атома кремния получаются по той же схеме, что и алкил- и арилиприводные<sup>14, 18, 31, 35, 37, 38, 41, 49</sup>.

При синтезе Si(NCO)<sub>4</sub> из SiCl<sub>4</sub> и AgOCN установлено, что реакция проходит ступенчато и сопровождается частичным гидролизом продуктов реакции<sup>10, 17</sup>. При этом удалось выделить Cl<sub>3</sub>SiNCO, Cl<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>, Si(NCO)<sub>4</sub>, (OCN)<sub>3</sub>SiOSi(NCO)<sub>3</sub> и (OCN)<sub>3</sub>SiOSi(NCO)<sub>2</sub>OSi(NCO)<sub>3</sub>.

Помимо галогенсиланов, для синтеза изоцианатосиланов использованы гидросиланы<sup>13, 59</sup>, например:

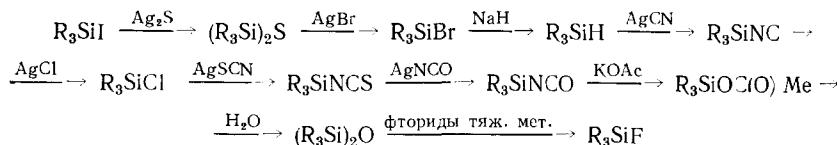


И, наконец, отмечено, что группы NCS и SH также замещаются на изоцианатную<sup>11, 27</sup>:



#### 6. Некоторые закономерности протекания обменных реакций

Иборн расположил кремнийорганические соединения в ряды, названные им «конверсионными сериями», которые характеризуют способность этих соединений к необратимому превращению при взаимодействии солями металлов. Например<sup>26, 27, 60</sup>, для триэтилсилильной серии (R=Et) этот ряд выглядит следующим образом:

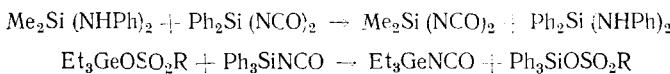


Отсюда следует, что изоцианатосиланы не могут быть получены из ацил-оксисиланов, силоксанов и фторсиланов.

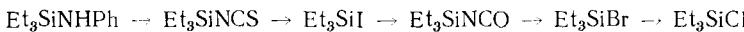
Аналогичные ряды превращений установлены для метилсиланов  $\text{Me}_3\text{SiX}$ , диалкил (арил) силанов  $\text{R}_2\text{SiX}_2$ <sup>23, 27</sup> и солей других металлов:  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ .

При всей важности прочих факторов, влияющих на порядок расположения соединений в конверсионных сериях, определяющим в условиях гетеролитического механизма реакций, по-видимому, является степень сродства различных функциональных групп к атому Si. Такой вывод подтверждается совпадением рядов превращений с расположением соединений в порядке увеличения величины энергии ионных связей Si—X ( $\text{X}=\text{I}, \text{S}, \text{Br}$  и т. д.)<sup>27</sup>.

С другой стороны, Андерсон<sup>24, 60–66</sup> показал, что изоцианаты Si, Ge и P вступают в обменные реакции с соединениями элементов середины периодической системы при условии удаления наиболее летучего компонента из реакционной смеси. Такие последовательности превращений одних соединений в другие были названы «летучими сериями». В качестве примеров таких реакций можно привести следующие:



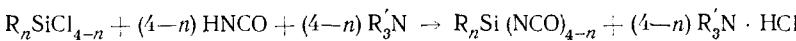
В триэтилсилановом ряду возможны следующие превращения:



Следует отметить, что последовательности обменных реакций в «конверсионной» и «летучей» сериях часто не совпадают.

#### в. Реакции кремнийорганических соединений с изоциановой кислотой

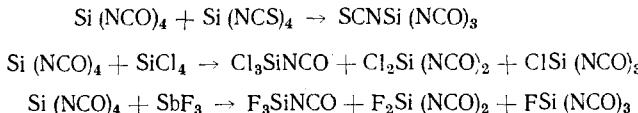
Первоначальные попытки замещения атомов Cl в хлорсиланах на группу NCO действием изоциановой кислоты (несмотря на использование в качестве катализаторов хлоридов Al, Zn, Fe и Hg<sup>11, 34</sup>) не привели к успеху. Оказалось, однако, что изоцианатосиланы легко образуются при связывании выделяющегося HCl третичными аминами или амидами карбоновых кислот<sup>37, 67, 68</sup>:



Реакцию следует проводить при небольшом избытке хлорсиланов, которые стабилизируют HNCO и изоцианатосиланы<sup>68</sup>. По этому способу получены аллокси- и арилоксиизоцианатосиланы<sup>69</sup>. По патентным данным<sup>70</sup> в качестве исходного соединения в реакции с HNCO можно использовать силанолы, например  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ . В связи с доступностью изоциановой кислоты, которую получают пиролизом циануровой кислоты или мочевины, способы синтеза изоцианатосиланов на ее основе являются весьма перспективными.

#### г. Реакции диспропорционирования

Образование изоцианатосиланов в реакциях диспропорционирования отмечалось неоднократно<sup>10, 71–79</sup>:



Однако выделение продуктов реакций весьма затруднительно из-за склонности их к симметризации. Особенно это относится к соединениям типа  $\text{XSi}(\text{NCO})_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{OMe}, \text{F}$ )<sup>10</sup>.

Установлено, что соединения типа  $\text{Me}_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$  и  $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n \geq 1$ ) примерно в 1000 раз менее активны в реакции диспропорционирования, чем  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  и  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{SiBr}_4$ <sup>10, 72-74</sup>.

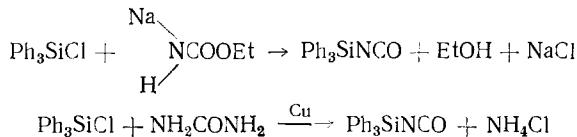
Проведенное с помощью ПМР-спектроскопии количественное изучение равновесия в реакциях обмена групп NC, NCO и NCS на группы Cl, Br, OR, SR и т. п. в метил- и диметилсиланах<sup>75-77</sup> показало, что положение равновесия соответствует, за редким исключением<sup>75</sup>, закону статистического распределения. Для ряда обменных реакций определены константы равновесия<sup>75-77, 80</sup>.

Реакция диспропорционирования нашла применение лишь в синтезе фторизоцианатосиланов.

#### д. Прочие методы синтеза изоцианатосиланов

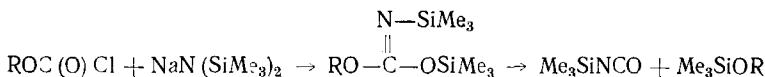
Помимо рассмотренных выше общих методов синтеза изоцианатосиланов существует ряд специфических реакций, одним из продуктов которых являются соединения с Si—NCO фрагментом.

Гильман и сотр.<sup>46</sup> получали  $\text{Ph}_3\text{SiNCO}$  по реакциям:



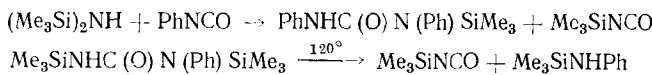
Губо и Паулун<sup>34</sup> на основе мочевины,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  при 240—320° синтезировали соответственно  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  и  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ . В последнем случае выход изоцианатосилана составлял 5—10%.

Пумп и Рохов<sup>81</sup> показали, что  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  образуется при термическом распаде кремнийпроизводных карбаминовой кислоты:

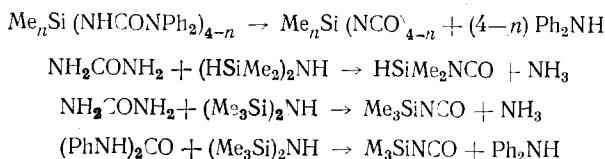


Очевидно, по аналогичной схеме протекает взаимодействие  $\text{CO}_2$  с  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , в котором  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  является промежуточным продуктом<sup>82</sup>. Образование этого изоцианата отмечено также в реакции фосгена с гексаметилдисилазаном<sup>83-85</sup> и при взаимодействии технического цианамида Са или Ва с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в расплаве  $\text{LiCl—NaCl}$  при 400°<sup>86</sup>.

Интересный путь синтеза изоцианатосиланов предложили Жинкин с сотр.<sup>87-92</sup>:



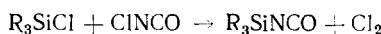
Несимметричные органодисилазаны в этой реакции образуют два изоцианатосилана и два аминосилана<sup>92</sup>. Пиролизом N-силилзамещенных мочевин были получены моно-, ди- и триизоцианатометилсиланы, а также гидроизоцианатосиланы<sup>94-96</sup>:



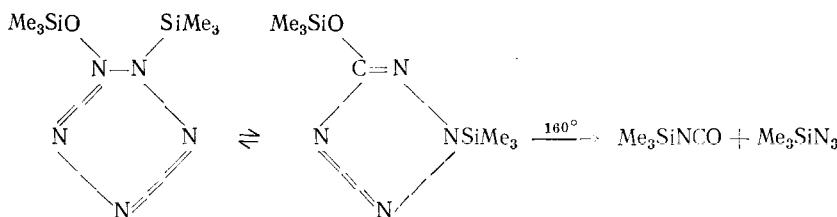
Силилизотиоцианаты легко образуются при действии серы на изоцианиды кремния<sup>97, 98</sup>. В то же время мягкое окисление последних с помощью  $HgO$  или  $Ag_2O$  приводит не к изоцинатосиланам, а к продуктам расщепления  $Si—N$ -связи<sup>7, 56, 98</sup>. Сильные окислители ( $PbO_2$ ,  $MnO_2$  или  $Na_2O_2$ ) активны по отношению к  $R_3SiNC$  лишь при нагревании, однако образования изоцинатосиланов не было отмечено вовсе<sup>52, 99, 100</sup>.

При нагревании  $Me_3SiNCSe$  в атмосфере сухого воздуха образуется  $Se$ ,  $Me_3SiNCO$  и  $Me_3SiCN$ <sup>52</sup>.

Особый вид обменной реакции представляет взаимодействие хлорсиланов с хлоризоцианатом<sup>95</sup>:



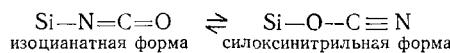
И, наконец,  $Me_3SiNCO$  получен пиролизом смеси таутомерных форм  $N$ ,  $O$ -бис (триметилсилил)-1-окситетразола<sup>101</sup>:



## 2. Строение и свойства изоцинатосиланов

### а. Физические свойства

Для псевдогалогенидных групп характерны многоатомность, линейный характер, электроотрицательность и способность проявлять  $-I$ -эффект по связи с металлом. Все эти свойства присущи и группам  $NCO$  в изоцинатосиланах. В то же время, в отличие от органических изоцианатов, соседство  $NCO$ -группы с атомом кремния, имеющим вакантные  $d$ -орбитали, может обусловливать своеобразные структурные особенности, связанные со способностью  $NCO$ -группы принимать участие в сопряжении за счет ненасыщенных связей или донорных атомов ( $N$  или  $O$ ). Эти особенности могут находить выражение в способности к структурной изомерии



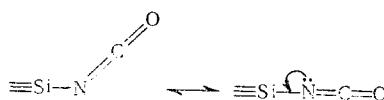
и частичной двоесвязанности атомов  $Si$  и  $N$ , следствием чего должна быть линейность звена  $Si—N=C=O$  в пространстве.

Изоцинатная форма является общепринятой, хотя вопросы пространственного строения молекул и, в частности, линейность системы  $Si—N=C=O$  изучены еще недостаточно.

Предпочтение изо-структуре было отдано на основании данных по молекулярным рефракциям, ИК-, КР-, ЯМР- и масс-спектров, а также исходя из наблюдаемой аналогии свойств изоцинатосиланов и термодинамически более стабильных (по сравнению с эфирами изомерной  $HOCN$ ) органических эфиров  $HNCO$ .

Спектральные данные для  $Me_3SiNCO$ <sup>99</sup>,  $(PhO)_nSi(NCO)_{4-n}$  ( $n=1 \div 3$ )<sup>103, 104</sup>,  $Cl_3SiNCO$ <sup>104</sup> и ряда других изоцианатов и изотиоцинатосиланов<sup>37, 49, 105-115</sup> свидетельствуют об изо-структуре этих соединений. В ИК-спектрах изоцинатосиланов имеются полосы, соответствующие характеристическим валентным колебаниям  $\nu_{\text{симм.}}^{NCO}$  1475—1325,  $\nu_{\text{асимм.}}^{NCO}$  2290—2190 и  $\delta_{Si—NCO}$  616, 606  $cm^{-1}$ <sup>37, 99, 102-105, 116-118</sup>. Колебаниями  $Si—NCO$

обусловлены, вероятно, и полосы около 2381 и 1972—2000  $\text{см}^{-1}$ <sup>117-118</sup>. Отмечено, кроме того<sup>99, 116, 119-121</sup>, что значение  $\nu_{\text{симв.}}^{\text{NCO}}$  в ряду  $\text{Me}_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$  возрастает с увеличением  $n$ ; при этом интенсивность и ширина полос в ИК-спектрах остается на уровне характеристик органических изоцианатов. Причиной тому, по-видимому, служит  $p \rightarrow d$ -взаимодействие между атомами Si и N, которое обусловливает кратность связи Si—NCO звена и появление следующих резонансных структур<sup>116</sup>:



ИК- и КР-спектры  $\text{H}_3\text{SiNCO}$ <sup>122</sup>,  $\text{Cl}_3\text{SiNCO}$ ,  $\text{ClSi}(\text{NCO})_3$ <sup>104</sup> не противоречат такому предположению и хорошо согласуются с распределением формальных зарядов в  $\text{H}_3\text{SiNCO}$  и правилом октета<sup>123</sup>.

Изучение спектров ЯМР по  $^{13}\text{C}$  показало, что в  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  присутствуют C-атомы только одного типа<sup>119</sup>. ПМР-спектры соединений  $\text{H}_3\text{SiNCO}$ ,  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  и  $\text{H}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiH}_3$  содержат протоны одного типа<sup>48</sup>.

ИК- и КР-спектры  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  в области 4000—80  $\text{см}^{-1}$  очень просты, что указывает на высокую симметрию молекулы, отвечающую тетраэдрической модели<sup>116, 119, 120</sup>.

Электронографические исследования соединений  $\text{H}_3\text{SiNCO}$ <sup>124</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$ <sup>125</sup>,  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ <sup>126</sup>,  $\text{ClSi}(\text{NCO})_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiNCO}$ <sup>127</sup> и  $\text{F}_3\text{SiNCO}$ <sup>128</sup> показали, что величины углов Si—N—C меньше  $180^\circ$  и соответственно равны  $151,7 \pm 1,2$ ;  $154 \pm 2$  ( $150 \pm 3$ ); 146,4; 145,0; 136,0; 138,0 и  $160,7 \pm 1,2^\circ$ . Полученные данные больше соответствуют не жесткой модели (симметрия  $D_{2d}$ ), а модели со свободным вращением по Si—N-связи ( $C_{3v}$ -симметрия<sup>125</sup>) и свидетельствуют об отсутствии заметного двоесвязывания. Однако делать окончательный вывод об этом, на наш взгляд, еще рано.

В процессе масс-спектроскопического исследования  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  обнаружено образование молекулярного иона  $\text{Si}(\text{NCO})_4^+$ <sup>129</sup>.

Изоцианатосиланы, кроме газообразных  $\text{H}_3\text{SiNCO}$  и  $\text{F}_3\text{SiNCO}$ , представляют собой бесцветные жидкости или твердые вещества с острым запахом. Запах  $\text{Et}_3\text{SiNCO}$  напоминает запах камфоры<sup>12</sup>.

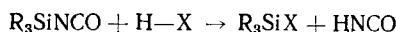
Температура кипения соединений типа  $\text{R}_3\text{SiX}$ , в том числе изоцианатов, изменяется в зависимости от природы X в следующем порядке<sup>61</sup>:  $\text{Cl} < \text{Br} = \text{NCO} < \text{I} < \text{NCS} < \text{HNPh}$ .

Некоторые алкил- и арилизоцианатосиланы склонны к переохлаждению<sup>11</sup>. Соединения ряда  $\text{Me}_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$  ( $n=1 \div 3$ ), напротив, имеют четкие температуры плавления. Изоцианатосиланы легко горят на воздухе, хорошо растворяются в органических растворителях<sup>17, 71</sup> и являются в большинстве своем термически устойчивыми соединениями<sup>16</sup>. Устойчивость изоцианатосиланов тем выше, чем меньше электроотрицательность других заместителей у атома кремния<sup>130</sup> и резко снижается в присутствии примесей  $\text{AgOCN}$ ,  $\text{HO CN}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{EtP}$ <sup>29</sup>.

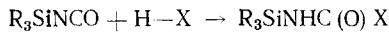
Судя по величине констант Трутонса, в жидким состоянии изоцианатосиланы не ассоциированы или ассоциированы слабо<sup>18, 19, 29</sup>.

#### б. Химические свойства

Псевдогалоидный характер группы NCO изоцианатосиланов проявляется в их способности реагировать с протонсодержащими соединениями или с замещением группы NCO<sup>6</sup>:



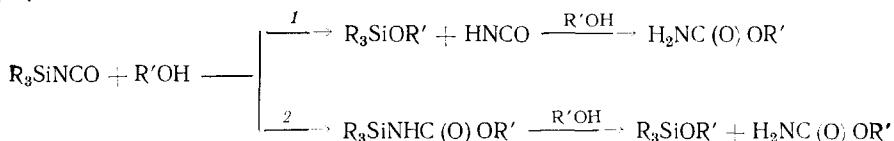
или с присоединением элемента H—X по двойной связи изоцианатной группы:



*Гидролиз.* Все изоцианатосиланы при обработке водой гидролизуются до силанолов и изоциановой кислоты. Качественные наблюдения показывают, что скорость и тепловой эффект реакций гидролиза соединений  $Alk_nSi(NCO)_{4-n}$  падают с ростом  $n$ <sup>12, 19</sup>. Устойчивость к действию воды  $Ph_3SiNCO$  и  $Et_3SiNCO$  обусловлена их плохой растворимостью, так как при добавлении спирта, ацетона или диоксана гидролиз протекает быстро<sup>12, 20, 27, 46</sup>. Изоцианатосиланы  $Cl_nSi(NCO)_{4-n}$ ,  $F_nSi(NCO)_{4-n}$  и  $(OCN)_3SiOSi(NCO)_3$  гидролизуются бурно и с выделением тепла<sup>12, 71, 73</sup>. При недостатке воды в условиях гидролиза  $Si(NCO)_4$  образуются продукты частичного гидролиза<sup>17</sup>. Метокси- и феноксизоцианатосиланы гидролизуются с умеренной скоростью. По легкости гидролиза в сравнении с однотипными псевдогалогенидами кремния изоцианатосиланы занимают следующее положение<sup>27</sup>:  $R_3SiNCO < R_3SiNCS < R_3SiNC$ .

Реакция изоцианатосиланов с водой используется для количественного определения групп NCO<sup>12, 16, 27, 71</sup>. Однако более надежные результаты дает определение азота по Дюма<sup>12, 17-19</sup>.

*Реакции со спиртами.* Алкоголиз изоцианатосиланов был детально изучен в работе<sup>34</sup>, в которой подтвердились более ранние данные Форбса и Андерсона<sup>11, 18, 71</sup> об образовании алcoxисиланов и соответствующих уретанов. При этом отмечено, что увеличение размера и разветвленности радикала как в силане, так и в спирте приводит к падению скорости алкоголиза<sup>34, 46</sup>. Для объяснения течения реакции предложены две схемы<sup>34</sup>.

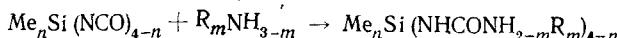


При взаимодействии с водным спиртом на первой стадии образуется изоциановая кислота, которая может быть оттитрована<sup>12</sup>. В то же время в реакции с безводным спиртом присутствие ее в реакционной смеси не было замечено<sup>34</sup>.

Имеющееся сообщение<sup>131</sup> о получении Si—N-содержащих уретанов при нагревании  $Bu_2Si(NCO)_2$  с высшими спиртами и гликолями из-за отсутствия достаточных характеристик продуктов представляется весьма сомнительным. В равной мере это относится и к синтезу полиуретана на основе  $Ph_2Si(OH)_2$  и  $Me_2Si(NCO)_2$ <sup>132</sup>, поскольку известно, что в отличие от спиртов силанолы и силандиолы инертны, например, по отношению к  $Me_3SiNCO$ <sup>133</sup>. Столь же маловероятно образование полисилиуретанов,

содержащих звенья  $-\overset{|}{Si}NHC(O)OR'$ , при взаимодействии  $R_nSi(NCO)_{4-n}$  и  $(RO)_n(NCO)_{4-n}$  ( $n=0 \div 2$ ) с гликолями  $R'(OH)_2$  и полиэтиленгликолевым эфиром<sup>134</sup>.

*Реакции с аминами.* В ранних работах по изучению взаимодействия изоцианатосиланов с аминами был сделан ошибочный вывод о протекании реакции через отщепление NCO-группы<sup>62, 135, 136</sup>. Используя  $NH_3$ , первичные и вторичные алифатические и ароматические амины наряду со всевозможными изоцианатосиланами, Губо, Хейбаху и др.<sup>38, 65, 84, 133</sup> удалось показать, что происходит присоединение аминов по C=N-связи с образованием N-силилзамещенных мочевин:

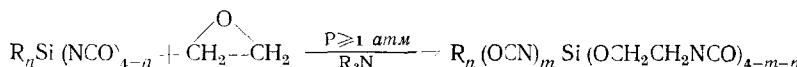


Было замечено, что падение активности аминов по отношению к кремнийизоцианатам происходит точно в том же порядке, который наблюдается и по отношению к органическим изоцианатам<sup>43</sup>:  $\text{AlkNH}_2 > \text{Alk}_2\text{NH} > > \text{ArNH}_2 \gg \text{ArNHR} > \text{Ar}_2\text{NH}$ . При этом реакционная способность  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  оказалась более высокой по сравнению с его алкил- и арилзамещенными<sup>62, 133</sup>. Для  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$ , например, присоединение отмечено лишь при основности аминов  $pK > 10$ <sup>137</sup>. Помимо основности амина важную роль играет и стерический фактор: 2,6-дигидрофениллин медленно реагирует даже с  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ <sup>43</sup>.

Симметричные диизоцианатосиланы образуют дисилилзамещенные мочевины по общей схеме<sup>38</sup>. Третичные амины не реагируют с изоцианатосиланами<sup>133</sup>. Гидразины и силилзамещенные гидразины с  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  дают силилсемикарбазиды, причем в этих реакциях изоцианатосилан действует более избирательно, чем органические изоцианаты<sup>137</sup>. С  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  свободный гидразин вступает в реакции обмена и присоединения по NCO-группе<sup>84, 137</sup>.

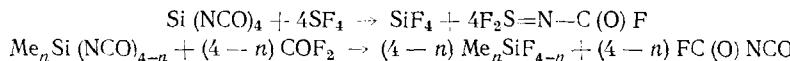
*Прочие реакции изоцианатосиланов.* Изоцианатная группа в  $\text{Et}_3\text{SiNCO}$  не взаимодействует с  $\text{MeMgI}$ , а в  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  — с  $\text{Me}_2\text{Hg}$ <sup>19</sup>. Трифенилизоцианатосилан с трудом присоединяет  $\text{PhLi}$  и  $\text{PhMgBr}$  по C=O-связи с образованием после гидролиза  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  и бензамида<sup>46</sup>. С бис-(триметилсилил)амидом натрия изоцианатосиланы превращаются в дисилилзамещенные карбодиимииды<sup>138—141</sup>.

Окиси алкиленов реагируют с изоцианатосиланами ряда  $\text{R}_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$  ( $n=0 \div 3$ ) с раскрытием цикла<sup>142—144</sup>:

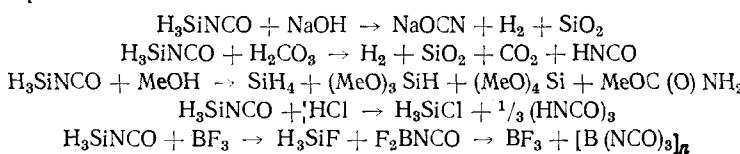


Использование в реакции альдегидов<sup>145</sup> или кетонов, содержащих атомы водорода в  $\alpha$ -положении<sup>146</sup>, привело к полимерным продуктам невыясненного строения.

Четырехфтористая сера<sup>147</sup> и  $\text{COF}_2$ <sup>148</sup> расщепляют в изоцианатосиланах связь Si—N:



Реакции гидроизоцианатосиланов иллюстрируются следующими примерами<sup>29</sup>:



Продукты присоединения  $\text{B}_2\text{H}_6$  в этом случае не образуются ни при  $20^\circ$ , ни при  $-78^\circ$ , хотя гидроизоцианатосиланы и разлагаются в присутствии  $\text{B}_2\text{H}_6$  при комнатной температуре.

В заключение можно отметить большую склонность триизоцианатосиланов  $\text{XSi}(\text{NCO})_3$  ( $\text{X}=\text{Cl, F, MeO}$  и т. д.) к диспропорционированию, которое сильно затрудняет выделение этих соединений в чистом виде<sup>10</sup>.

Гидроизоцианатосиланы участвуют в реакциях гидросилирования в соответствии с общепринятой схемой. Они не вступают в реакции ди-, три- и полимеризации и декарбоксилирования в присутствии таких катализаторов как карбонилы металлов, толиддиметилфосфат, метилфосфафлуореноксид и  $\text{PhMeP(S)P(S)MePh}$  в условиях длительного кипячения<sup>94</sup>.

### 3. Перспективы применения изоцианатосиланов

Высокая реакционная способность изоцианатосиланов позволяет использовать их в производстве разнообразных полимерных материалов. Так, изоцианатосиланы предложены для получения пластмасс<sup>45</sup>, изоляционных материалов, диэлектриков<sup>79</sup>, пестицидов<sup>70, 79</sup>, в качестве аппретов<sup>149</sup>, рабочих тел в гидравлических системах, составных частей композиций холодного отверждения<sup>150, 151</sup>, катализаторов в синтезе полиуретанов, для гидрофобизации стекла, фарфора, тканей и для других целей<sup>33, 44, 57, 68</sup>. Полимеры, полученные взаимодействием  $R_2Si(NCO)_2$  с аминами или спиртами<sup>134, 142–144</sup>, альдегидами<sup>145</sup> и кетонами<sup>146</sup>, пригодны для производства формованных изделий, изготовления слоистых стеклопластиков, как добавки к жестким пенопластам и в качестве адгезивов для дерева, металлов и других материалов. Продукты взаимодействия силандиолов\* с изоцианатосиланами рекомендованы для покрытия внутренних поверхностей резервуаров под горючее<sup>132</sup>.

Соединения типа  $(OCN)_nSi(OCH_2CH_2NCO)_{4-n}$  способны самополимеризоваться с образованием смол или гибких пленок, обладающих хорошей адгезией к стеклу<sup>142–144</sup>. Некоторые материалы на основе изоцианатосиланов обладают кратковременной огнестойкостью и высокой термической стабильностью<sup>68</sup>. Модификация изоцианатосиланами резко увеличивает адгезию силиконовых каучуков к меди или латуни<sup>152</sup>. Наполнители, обработанные изоцианатосиланами, повышают устойчивость полиуретановых покрытий для дерева, металлов, стекла, бетона и других материалов<sup>153</sup>.

Вторым перспективным направлением использования изоцианатосиланов является применение их в качестве вспомогательных веществ в органическом синтезе. Например, количественное образование силимочевин в реакциях изоцианатосиланов с аминами и их легкий гидролиз были использованы для разработки общего метода синтеза мочевин<sup>43</sup>, позволяющего обходиться без труднодоступных алкилизоцианатов и алкил (арил, диалкил, диарил) карбаминоилхлоридов.

## III. КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ИЗОЦИАНАТЫ

### 1. Методы синтеза

#### a. Синтезы на основе производных карбоновых кислот

В отличие от изоцианатосиланов карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты (и в первую очередь соединения с изоцианатоалкильными и -арильными радикалами у атома кремния) до самого последнего времени были мало изучены. Первое такое соединение получено в 1959 г.<sup>154</sup> из азиды *p*-триметилсилилбензойной кислоты:

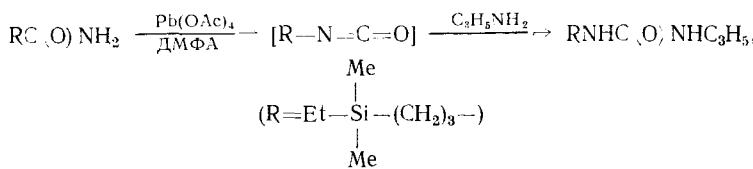


Промежуточное образование изоцианатов наблюдалось также при разложении азидов алифатических силилзамещенных кислот<sup>93, 94</sup>.

Зафиксировано промежуточное образование ( $\gamma$ -изоцианатопропил)-диметилэтоксилилана при окислении соответствующего амида тетраацетата

\* Образующиеся со спиртами и силандиолами продукты имеют, очевидно, не полисилиуретановую структуру (см. стр. 1457), а представляют собой смесь полисилаоксилкилленов или полисилоксанов с органическими уретанами и полимерными формами изоциановой кислоты.

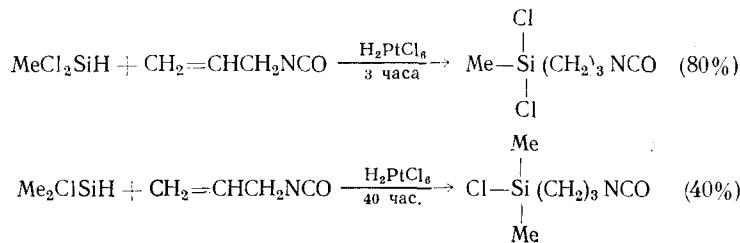
том свинца<sup>93, 94</sup>:



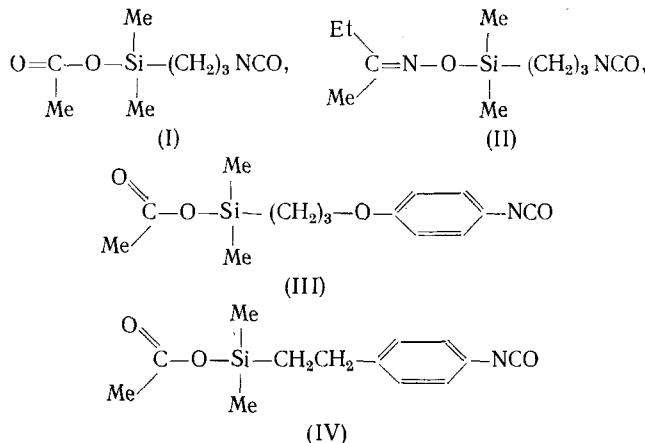
### б. Гидросилирование алкенилизоцианатов

Удобный путь синтеза мономерных, олигомерных и полимерных карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов заключается в катализитическом присоединении гидросиланов к непредельным органическим изоцианатам. С помощью этой реакции можно получать мономеры с одной, двумя и тремя гидролизуемыми группами у атома кремния<sup>94, 155–163</sup>.

Установлено, что замена атомов хлора в  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  на алкильные группы приводит к заметному снижению скорости реакции присоединения<sup>94, 156</sup> к аллилизоцианату:



В случае  $\text{MeEt}_2\text{SiH}$  и  $\text{Et}_3\text{SiH}$  эта реакция не протекает. Некоторые изоцианаты, например, типов (I–IV):



получены присоединением гидридов кремния, содержащих ацилокси- или кетоксимные группы, к аллил-, 4-аллилоксифенил- или 4-винилфенилизоцианату в присутствии катализитических количеств Pt-этиленового комплекса<sup>157</sup>. На основе уретаноизоцианатов (продуктов взаимодействия аллилового и металлилового спирта с толуилендиизоцианатом) и гидросиланов и силоксанов синтезированы кремнийсодержащие уретаноизоцианаты<sup>158, 159</sup>.

Тетраметилдисилоксан в отличие от ацетоксисиланов к аллилизоцианату не присоединяется<sup>94, 155</sup>. Однако удалось получить дизоцианат исходя из другого гидрида — 1,4-бис-(диметилсилил) бензола<sup>94, 155</sup>. Присоединение его протекает ступенчато.

В качестве катализатора реакции помимо упомянутых  $H_2PtCl_6$  и Pt-этиленового комплекса были использованы и оказались активными другие производные платины, соединения палладия, а также некоторые катализаторы ионных и свободно-радикальных реакций<sup>94, 156-162</sup>.

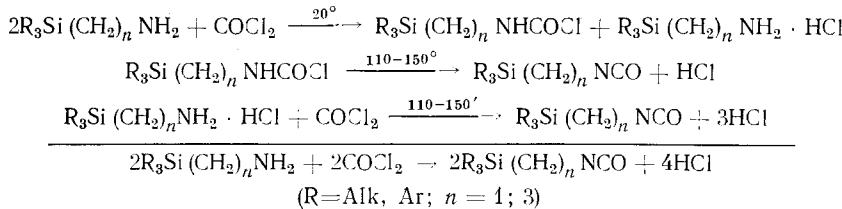
В противоположность аллилизоцианату изопропенилизоцианат проявляет удивительную инертность по отношению не только к триалкилсиланам и тетраметилдисилоксану, но и к аллокси- и хлоргидросиланам<sup>94</sup>.

В условиях реакции гидросилилирования изоцианатная группа, как и изоэлектронная ей кетенная группировка<sup>164, 165</sup>, остается неизменной. Более того, гидросиланы (в особенности соединения со связями Si—Cl) действуют стабилизирующим образом на исходные и конечные изоцианаты, снижая их склонность к полимеризации при нагревании.

Исследование продуктов присоединения гидросиланов к аллилизоцианату с помощью ПМР-спектроскопии<sup>94</sup> показало, что все они содержат группу NCO в  $\gamma$ -положении относительно атома кремния.

### в. Реакции кремнийорганических аминов с фосгеном

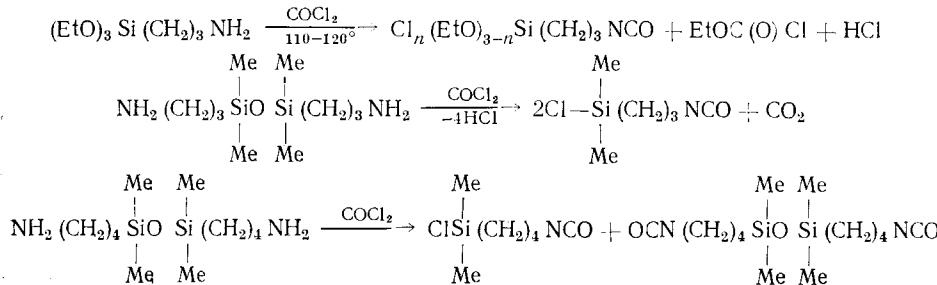
Другим удобным способом получения кремнийорганических изоцианатов является взаимодействие соответствующих первичных аминов с фосгеном. Именно таким путем были впервые получены изоцианаты алкифатического ряда<sup>93, 163, 166</sup>:



Побочно образуются димерные соединения, которые имеют уретидиндионовую структуру<sup>166</sup>.

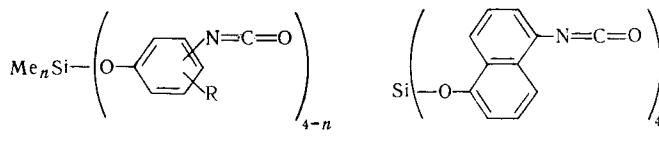
Выделенный в чистом виде ( $\gamma$ -изоцианатопропил) trimетилсилан вполне устойчив, и его димеризации при хранении, а также в условиях перегонки не происходит.

При взаимодействии  $COCl_2$  с аминами, содержащими у атома кремния аллоксильные или силокси-звенья, реакции могут идти и по Si—O-связям<sup>94, 163, 167-169</sup>:



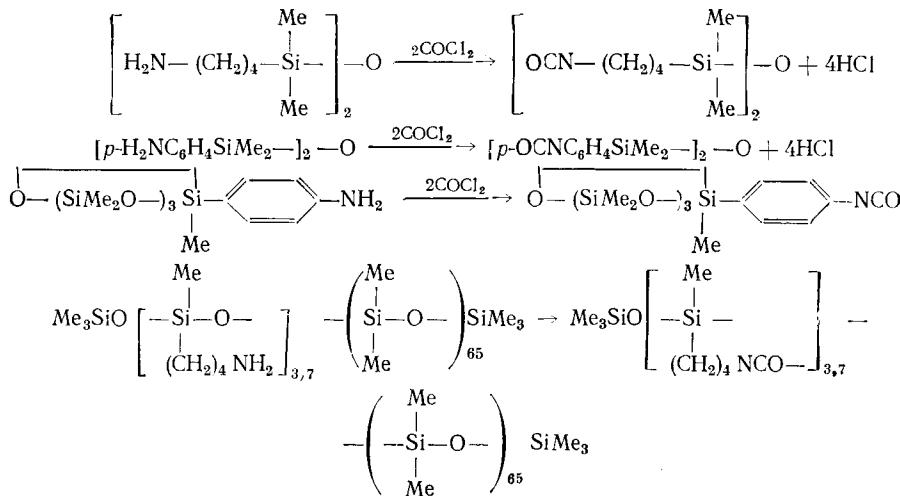
Силиловые эфиры аминоспиртов типа  $R_2Si(OCH_2CH_2NH_2)_2$  в условиях реакции с фосгеном полностью расщепляются по связи Si—O; ко-

нечные продукты, однако, не идентифицировались<sup>168</sup>. В то же время аналогичные производные аминофенолов и аминонафтола как в виде свободных оснований, так и в форме гидрохлоридов образуют соответствующие изоцианаты<sup>168, 170</sup>:



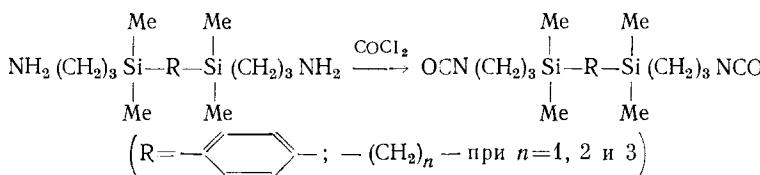
( $n = 1 \div 3$ ; R = H, Me)

Кремнийорганические моно- и дизоцианаты получены фосгенированием аминоалкил- и аминоарилпроизводных ди-, тетра- и олигосилоксанов в среде толуола<sup>169</sup>:



В данной работе обращает на себя внимание факт сохранения силоксановых связей неизменными в условиях жесткого воздействия  $\text{COCl}_2$  и  $\text{HCl}$ .

Новый тип кремнийорганических дифункциональных мономеров был получен при обработке фосгеном диаминов с алкиленовыми или фениленовыми мостиками между атомами кремния<sup>94, 171</sup>:

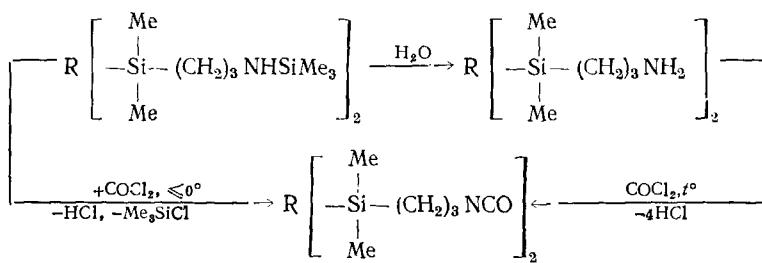


Необходимо отметить, что как в диамине с ариленовым мостиком, так и в ( $\gamma$ -аминопропил)диметилфенилсилане связь  $\text{Si}-\text{Ar}$  устойчива к хлорирующему действию  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и группировке  $-\text{NHC}(\text{O})\text{Cl}$ <sup>94, 171</sup>.

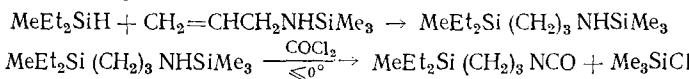
#### г. Реакции N-силилзамещенных аминов с фосгеном

В 1969 г. было обнаружено, что кремнийорганические дизоцианаты приведенного выше типа с высокими выходами и в более мягких условиях образуются при действии  $\text{COCl}_2$  на N- trimетилсилилпроизводные

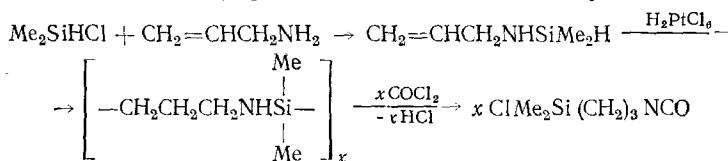
аминов<sup>94, 172-176</sup>:



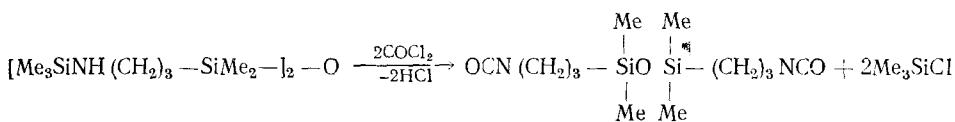
Аналогичным образом получены моноизоцианаты<sup>94, 174-176</sup>:



Эти наблюдения позволили исключительно просто осуществить синтез  $\gamma$ - (диметилхлорсилил)пропилизоцианата по следующей схеме<sup>173, 177</sup>:

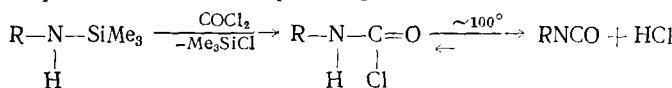


В дальнейшем было установлено<sup>173-176</sup>, что реакция фосгена с N-силилзамещенными первичными аминами носит общий характер и может быть использована для получения не только кремнийорганических, но и любых других изоцианатов, содержащих радикалы, чувствительные к нагреванию и действию HCl, COCl<sub>2</sub> и  $-\text{NHC(O)Cl}$ -группировок. Например, низкая температура и насыщенность реакционной массы фосгеном приводит к быстрому удалению хлористого водорода, что позволило получить ранее труднодоступные дизоцианаты дисилоксанового ряда:

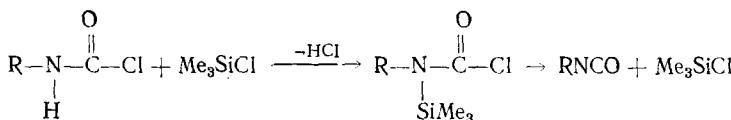


Взаимодействие N-силилзамещенных аминов с фосгеном протекает в очень мягких условиях ( $-60 \div 0^\circ$ ); выходы изоцианатов достигают 90-99%.

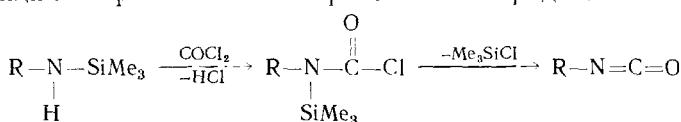
Наблюдаемая картина могла быть совершенно иной, если бы реакция протекала через первоначальное расщепление Si-N-связи аминосилана. Действительно, промежуточно образующиеся при этом карбаминоилхлориды в условиях реакции вполне устойчивы, а разложение их до HCl и изоцианата происходит лишь при нагревании до  $\sim 100^\circ$  и выше:



Для объяснения образования HCl при таком течении реакции следовало предположить, что Me<sub>3</sub>SiCl уже в мягких условиях реагирует с карбаминоилхлоридом, давая в итоге изоцианат по схеме:



В действительности же оказалось, что даже при длительном нагревании  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$  и т. д. с  $\text{MeNHC(O)Cl}$  при температуре  $90^\circ$  реакция замещения по  $\text{N}-\text{H}$ -связи с выделением газообразного  $\text{HCl}$  не протекает или протекает в незначительной степени. Таким образом было установлено, что атака  $\text{RNHSiR}_3'$  фосгеном заканчивается расщеплением  $\text{N}-\text{H}$ , а не  $\text{Si}-\text{N}$ -связи и образованием в качестве промежуточного продукта реакции  $\text{N}$ -триалкилсиликарбаминоилхлоридов:

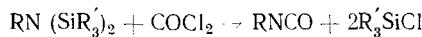


Высокие выходы изоцианатов при низких температурах фосгенирования в этом случае объясняются тем, что силированные карбаминоилхлориды, обладая  $\sigma, \sigma$ -сопряженной системой связей  $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{Cl}$ , являются термически неустойчивыми соединениями и уже при температуре ниже комнатной претерпевают реакцию  $\beta$ -распада с выделением молекулы изоцианата и триалкилхлорсилана. Как известно<sup>178</sup>, аналогичную склонность к  $\beta$ -распаду обнаруживают и хорошо изученные системы типа  $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\Phi$  ( $\Phi$  — галоген,  $\text{OH}$  и т. п.).

Легкость термического расщепления  $\text{N}$ -силикарбаминоилхлоридов особенно заметна в сравнении с родственными соединениями, содержащими аналогичную систему  $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$  связей, но с другими заместителями  $\text{X}$  ( $\text{X}=\text{OR}$ , где  $\text{R}=\text{Alk, Ar}$ ). Например, в случае  $\text{N}$ -силиуретанов, имеющих в своем составе фрагмент  $\equiv\text{SiN}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ , тенденция к  $\beta$ -распаду резко усиливается при переходе от алcoxи- к аркиспроизводным<sup>94, 179</sup>. Естественно, что замена группы  $\text{OR}$  на более электроотрицательную —  $\text{Cl}$  еще более усиливает степень  $\sigma, \sigma$ -сопряжения и повышает термическую нестабильность  $\text{N}$ -силикарбаминоилхлоридов по сравнению с  $\text{N}$ -силиуретанами.

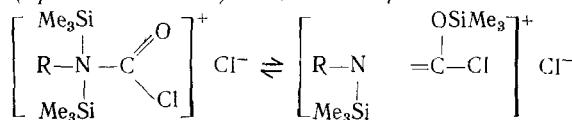
Далее, поскольку хлорсиланы не реагируют с изоцианатами, стадия распада  $\text{N}$ -силикарбаминоилхлоридов необратима, что также является одной из основных причин высокого выхода изоцианатов при низких температурах фосгенирования.

Способ получения органических и кремнийорганических изоцианатов фосгенированием аминосиланов был распространен на  $\text{N}, \text{N}$ -дисилилзамещенные амины типа  $\text{R}-\text{N}(\text{SiR}_3')_2$ . Показано<sup>94, 173-176</sup>, что связи  $\text{Si}-\text{N}$  в этих соединениях легко расщепляются уже при температуре ниже  $0^\circ$  с образованием изоцианата и хлорсилана:

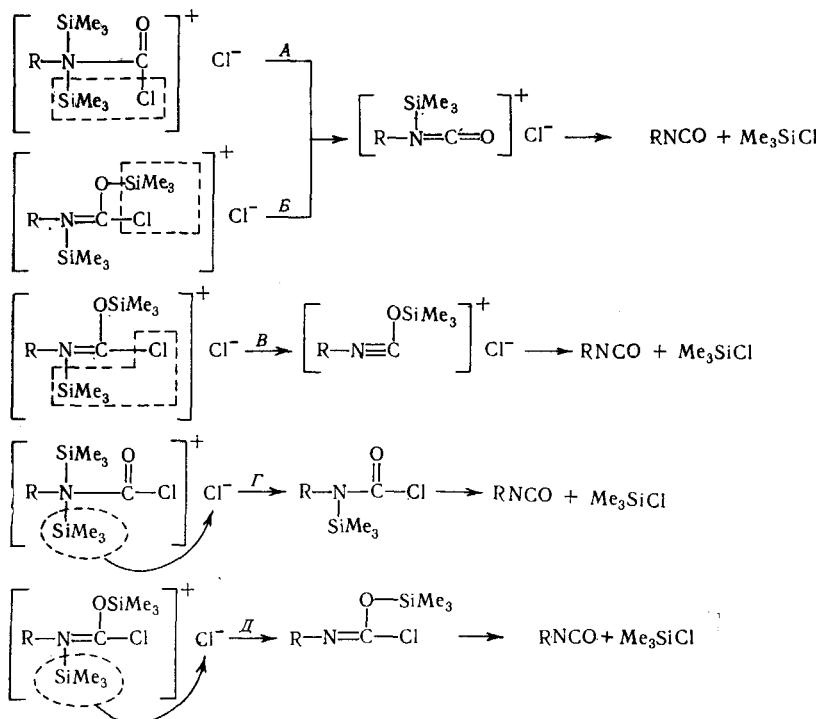


Выход насыщенных и непредельных алифатических, жирноароматических и чисто ароматических изоцианатов, в том числе и с органосилильными заместителями, приближается в этом случае к количественному.

Механизм реакции фосгенирования аминосиланов включает, по-видимому, первоначальное образование аддукта, подобного комплексам третичных органических аминов с  $\text{COCl}_2$ <sup>180</sup> и имеющего структуру имидосоли с двумя эквивалентными и одинаково поляризованными  $\text{Si}-\text{N}$ -связями. При рассмотрении механизма распада такой соли следует учитывать возможность ее существования в таутомерной  $\text{O}$ -форме (по аналогии с  $\text{N}, \text{N}$ -бис-(триметилсилил)амидаамида карбоновых кислот<sup>81</sup>):



а также возможность участия на первой стадии реакции распада атома хлора как внутренней (реакции *A*, *B*, *B*), так и внешней (реакции *Г*, *Д*) сферы молекулы:



В настоящее время трудно дать исчерпывающий ответ на вопрос об истинном течении реакции. Однако, исходя из факта большей склонности  $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ -системы связей, чем  $\text{Si}-\text{N}=\text{C}-\text{X}$ , к реакциям  $\beta$ -распада, вариант *B* можно считать наименее вероятным. Остальные четыре пути представляются равновероятными, хотя активность ионного хлора, по-видимому, выше.

В качестве побочных продуктов реакции  $\text{N}$ -моносилилзамещенных аминов с  $\text{COCl}_2$  в небольших количествах образуются карбаминоилхлориды и хлоргидраты аминов. Образование первых связано или с частичным протеканием реакции по  $\text{Si}-\text{N}$ -связи, или с присоединением неполностью удаленного  $\text{HCl}$  к изоцианату. Хлоргидраты аминов получаются за счет расщепления исходного аминосилана или силирированного карбаминоилхлорида хлористым водородом.

Проведение реакций в среде растворителей, слабо удерживающих  $\text{HCl}$ , или без растворителей, прибавление аминосилана к фосгену и соблюдение возможно более мягких температурных условий позволяют свести образование побочных продуктов к минимуму. Фосгенирование дисилилзамещенных органических и кремнийорганических аминов протекает однозначно.

Для защиты аминогруппы кроме триалкилсilyльных групп  $\text{R}_3\text{Si}-$  могут быть использованы любые другие — такие как  $\text{R}_2\text{Si}=$ ,  $\text{RSi}\equiv$ ,  $=\text{Si}=$ , а также гидросилильные группы.

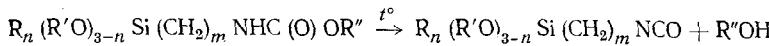
Таким образом, способ фосгенирования  $\text{N}$ -моно- и  $\text{N},\text{N}$ -дисилилзамещенных аминов не только упрощает получение кремнийорганических изоцианатов, но и позволяет синтезировать соединения, получение которых без силильной защиты невозможно или затруднительно. Например, не-

давно было показано, что этот метод чрезвычайно удобен при получении эфиров N-карбонил- $\alpha$ -аминокислот<sup>181</sup>.

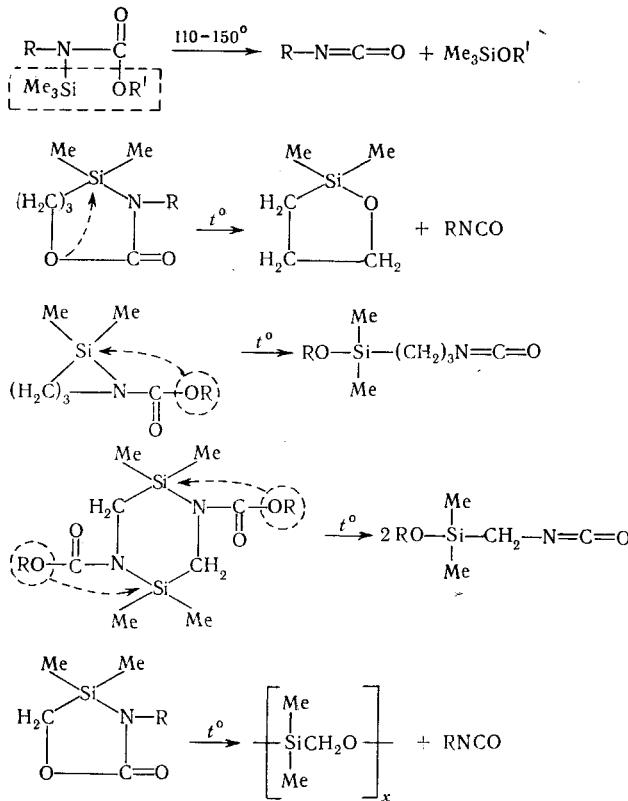
Поскольку синтез аминосиланов является простой операцией, а кремнийсодержащий фрагмент в процессе фосгенирования полностью регенерируется, рассмотренный способ получения изоцианатов представляется весьма перспективным и в промышленном отношении.

#### д. Пиролиз кремнийорганических эфиров карбаминовой кислоты

Характерная для органических эфиров карбаминовой кислоты реакция термического разложения до изоцианатов оказалась вполне пригодной и для синтеза кремнийорганических изоцианатов, в том числе и с аллоксильными группами у атома кремния. Реакция обратима, и для полного превращения уретана в изоцианат необходимо удаление спирта из реакционной смеси<sup>94, 182</sup>:

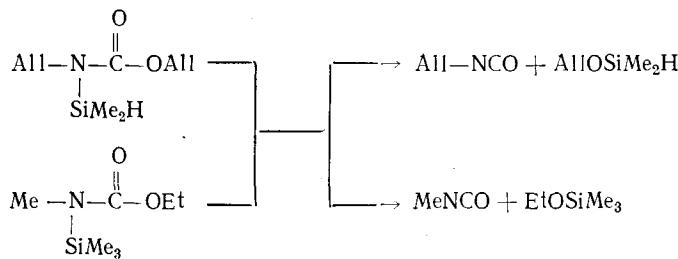


N-Органосилилзамещенные уретаны, в отличие от незамещенных, обнаруживают большую склонность к распаду. Это, по-видимому, объясняется необратимостью расщепления системы  $\sigma, \sigma$ -сопряженных связей  $\equiv Si-N-C-OR$ . Показано, что эта реакция носит общий характер<sup>94, 179, 183-189</sup> и может быть с успехом применена для синтеза разнообразных органических и кремнийорганических изоцианатов. Например:



где R — органический или кремнийорганический радикал.

При совместном пиролизе двух уретанов с различными сильными заместителями у N-атома и разными алcoxильными группами в продуктах распада отсутствуют аллоксисиланы смешанного строения<sup>190</sup>:



Из этого следует, что обмена силильными группами между уретанами до распада не происходит, а реакция  $\beta$ -распада протекает по внутримолекулярному механизму.

Как показывает состав продуктов пиролиза специально синтезированных соединений,  $\beta$ -распаду N-силиуретанов, содержащих, кроме того, N-органсилильный радикал с алcoxигруппой у атома кремния, предшествует реакция пересилилирования<sup>191</sup> (см. таблицу).

## Состншение продуктов реакций пересилилирования и $\beta$ -распада кремнийорганических N-силилуретанов

Кремнийорганический N-силилуретан	Тип и источник алcoxисилиана	
	пересилилирование, %	$\beta$ -распад, %
$  \begin{array}{c}  \text{Me} & \text{O} \\    & \parallel \\  \text{EtO}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{OMe} \\    & \downarrow \\  \text{Me} & \text{SiMe}_3  \end{array}  $	Me <sub>3</sub> SiOEt 30	Me <sub>3</sub> SiOMe 70
$  \begin{array}{c}  \text{Me} & \text{O} \\    & \parallel \\  \text{EtO}-\text{Si}-\text{(CH}_2)_3-\text{N}-\text{C}-\text{OMe} \\    & \downarrow \\  \text{Me} & \text{SiMe}_3  \end{array}  $	Me <sub>3</sub> SiOEt 87	Me <sub>3</sub> SiOMe 13

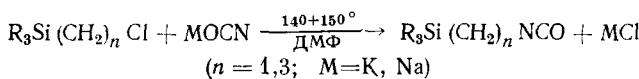
В отличие от внутримолекулярного процесса  $\beta$ -распада, реакция пересилирования, по-видимому, протекает как по внутри-, так и по межмолекулярному механизму. При этом в первом примере из-за трудности образования производного силаазациклогубтана, вероятно, преобладает межмолекулярный вариант пересилирования, а во втором — внутримолекулярный.

Осложняющее влияние реакции пересилирования должно учитываться при рассмотрении кинетических данных по реакциям  $\beta$ -распада N-силилзамещенных эфиров N-алкоксисилилкарбаминовых кислот <sup>94, 188, 192, 193</sup>.

#### е. Реакции галоидалкилсиланов с циановокислыми солями металлов

Первые попытки получения изоцианатов обменной реакцией галоид-метилсиланов с циановокислыми солями металлов оказались безуспешными<sup>195-197</sup>. В последнее время<sup>198-202</sup> изоцианатоалкилсиланы удалось получить (правда, с умеренными выходами), используя в качестве рас-

творителя диметилформамид (ДМФ):



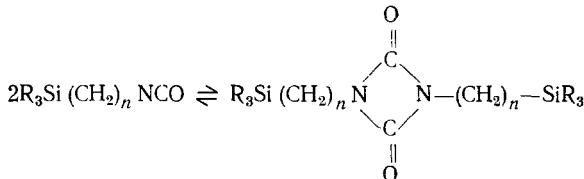
Исследовано влияние температуры, растворителей, концентрации исходных реагентов и катализаторов на скорость и направление обменной реакции  $R_3Si(CH_2)_nCl$  с  $KOCN$ <sup>182, 203-206</sup>. Найдено, что оптимальными условиями синтеза изоцианатоалкилсиланов в ДМФ являются: соотношение галогеналкилсилан :  $KOCN$  1 : 1; концентрация хлоралкилсилана 0,6 моль/л; количество катализатора ( $R_4NI$  при  $R$  = алкил) — 5% от веса соли; температура реакции 150°, продолжительность — 20 мин. При этом выход изоцианата достигает 60—70%. С увеличением времени контакта реагентов до 2—3 час образуются только димерные продукты<sup>94, 203-206</sup>.

Катализаторами димеризации являются применяемые циановокислые соли щелочных металлов (Na или K). Пиридин, триэтиламин и фенилдиэтилфосфин также катализируют эту реакцию. Соли типа  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $R_4NI$  и  $R_4NCl$ , присутствующие в реакционной смеси, катализитическим эффектом не обладают.

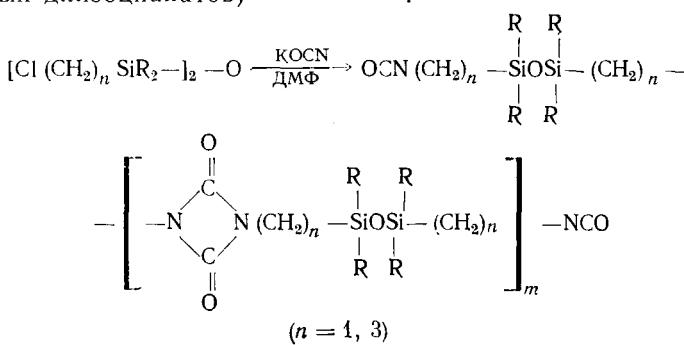
Замена в реакции  $KOCN$  на  $NaOCN$  существенным образом на выходе изоцианатосилана не сказывается, хотя время синтеза увеличивается<sup>205</sup>. Изоцианатосиланы не образуются в отсутствие растворителя, а также в таких растворителях как бензол, ацетон, ацетонитрил (повидимому, из-за низкой растворимости  $KOCN$ ), а также при избытке исходного галогенсилана.

Реакционная способность  $\gamma$ -хлорпропилпроизводных в реакциях обмена несколько ниже, чем  $\alpha$ -хлорметилсиланов, что объясняется возможностью участия  $d$ -орбиталей атома Si в образовании промежуточного комплекса в случае  $\alpha$ -производных<sup>203</sup>.

Димерной форме кремнийорганических изоцианатов сначала предположительно<sup>166</sup>, а затем на основании данных ИК-спектров<sup>204</sup> была присуждена уретидиндионовая структура. Отмечается<sup>94, 204</sup>, что димерная и мономерная формы находятся в равновесном состоянии:



Бис-галогеналкилпроизводные дисилоксанового ряда с  $KOCN$  в ДМФ образуют в основном олигомерные и полимерные продукты с концевыми  $NCO$ -группами (наряду с небольшими количествами соответствующих мономерных дизоцианатов)<sup>182, 202-205, 207</sup>:

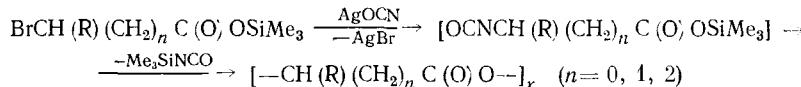


При нагревании смеси исходных реагентов в течение 20—30 мин выделить диизоцианаты вовсе не удается, поскольку образуются только полимерные продукты.

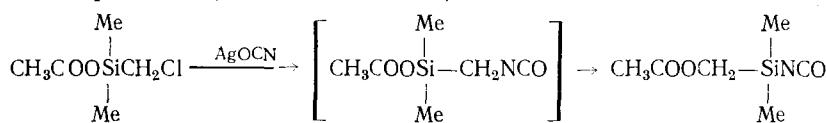
### ж. Прочие реакции

Описан еще ряд химических превращений кремнийорганических соединений, в которых изоцианаты нередко образуются только как промежуточные продукты. Эти превращения кратко могут быть проиллюстрированы следующими схемами.

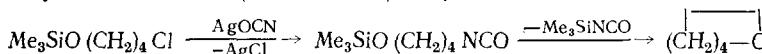
1. Распад продуктов реакции триметилсилиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -бромкарбоновых кислот с  $\text{AgOCN}$ <sup>208</sup>:



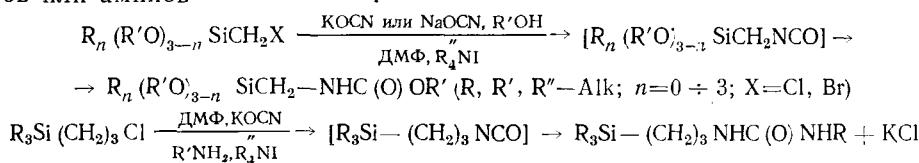
2. Изомеризация (изоцианатометил)силана в изоциапатосилан<sup>208</sup>:



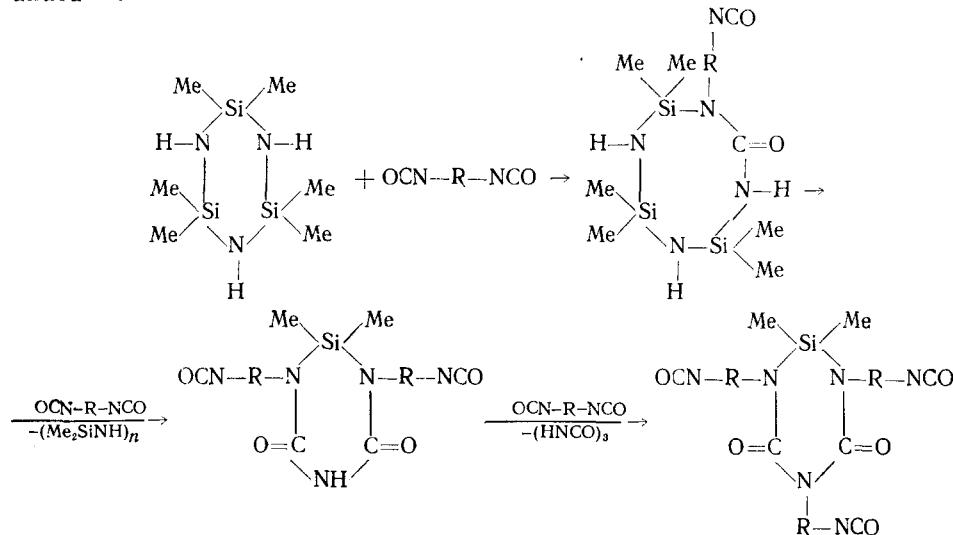
3. Реакция  $\delta$ -элиминирования  $\delta$ -изоцианатоаллоксисиланов<sup>208</sup> (в отличие от устойчивого  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{NCO})_4$ <sup>209</sup>):



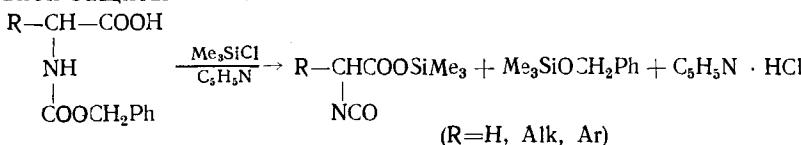
4. Образование уретанов и мочевин при проведении реакций галоидалкилсиланов с циановокислыми солями металлов в присутствии спиртов или аминов<sup>94, 182, 192, 210, 211</sup>.



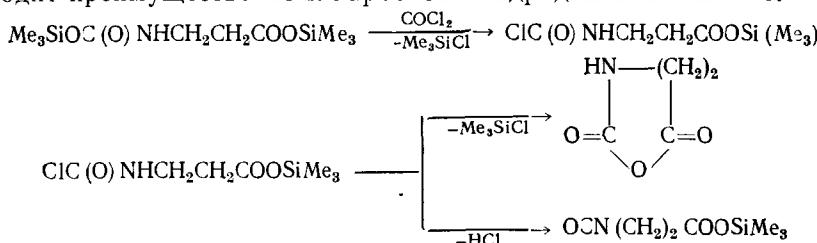
5. Взаимодействие гексаметилцикlosилазанов с избытком диизоцианата<sup>212</sup>:



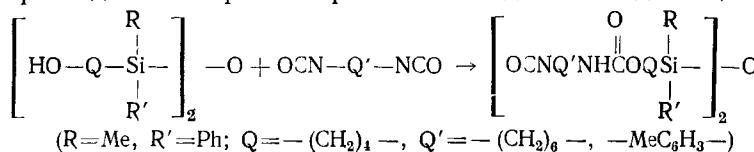
6. Разложение производных органических аминокислот в условиях их сильной защиты<sup>185, 186</sup>:



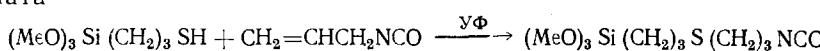
7. Взаимодействие триметилсилиловых эфиров  $\beta$ -N-силоксикарбонил-аминокислот с  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  или тригалогенидами фосфора<sup>213</sup>. Изоцианаты образуются в качестве побочных продуктов этой реакции, которая приводит преимущественно к карбоксиангидридам аминокислот:



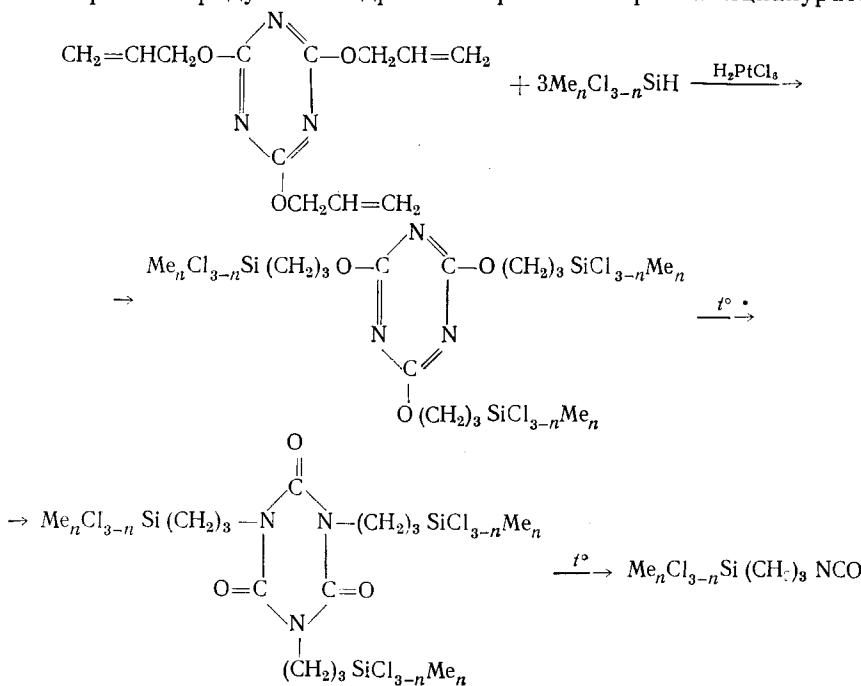
#### 8. Присоединение кремнийорганических диолов к диизоцианатам<sup>214</sup>:



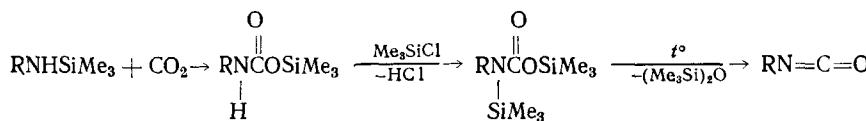
9. Присоединение меркаптоалкилсиланов по двойной связи аллилизониата<sup>162</sup>



10. Пиролиз продуктов гидросилилирования триаллилцианурата<sup>94</sup>:



11. Представляет несомненный интерес бесфосгенный способ получения органических и кремнийорганических изоцианатов по следующей схеме<sup>215</sup>:



### 3. Олигомерные и полимерные изоцианатоалкил(арил)силаны

Опубликованы многочисленные, преимущественно патентные данные об олигомерных и полимерных карбофункциональных кремнийорганических изоцианатах. Принципиальные схемы образования этих соединений следующие: а) гидросилилирование алкенилизоцианатов олиго(поли)силоксанами с концевыми Si—H-связями<sup>159</sup>; б) обрыв цепи полисилоксанов (ω-изоцианатоалкил)силанами<sup>216</sup>; в) обработка силоксанов с концевыми гидроксиалкильными и другими группами избытком органического дизоцианата<sup>217–221</sup>; г) реакция избытка органического дизоцианата с гидроксилсодержащими непредельными соединениями и последующее присоединение гидросиланов по C=C-связям<sup>158, 159</sup>; д) действие избытка органического дизоцианата на силоксаны с концевыми аминоалкильными группами<sup>218</sup>; е) конденсация карбофункциональных кремнийорганических спиртов с органическими или кремнийорганическими ди- или триизоцианатами<sup>167, 214, 217, 220</sup>; ж) пиролиз аддуктов олигосилоксанов (с концевыми аминоалкильными группами) с фенилхлорформиатом<sup>159</sup>; з) взаимодействие избытка кремнийорганического дизоцианата с силазанами и циклосилазанами<sup>212, 222</sup>; и) ступенчатое фосгенирование олигосилоксанов, содержащих концевые группы NH<sub>2</sub><sup>169, 223–225</sup>; к) синтез полизоцианатов из 1,3-бис(ω-хлоралкилдиалкил)дисилоксанов и цианатов щелочных металлов<sup>206</sup>.

## 2. Физические свойства

Мономерные и олигомерные карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты представляют собой бесцветные или слегка желтоватые жидкости, устойчивые неопределенно долгое время в отсутствие влаги и легко гидролизующиеся во влажном воздухе<sup>94, 159, 170, 207</sup>. Мономерные дизоцианаты при нагревании до 150–200° образуют олигомерные продукты с концевыми NCO-группами<sup>207</sup>.

ИК-спектры моноизоцианатов<sup>94, 162, 185, 186, 204, 214, 226</sup> характеризуются интенсивной полосой поглощения группы NCO в области 2267–2243  $\text{cm}^{-1}$ . Столь же интенсивная полоса поглощения отмечена для дизоцианатов (2270–2243  $\text{cm}^{-1}$ ).

ЯМР-спектры ряда моно- и дизоцианатов обсуждаются в работе<sup>94</sup>.

## 3. Химические свойства

Подобно углеродным аналогам, кремнийорганические изоцианаты активно реагируют с аммиаком, первичными и вторичными аминами с образованием кремнийорганических мочевин<sup>94, 154, 163, 203, 227</sup>, а с гидразидами и амидами карбоновых кислот — соответствующих семикарбазидов<sup>203, 226</sup> и ацилмочевин<sup>203</sup>. Со спиртами и водой кремнийорганические изоцианаты образуют соответственно уретаны и симметричные мочевины<sup>94, 154, 203, 228</sup>.

Кремнийдиизоцианаты обработкой  $\text{NH}_3$ , первичными и вторичными аминами могут быть переведены в *бис*-силилмочевины, а действием  $\text{N},\text{N}$ -диалкилгидразинов — в *бис*-силилсемикарбазиды<sup>94, 173, 207, 229–234</sup>.

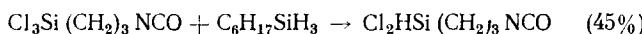
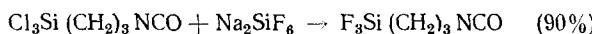
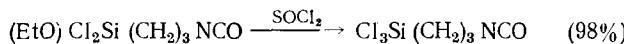
Реакция диизоцианатов с органическими диаминами или гидразинами приводит к полисилилмочевинам или полисилилсемикарбазидам<sup>235–237</sup>. Различные реагенты, имеющие подвижный атом водорода, по активности в реакции с ( $\gamma$ -изоцианатопропил)триэтилсиланом располагаются в следующий ряд<sup>226</sup>: амины > гидразиды > вода > спирты > амиды. При этом изоцианаты типа  $\text{R}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{NCO}$  при  $n=3$  в ~20 раз более активны, чем соединения с  $n=1$ <sup>226</sup>.

При нагревании ароматические кремнийорганические изоцианаты превращаются в карбодиимиды:

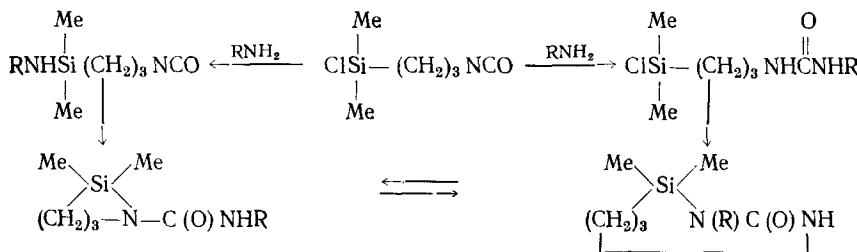


Реакцию катализируют соединения фосфора типа фосфафлуорена. В эту реакцию алифатические изоцианаты не вступают. В присутствие аминов, амидов, бензоата  $\text{Na}$  и других катализаторов основного характера они образуют изоцианураты<sup>238, 239</sup>.

Описан ряд превращений изоцианатоалкилсиланов, не затрагивающих изоцианатную группу<sup>169, 240</sup>:



Хлор- и алcoxисилилалкилизоцианаты обнаруживают двоякую реакционную способность. С водой, например, они образуют силоксановые диизоцианаты<sup>94, 177</sup>, а с более активными реагентами — аминами — реакция протекает по обеим функциональным группам<sup>241</sup>:



Изоцианатная группа в олигомерных соединениях кремния также чрезвычайно реакционноспособна и вступает в реакции с любыми видами реагентов, содержащих активные атомы водорода<sup>159</sup>.

#### 4. Перспективы применения карбофункциональных кремнийсодержащих изоцианатов

Повышенный интерес, привлекаемый кремнийорганическими изоцианатами, в первую очередь объясняется возможностью получения на их основе самовулканизующихся без нагревания полисилоксановых каучуков и полиуретанов повышенной термо-, влаго- и морозостойко-

сти<sup>159, 218, 221</sup>. Холодная вулканизация происходит в нормальных условиях; при этом единственным побочным продуктом является  $\text{CO}_2$ , который легко диффундирует через вулканизат. Каучуки такого типа содержат поперечные связи карбамидного типа и превосходят кремнийорганические аналоги на основе аллокси- и ацилоксипроизводных в механической прочности, маслостойкости. От обычных полиуретановых каучуков они выгодно отличаются высокой влагостойкостью и эластичностью при низких температурах<sup>135, 136, 142, 159, 218, 219</sup>.

Полимерные материалы на основе кремнийорганических изоцианатов могут быть использованы для получения различных изделий путем формования и литья, в качестве изолирующих материалов, для покрытия электротехнических изделий и в других целях. Способность к низкотемпературному отверждению позволяет применять их, например, для обработки чувствительных материалов типа кожи, бумаги, тканей, в печатном производстве, в качестве герметиков и т. д.<sup>159, 169, 218</sup>.

Кремнийорганические диизоцианаты предложено использовать для получения полиуретановых, полимочевинных, полиамидных и т. п. материалов<sup>159, 207, 218, 220, 221</sup>, а также для синтеза содержащих свободные NCO-группы полисилоксановых полимеров. На основе последних были получены пластмассы, каучуки, смолы, жидкости, пленки<sup>159, 170, 218, 242</sup>. Есть сведения об использовании силанов и силоксанов с изоцианатными группами в радикале в качестве гидравлических жидкостей, каучуков, эластомеров и адгезинов<sup>169, 243</sup>, для придания полиамидным и полиэфирным волокнам прочности к истиранию, водостойкости и адгезии к покрытиям<sup>244</sup>.

Показано, что полиизоцианатоорганосиланы улучшают адгезию к подложкам отверждаемых композиций типа силиконов, полиакрилатов, полиуретанов или полисульфидов<sup>167, 245, 246</sup>. Силаны и силоксаны, модифицированные изоцианатными фрагментами, можно применять для получения пленочных покрытий<sup>156, 162, 202, 246</sup>, каучуков и смол<sup>246</sup>, пропитки различных материалов с целью придания им водоотталкивающих свойств<sup>158, 182, 224, 247</sup>, в качестве клеев<sup>248</sup>, поверхностно-активных веществ<sup>248</sup>, стабилизаторов пенообразования при получении пенополиуретанов<sup>223, 249</sup>, для склеивания стекол<sup>162, 174</sup> и для других целей<sup>159, 160, 167, 212, 216, 242, 243, 249, 250—253</sup>.

Широкое развитие, по-видимому, получат исследования по использованию кремнийорганических соединений в смеси с органическими изоцианатами (компоненты в исходных смесях не связаны химически). Композиции органополисилоксанов с органическими диизоцианатами, уже предложенные в качестве покрытий для электротехнических изделий, отличаются высокой термостойкостью, эластичностью, хорошей адгезией к металлам, лучшими изоляционными свойствами по сравнению с обычными полисилоксановыми лаками<sup>254</sup>.

Совмещение полисилоксанов со смесью полиэфиров и диизоцианатов позволяет получать композиции, вспенивающиеся при невысокой температуре без применения газообразователей<sup>255</sup> и устойчивых при нагревании до 200—250°.

Каучукоподобные полимеры на основе силандиолов и органических полиэфиров с концевыми NCO-группами эластичны и устойчивы к истиранию и действию тепла<sup>256</sup>.

Обработка органическими полиизоцианатами наполнителей силиконового каучука способствует его усилению<sup>257, 258</sup>, а нанесение смесей органосилоксанов или гидролизуемых органосиланов вместе с органическими изоцианатами на природные или синтетические материалы придает им гидрофобные свойства<sup>259</sup>.

Органические и кремнийорганические соединения в смеси с изоцианатами отдельно или в качестве составных частей более сложных композиций предложены для приготовления водоотталкивающих консистентных смазок<sup>260, 261</sup>, эластичных волокон<sup>262</sup>, адгезивов<sup>263</sup> и для многих других целей<sup>264–268</sup>.

Органические изоцианаты запатентованы в качестве агентов быстрого отверждения жидких кремнийорганических олигомеров, полимеров и сополимеров<sup>269, 270</sup>. Композиции, получаемые на основе силиконов, содержащих NCO-группы, и чисто органических ди- и полифункциональных соединений, видимо, будут идентичны по свойствам, материалам на основе органических ди- и полизоцианатов и карбофункциональных полисилоксанов. Поскольку полимеры второго типа не имеют отношения к теме настоящего обзора, можно ограничиться лишь ссылками на эти работы<sup>271–293</sup>. Необходимо отметить также исследования полимерных материалов на основе органических изоцианатов, в которых кремнийорганический компонент играет вспомогательную роль (поверхностно-активные вещества, наполнители, порорегуляторы, стабилизаторы, катализаторы, адгезионные добавки и т. д.<sup>294–304</sup>).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, R. J. Slocumbe, *Chem. Revs.*, **43**, 203 (1948).
2. А. А. Благонравова, Г. А. Левкович, *Усп. химии*, **24**, 93 (1955).
3. R. G. Arnold, J. A. Nelson, *J. J. Verbaal*, *Chem. Revs.*, **57**, 47 (1957).
4. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes. Chemistry and Technology*, Part I, Interscience, N. Y., 1962.
5. H. Ulrich, *Chem. Revs.*, **65**, 369 (1965).
6. M. F. Lappert, H. Pyszora, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1966**, No. 9, 133.
7. Z. Michałowski, *Wiadom. Chem.*, **13**, 543 (1959).
8. J. Prejzner, *Там же*, **23**, 601 (1969).
9. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 761 (1940).
10. H. H. Anderson, *Там же*, **66**, 934 (1944).
11. H. H. Anderson, *Там же*, **72**, 193 (1950).
12. H. H. Anderson, *Там же*, **72**, 196 (1950).
13. H. H. Anderson, *Там же*, **81**, 4785 (1959).
14. H. H. Anderson, *J. Org. Chem.*, **26**, 276 (1961).
15. H. H. Anderson, A. Hendifar, *Там же*, **26**, 3033 (1961).
16. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1703 (1944).
17. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *Там же*, **69**, 3048 (1947).
18. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *Там же*, **70**, 1043 (1948).
19. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *Там же*, **70**, 1222 (1948).
20. H. H. Anderson, *Там же*, **71**, 1801 (1949).
21. H. H. Anderson, L. R. Grebe, *J. Org. Chem.*, **26**, 2006 (1961).
22. H. H. Anderson, J. A. Vast, *Там же*, **18**, 1300 (1954).
23. H. H. Anderson, H. Fischer, *Там же*, **19**, 1296 (1954).
24. H. H. Anderson, *Там же*, **19**, 1766 (1954).
25. H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5439 (1951).
26. C. Eaborn, *Nature*, **165**, 685 (1950).
27. C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3077.
28. C. Eaborn, *Там же*, **1953**, 494.
29. E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *Там же*, **1962**, 4844.
30. A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 88 (1956).
31. J. Prejzner, *Roczn. chem.*, **39**, 747 (1965).
32. W. Sundermeyer, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **313**, 290 (1962).
33. B. A. Bluestein, *Am. pat.* 2559340 (1951); *Offic. Gaz.*, **648**, 243 (1951).
34. J. Goubeau, D. Paulin, *Chem. Ber.*, **93**, 1111 (1960).
35. K. Matherstock, *Пат. ФРГ* 1205099 (1965); *C. A.*, **64**, 8236 (1966).
36. L. H. Jenkins, D. S. Sears, *Am. pat.* 2873171 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 3Л104.
37. J. V. Urenovith, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1091.
38. R. M. Pike, E. B. Moynahan, *Inorg. Chem.*, **6**, 168 (1967).
39. E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *J. Chem. Soc.*, **7**, 3893 (1963).
40. H. Burger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 380 (1967).

41. A. J. Starshak, R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., **5**, 330 (1966).
42. H. Manami, Sh. Nishisaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **61**, 214 (1958).
43. R. G. Neville, J. J. McGee, Canad. J. Chem., **41**, 2123 (1963).
44. D. X. Klien, Ам. пат. 2532559 (1950); С. А., **45**, 3409 (1951).
45. H. Richtzenhain, O. Bleh, Пат. ФРГ 1013635 (1957); С. А., **54**, 6061 (1960).
46. H. Gilman, B. Hafferth, H. Melvin, G. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3045 (1950).
47. R. G. Neville, J. J. McGee, Inorg. Synth., **8**, 23 (1966).
48. E. A. V. Ebsworth, S. G. Frankiss, J. Chem. Soc., **1963**, 661.
49. S. Kawiak, J. Prejzner, Roczn. chem., **41**, 1605 (1967).
50. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2271 (1943).
51. G. Shott, B. Saverin, Ztschr. Chem., **8**, 428 (1968); РЖХим., **1969**, 11B64.
52. J. S. Thayer, Inorg. Chem., **7**, 2599 (1968).
53. W. Airey, G. M. Sheldwick, J. Chem. Soc., (A) **1969**, 2865.
54. К. А. Корнев, В. Г. Островерхов, Тезисы докладов, предст. на II Всес. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1968.
55. L. A. Haluska, Ам. пат. 3458554 (1965); РЖХим., **1970**, 17H117.
56. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1949**, 2755.
57. Англ. пат. 643941 (1950); С. А., **45**, 7585 (1950).
58. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1692 (1956).
59. R. F. Toomey, J. Org. Chem., **17**, 473 (1952).
60. H. H. Anderson, Colloq. Sek. anorg. Chem., Intern. Union reine und angew. Chem., Münster, 1954, стр. 37.
61. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1576 (1953).
62. H. H. Anderson, Там же, **73**, 2351 (1951).
63. H. H. Anderson, Там же, **73**, 5800 (1951).
64. H. H. Anderson, D. L. Seaton, R. P. T. Rudnicki, Там же, **73**, 2144 (1951).
65. H. H. Anderson, Inorg. Chem., **3**, 910 (1964).
66. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3802 (1951).
67. P. R. Steyermark, J. Org. Chem., **28**, 586 (1963).
68. G. K. Weisse, R. M. Thomas, Ам. пат. 3093451 (1963); пат. ФРГ 1162367 (1954); РЖХим., **1965**, 6H78П.
69. Англ. пат. 959741 (1962); Brit. Pat. Abstrs., **4**, № 26 (5), 2 (1964).
70. W. Stamm, Ам. пат. 3417115 (1965); РЖХим., **1969**, 10H143.
71. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1241 (1947).
72. G. S. Forbes, H. H. Anderson, Там же, **67**, 1911 (1945).
73. H. H. Anderson, Там же, **73**, 5804 (1951).
74. H. H. Anderson, Там же, **72**, 2091 (1950).
75. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, J. Organomet. Chem., **6**, 242 (1966).
76. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1851 (1967).
77. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, Inorg. Chem., **7**, 2105 (1968).
78. S. Cradock, E. A. Ebsworth, J. Chem. Soc., (A) **1967**, 1226.
79. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, Ам. пат. 3466314 (1966); РЖХим., **1970**, 19H119.
80. H. Muller, J. R. Van Wazer, J. Organomet. Chem., **23**, 392 (1970).
81. J. Pumpr, E. G. Rochow, Chem. Ber., **97**, 627 (1964).
82. U. Wannagat, H. Seyiffert, Angew. Chem., **77**, 457 (1965).
83. J. Pumpr, U. Wannagat, Ann., **652**, 21 (1962).
84. U. Wannagat, H. Burger, C. Kruger, J. Pumpr, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **321**, 208 (1963).
85. J. Pumpr, U. Wannagat, Monatsh. Chem., **93**, 352 (1962).
86. J. Stengel, W. Sundermeyer, Chem. Ber., **100**, 3368 (1967).
87. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, ДАН, **158**, 641 (1964).
88. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. А. Андрианов, ДАН **165**, 114, (1965).
89. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, Междунар. симп. по кремнийорг. химии, Научные сообщения, Прага, 1965.
90. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 855.
92. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, ЖОХ, **39**, 552 (1969).
93. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Там же, **38**, 1179 (1968).
95. H. Lemeister, K. Dehnicke, J. Organomet. Chem., **31**, C3 (1971).
96. C. G. Overberger, S. Isida, J. Polym. Sci. B, **3**, 789 (1965).
97. J. J. McBride, J. Org. Chem., **24**, 2029 (1959).
98. J. J. McBride, H. C. Beachell, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5247 (1952).

99. J. S. Thayer, D. P. Strommer, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 383 (1966).
100. W. Beck, E. Schuerger, *Chem. Ber.*, **97**, 3517 (1964).
101. N. Wiberg, G. Schwenk, *Там же*, **104**, 3986 (1971).
102. J. Prejzner, *Roczn. chem.*, **41**, 29 (1967).
103. J. Prejzner, *Там же*, **41**, 647 (1967).
104. D. F. Koster, *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 395 (1968).
105. U. Wannagat, K. Behmel, H. Bürgger, *Chem. Ber.*, **97**, 2029 (1964).
106. J. V. Urenovitch, A. G. MacDiarmid, E. R. Nixon, *Appl. Spectry.*, **19**, 80 (1965); *C. A.*, **63**, 3797 (1965).
107. M. C. L. Gerry, J. C. Thompson, T. M. Sugden, *Nature*, **211**, 846 (1966).
108. H. Bürgger, *Monatsh. Chem.*, **96**, 1710 (1966).
109. F. Feher, A. Blumcke, *Chem. Ber.*, **90**, 1934 (1957).
110. D. R. Jenkins, R. Hewley, T. M. Sugden, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 220.
111. E. A. V. Ebsworth, R. Mould, R. Taylor, G. R. Wilkinson, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1049 (1962).
112. D. R. Jenkins, R. Kewley, T. M. Sugden, *Там же*, **58**, 1284 (1962).
113. K. Sathinandan, J. L. Margrave, *J. Mol. Spectry.*, **10**, 442 (1963).
114. W. Foerster, H. Kriegsmann, *Ztschr. anorg., allgem. Chem.*, **327**, 305 (1964).
115. K. Ramaswamy, S. Rangarajan, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **68**, 87 (1971).
116. J. Goubeau, E. Heubach, D. Paulin, J. Widmaier, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **300**, 194 (1959).
117. H. Manami, S. Nishizaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **82**, 407 (1961).
118. H. Manami, S. Nishizaki, *Mitsubishi Denki Lab. Rept.*, **4**, 139 (1963). *C. A.*, **64**, 15190 (1966).
119. F. A. Miller, G. L. Carlson, *Spectrochim. acta*, **17**, 977 (1961).
120. G. L. Carlson, *Diss. Abstr.*, **22**, 749 (1961); *C. A.*, **56**, 1122 (1962).
121. F. A. Miller, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 125 (1963).
122. E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3450.
123. J. M. Linnett, *Nature*, **199**, 168 (1963).
124. C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, J. M. Freeman, *J. Mol. Struct.*, **8**, 435 (1971).
125. K. Kimura, K. Kataoka, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 416 (1966).
126. K. E. Hjortaas, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1381 (1967).
127. R. L. Hilderbrandt, S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.*, **3**, 325 (1969).
128. W. Airey, C. Glidewell, *J. Mol. Struct.*, **8**, 435 (1971).
129. B. E. Wilkerson, J. G. Dillard, *Chem. Commun.*, **1969**, 212.
130. H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1220 (1948).
131. K. Thinius, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 714 (1965).
132. J. C. Wilson, M. A. Nadler, J. Katz, A. Walti, *Ам. пат.* 2932586 (1960). *РЖХм.*, **1962**, 11П308.
133. J. Goubeau, E. Heubach, *Chem. Ber.*, **93**, 1117 (1960).
134. J. M. Pollock, *Англ. пат.* 920517 (1960); *РЖХм.*, **1964**, 11C237.
135. J. F. O'Brien, *WADC Techn. Rept.*, **57**, 503 (1957).
136. R. G. Neville, *J. Org. Chem.*, **23**, 937 (1958).
137. U. Wannagat, C. Krüger, *Monatsh. Chem.*, **94**, 63 (1963).
138. J. Pump, U. Wannagat, *Angew. Chem.*, **74**, 117 (1962).
139. J. Pump, U. Wannagat, E. G. Rochoow, *Monatsh. Chem.*, **94**, 558 (1963).
140. U. Wannagat, J. Pump, H. Burger, *Там же*, **94**, 1013 (1963).
141. F. Kurzer, K. Douraghi-Zaden, *Chem. Revs.*, **67**, 107 (1967).
142. H. C. Fielding, J. M. Pollock, *Англ. пат.* 923581 (1963); *РЖХм.*, **1964**, 8Н46.
143. H. C. Fielding, J. M. Pollock, *Англ. пат.* 923583 (1963); *C. A.*, **60**, 2758 (1964).
144. J. M. Pollock, N. H. Ray, *Англ. пат.* 947720 (1964); *РЖХм.*, **1965**, 14C268.
145. J. M. Pollock, *Англ. пат.* 896815 (1962); *C. A.*, **57**, 4880 (1962).
146. H. C. Fielding, J. M. Pollock, N. H. Ray, *Англ. пат.* 933482 (1963); *РЖХм.*, **1964**, 24Н131.
147. H. W. Roesky, A. Hoff, *Chem. Ber.*, **101**, 162 (1968).
148. O. Glemser, U. Biermann, M. Field, *Там же*, **100**, 1082 (1967).
149. E. P. Plueddemann, *Ам. пат.* 3395069 (1964); *РЖХм.*, **1970**, 3C569.
150. K. Хаси, С. Хории, Японск. пат. 14196 (1970); *РЖХм.*, **1971**, 11C340.
151. С. Хории, И. Хасихиро, Японск. пат. 3979 (1968); *РЖХм.*, **1969**, 12C1001.
152. H. Manami, Sh. Nishizaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **61**, 218 (1958); *C. A.*, **54**, 6171 (1960).
153. H. C. Fielding, W. I. Williamson, *Англ. пат.* 1001774 (1965); *C. A.*, **63**, 18477 (1965). *Нидерл. пат.* 6406945 (1965).
154. Y. Sakata, T. Hashimoto, *J. Pharm. Soc. Japan*, **79**, 875 (1959).
155. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, *ДАН*, **178**, 358 (1968).

156. Е. J. Рере, Ам. пат. 3511866 (1970); РЖХим., 1971, 6Н144.
157. Англ. пат. 1089590 (1967); С. А., 68, 22050 (1968).
158. В. Каллег, Ам. пат. 3426057 (1969); РЖХим., 1970, 12Н328.
159. J. L. Speier, Ам. пат., 3170891 (1965); РЖХим., 1966, 21Н119; Нидерл. пат. 6410324 (1965); С. А., 63, 11614 (1965).
160. Е. J. Рере, Пат. ФРГ 1493328 (1964); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 959 (1969).
161. Е. J. Рере, Пат. ФРГ 1938743 (1969); С. А., 75, 20588 (1971).
162. А. Вегер, Ам. пат. 3506674 (1967); РЖХим., 1971, 5Н204.
163. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Тезисы докладов, предст. на конф. Кремнийорганические соединения, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 1, стр. 52.
164. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Е. А. Рыбаков, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 37, 2141 (1967).
165. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР, 202951 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 20.
166. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ЖОХ, 36, 1860 (1966).
167. R. L. McKellar, Ам. пат. 3502704 (1970); РЖХим., 1971, 13С312.
168. H. Holtschmidt, G. Oertel, Angew. Chem., 75, 795 (1962).
169. Нидерл. пат. 6410323 (1965); С. А., 63, 8403 (1965).
170. H. Holtschmidt, O. Vaueg, Пат. ФРГ 1066582 (1960); С. А., 55, 18666 (1961).
171. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ДАН, 179, 600 (1968).
172. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Ам. пат. 3642854 (1972).
173. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ДАН, 190, 110 (1970).
174. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ЖОХ, 39, 2598 (1969).
175. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Франц. пат. 1563380 (1969); Bull. Offic. Prop. Ind., 11, 4834 (1969).
176. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Англ. пат. 1235156 (1971); С. А., 75, 77492 (1971).
177. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Авт. свид. СССР 215992 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 11.
178. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 89.
179. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, 4 конф. по химии и применению кремнийорганич. соединений, Тезисы докладов НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 51.
180. F. Klages, G. Lukaszuk, Chem. Ber., 96, 2066 (1963).
181. С. В. Рогожин, Ю. А. Давидович, С. М. Андреев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1593.
182. А. Вегер, Ам. пат. 3494951 (1967); РЖХим., 1971, 5Н130.
183. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, ДАН, 181, 115 (1968).
184. V. F. Mironov, V. D. Sheludjakov, V. P. Kozjukov, II Symp. Intern. Sur la Schim. des comp. organiq. du Silicium, Bordeaux, 1968, стр. 135.
185. L. Birkofer, W. Knipprath, A. Ritter, Angew. Chem., 70, 404 (1958).
186. V. G. Greber, H. R. Kriegelhaldorf, Там же, 80, 1028 (1968).
187. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, Авт. свид. СССР 239945 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 12.
188. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 41, 1764 (1971).
189. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин, Совещ. «Влияние высших атомных орбиталей на физ. и хим., свойства соединений непереходных металлов», Тезисы докладов, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 110.
190. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин, Там же, стр. 108.
191. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, В. В. Щербинин, Там же, стр. 109.
192. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 39, 810 (1969).
193. В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневский, Е. С. Родионов, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 42, 879 (1972).
195. J. Goubeau, E. Heubach, Ztschr. physik. Chem., N. F., 25, 271 (1960).
196. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 68, 484 (1946).
197. M. Grober, Там же, 77, 3224 (1955).

198. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, Авт. свид. СССР 187791 (1966); РЖХим., 1967, 24Н128.
199. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, ЖОХ, 37, 1383 (1967).
200. N. P. Smetankina, N. I. Migrjan, см. <sup>184</sup>, стр. 181.  
organ. du Silicium, Bordeaux, 1968, стр. 135.
201. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, см. <sup>179</sup>, стр. 61.
202. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, Авт. свид. СССР 221704 (1967); Бюлл. изобр. 1968, № 22.
203. Н. И. Мириян, Кандид. диссерт., Ин-т орг. химии АН УССР, Киев, 1969.
204. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, В. Е. Дицковский, ЖОХ, 39, 2016 (1969).
205. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, ЖОХ, 39, 2299 (1969).
206. Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, III Всес. совещ. по химии и физ.-химии полиуретанов, Тезисы докладов, «Наукова думка», Киев, 1971.
207. Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, ЖОХ, 42, 617 (1972).
208. L. Birkofer, A. Ritter, J. Schramm, Chem. Ber., 95, 426 (1962).
209. N. C. Fielding, J. M. Pollock, Англ. пат. 968109 (1964); С. А., 61, 14864 (1964).
210. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, ЖОХ, 39, 813 (1969).
211. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Авт. свид. СССР, 213875 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 11.
212. W. Fink, Chem. Ber., 97, 1424 (1964); Швейц. пат. 422781 (1967); РЖХим., 1968, 9Н278.
213. H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., 104, 87 (1971).
214. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Синтез и физ.-химия полимеров (полиуретанов), Респ. межвед. сб., Киев, 1971, вып. 8, стр. 29.
215. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, ЖОХ, 43, 2089 (1973).
216. Е. С. Бородавченко, М. В. Соболевский, Э. Г. Новицкий, В. В. Северный, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 263880 (1968); РЖХим., 1971, 5С363.
217. Н. П. Сметанкина, С. Н. Борковец, Л. Е. Карбовская, см. <sup>214</sup>, 1968, вып. 5, стр. 44.
218. L. A. Haluska, Am. пат. 3179622 (1965); пат. ФРГ 1241611 (1967); Франц. пат. 1252325 (1964); Японск. пат. 36/66 (1966); РЖХим., 1967, 13С278.
219. M. A. Brown, Am. пат. 3179713 (1965); Франц. пат. 1352328 (1964); С. А., 61, 8540 (1964).
220. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, ЖОХ, 38, 911 (1968).
221. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, Л. Е. Карбовская, Авт. свид. СССР 262392 (1969); РЖХим., 1971, 2С334.
222. W. Fink, Am. пат. 3320184 (1967); Offic. Gaz., 838, 1090 (1967).
223. B. Каппег, J. E. Рере, Am. пат. 3519579 (1970); РЖХим., 1971, 9С682.
224. E. J. Рере, Am. пат. 3419422 (1968); РЖХим., 1970, 12С1948.
225. Am. пат. 3584024 (1971); Offic. Gaz., 887, 654 (1971).
226. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, Г. Ф. Белицкая, ЖОХ, 41, 1148 (1971).
227. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, ЖОХ, 38, 2315 (1968).
228. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мириян, Там же, 39, 2020 (1969).
229. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, см. <sup>179</sup>, стр. 69.
230. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, ЖОХ, 40, 821 (1970).
231. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Там же, 39, 2313 (1969).
232. Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Г. Поддубный, С. Н. Циомо, Химия и технология элементоорг. соед. Труды, вып. 1, Кремнийорг. соед., НИИТЭХИМ, М., 1972, стр. 146.
233. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 257503 (1968); РЖХим., 1971, 14Н374.
234. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 252339 (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 29.
235. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 256253 (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 34.
236. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 248209 (1968); Бюлл. изобр., 1969, № 23.
237. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Высокомол. соед., B12, 307 (1970).
238. Ф. Танимото, Н. Китано, К. Оки, Р. Танака, Х. Ивано, Японск. пат. 34823 (1970); РЖХим., 1971, 19Н229.
239. A. Bergel, Am. пат. 3598852 (1971); РЖХим., 1972, 10Н143.

240. А. Berger, Ам. пат. 3465019 (1969); РЖХим., 1970, 20Н102.
241. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 40, 1170 (1970).
242. Японск. пат. 8464 (1966); Derw. Jap. Pat. Rep., 5, № 18(1), 2 (1966).
243. F. Pere, пат. ФРГ 1906259 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 2283 (1969).
244. J. K. Campbell, R. C. Richter, Ам. пат. 3485661 (1966); РЖХим., 1971, 4С1220.
245. K. A. Hartlein, Ам. пат. 3453243 (1965); РЖХим., 1970, 16С1156.
246. Англ. пат. 1113228 (1966); Brit. Pat. Abstr., 8, № 22(1), 12 (1968).
247. E. J. Pere, Ам. пат. 3419422 (1968); РЖХим., 1970, 12С 1948.
248. L. A. Haluska, Ам. пат. 3355455 (1964); РЖХим., 1969, 8Н99.
249. Англ. пат. 1137559 (1965); Brit. Pat. Abstr., 9, № 3(1), 1 (1969).
250. Англ. пат. 1121026 (1966); Brit. Pat. Abstr., 8, № 33 (1), 4 (1968).
251. D. E. Green, Ам. пат. 3288754 (1963); РЖХим., 1968, 11С264.
252. S. Sterman, J. Marsden, Ам. пат. 3493461 (1970); РЖХим., 1971, 6С640.
253. J. L. Boone, Ам. пат. 3360425 (1963); РЖХим., 1969, 11С767.
254. A. Jorzig, A. Nusspikel, Пат. ФРГ 960488 (1957); С. А., 53, 12706 (1959).
255. М. Я. Бородин, З. И. Казанкова, А. Р. Королева, В. А. Попов, Химия и практич. применение кремнийорганич. соединений, Тр. конф. Л., 1958, № 4, стр. 42.
256. W. Stegemann, G. Reuter, Пат. ФРГ 957978 (1957); С. А., 53, 7560 (1959).
257. T. A. Te Grottenhuis, Ам. пат. 3156576 (1964); С. А., 62, 2902 (1965).
258. T. A. Te Grottenhuis, Ам. пат. 2780611 (1957); С. А., 51, 9202 (1957).
259. J. G. Evans, W. S. Meals, Англ. пат. 791117 (1958); РЖХим., 1959, 59494.
260. A. Weihe, O. Schweitzer, Ам. пат. 2739121 (1956); С. А., 50, 9735 (1956).
261. Англ. пат. 820548 (1959); С. А., 54, 6114 (1960).
262. Нидерл. пат. 297031 (1965); С. А., 64, 864 (1966).
263. E. Koenigsberger, R. Holzbaier, R. Rappalte, Пат. ФРГ 1694841 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 1570 (1970).
264. K. Jost, Пат. ФРГ 802895 (1951); С. А., 45, 5453 (1951).
265. Англ. пат. 795051 и 795052 (1958); С. А., 52, 18962 (1958).
266. T. H. Feggins, Ам. пат. 2975071 (1961); С. А., 55, 13871 (1961).
267. Англ. пат. 887905 (1962); С. А., 57, 1014 (1957).
268. В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, Г. Н. Белоголовина, Авт. свид. СССР 257741 (1967); РЖХим., 1971, 19С414.
269. Англ. пат. 836954 (1960); С. А., 64, 23423 (1960).
270. R. Falk, Пат. ФРГ 110767 (1961); Ам. пат. 3032530 (1962); РЖХим., 1963, 24Т168.
271. Франц. пат. 2025247 (1970). Bull. Offic. Propr. Ind., № 41, 19813 (1970).
272. Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская, Н. И. Мириян, см. 214, стр. 34.
273. В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, П. И. Горшков, А. П. Соболева, Там же, стр. 92.
274. Франц. пат. 1588138 (1968); С. А., 73, 121181 (1970).
275. Франц. пат. 2030243 (1970); Bull. Offic. Propr. Ind., 1970, № 50, 23524.
276. R. J. Boudreau, Пат. ФРГ 1595783 (1966); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 983 (1967).
277. Ам. пат. 2551375 (1970); Offic. Gaz., 881, 2033 (1970).
278. W. Fink, Пат. ФРГ, 1520270 (1962); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 889 (1963).
279. M. Wismer, V. G. Ammons, G. W. Miller, Ам. пат. 3522142 (1970); РЖХим., 1971, 11С601.
280. R. J. Boudreau, Ам. пат. 3541031 (1970); РЖХим., 1971, 16С424.
281. V. G. Greber, J. prakt. Chem., 313, 461 (1971).
282. Англ. пат. 1176490 (1966); Brit. Pat. Abstr., 10, N 4(1), 8 (1970).
283. G. T. Gmitter, E. M. Maxey, Пат. ФРГ 1494075 (1960); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 1123 (1961).
284. L. A. Haluska, Пат. ФРГ 1669912 (1966); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 1885 (1966).
285. A. Gibier-Rambaud, B. Blanc, Пат. ФРГ 2036873 (1970); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 871 (1971).
286. Англ. пат. 1153169 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, N 25(1), 1 (1969).
287. Англ. пат. 1165544 (1966); Brit. Pat. Abstr., 9, N 13(1), 3 (1969).
288. Японск. пат. 640 (1968); Derw. Jap. Pat. Rep., 7, N 1(1), 5 (1968).
289. J. Dumoulin, Пат. ФРГ 1694841 (1966); Auszüge Offenlegungsschr., 3, 1668 (1970).
290. Англ. пат. 1161538 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, № 36(1), 8 (1969).
291. Англ. пат. 1179310 (1967); Brit. Pat. Rep., R. N. 4(2), 2 (1970).
292. Англ. пат. 1161359 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, N 36(1), 5 (1969).
293. Н. П. Сметанкина, Н. Н. Ласковенко, ЖОХ, 42, 617 (1972).
294. Англ. пат. 1201097 (1967); Brit. Pat. Rep., R. N. 31(2), 2 (1970).

295. E. G. Schwarz, Заявка на пат. ФРГ № 1917364 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 3529 (1969).
  296. E. G. Schwarz, пат. ФРГ 1289949 (1965); Auszüge Patentanmeld., 14, 4664 (1968).
  297. E. G. Schwarz, Пат. ФРГ 1917886 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 2842 (1969).
  298. E. A. Woyneshin, D. L. Scott, Пат. ФРГ 1935032 (1970); C. A., 72, 79850 (1970).
  299. Японск. пат. 26876 (1968); Бюлл. пат. заявлок Японии, 1969, сер. 2, вып. 2328 (672), стр. 20.
  300. Ам. пат. 3502704; Offic. Gaz., 872, N 4 (1970).
  301. Англ. пат. 1180626 (1967); Brit. Pat. Rep., R. N 5(3), 8 (1970).
  302. K. Sekimakas, F. Daar, Ам. пат. 3539658 (1970); C. A., 74, 32761 (1971).
  303. Японск. пат. 17999 (1968); Derw. Japan. Pat. Rep., 7, No 30 (1), 8 (1968).
  304. Франц. пат. 2005700 (1970); Bull. Offic. Propri. Ind., No 4, 1385 (1970).
-