

УДК 678.84.765 : 54.07.09 (047)

## УСПЕХИ ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦИКЛОДИСИЛАЗНОВОЙ СТРУКТУРЫ

Д. Я. Жинкин, Ю. М. Варежкин, М. М. Моргунова

Обобщен и систематизирован материал по мономерным четырехчленным циклическим силазановым системам. Подробно рассмотрены известные методы получения указанных соединений. Освещены итоги исследований механизма образования органоциклоцилазанов и рассмотрен механизм отдельных стадий этого процесса. Обзор содержит исчерпывающую библиографию по мономерным органоциклоцилазановым соединениям по 1978 г. Библиография — 116 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2314
II. Основы номенклатуры и некоторые особенности органоциклоцилазановых соединений . . . . .	2315
III. Синтез органоциклоцилазанов . . . . .	2318

## I. ВВЕДЕНИЕ

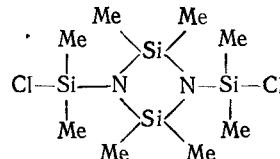
Исследования в области кремнийорганических соединений, содержащих связь кремний — азот, особенно бурно развивались в последние два десятилетия. Именно в это время было показано, что соединения, содержащие связь кремний — азот, представляют большой теоретический интерес и могут иметь практическое значение как ценные теплостойкие материалы, способные работать при высоких температурах, обладающие повышенными термической и химической стойкостью, большой механической прочностью, высокими электроизоляционными, полупроводниковыми и другими ценными свойствами; кроме того, они способны отверждаться при комнатной температуре и отличаются хорошей адгезией к различным материалам.

Главным направлением развития химии соединений, содержащих связь  $\equiv Si-Ni=$ , до последнего времени являлся синтез и исследование свойств открыто-цепных силазанов и силиламинов. Однако в настоящее время все большее внимание исследователей привлекают циклические соединения силазановой структуры, особенно четырехчленные циклические силазановые системы — циклодисилазаны и полимеры с чередующимися звеньями, состоящими из таких систем. Проведенные в последние годы исследования свойств и практического применения четырехчленных циклических силазановых систем показали, что такие соединения поразительно термостабильны.

До настоящего времени обзорных статей по мономерным четырехчленным циклодисилазановым системам не имелось. Отдельные сведения по методам синтеза и химическим свойствам этих соединений можно найти в работах <sup>1-4</sup>. В данном обзоре обобщены опубликованные в литературе сведения по синтезу мономерных четырехчленных циклических силазановых систем.

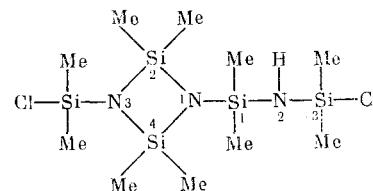
## II. ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛАЗАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В литературе не имеется четкой системы номенклатуры четырехчленных циклических силазановых систем, однако большинство авторов придерживается следующих способов наименования таких продуктов, которые можно проиллюстрировать на примере соединения:



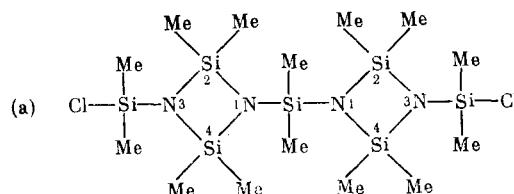
- 1) *N,N'-бис*(хлордиметилсилил)тетраметилциклодисилазан;
- 2) 1,3-*бис*(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан;
- 3) 1,3-*бис*(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметил-1,3,2,4-диазадисилетидин;
- 4) 1,3-*бис*-диметилхлорсилил-1,3-диаза-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан.

Наибольшее распространение получили системы номенклатуры 1) и 2). С нашей точки зрения, наиболее удобна по простоте и дает максимум информации о строении соединения вторая система, которая и используется в данной работе. Преимуществом такой системы является ее универсальность и рациональность. Для соединений, содержащих одноциклическое кольцо, их название является производным от названия этого кольца, например:



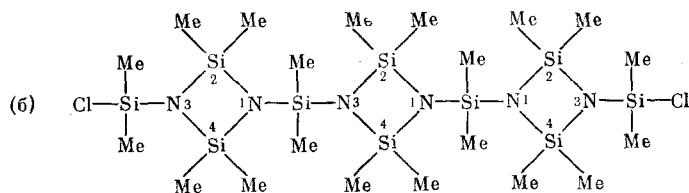
1-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилилциклодисилазан.

Для циклодисилазановых олигомеров, содержащих повторяющиеся циклодисилазановые фрагменты, название строится по правилу «центральной симметрии»; например, в случае (а) центральным является диметилсилильное звено, а два подобных циклодисилазановых фрагмента симметрично расположены по отношению к нему, поэтому за основу названия берется это звено:



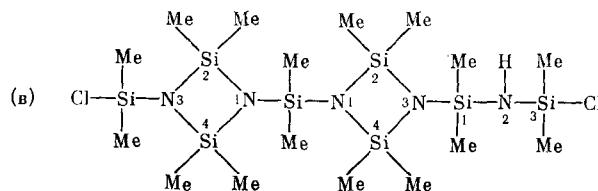
Диметил - бис(2,2,4,4 - тетраметил-3-диметилхлорсилазанил-1-циклодисилазанил) силан

В случае (б) основой названия становится циклодисилазановое кольцо, являющееся центром молекулы олигомера:

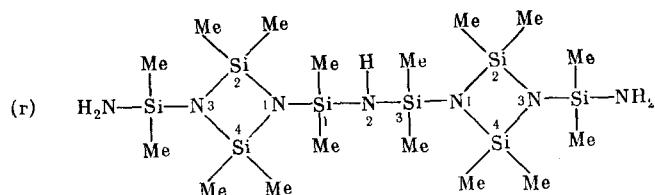


1,3 - бис(диметил[2,2,4,4 - тетраметил - 3-диметилхлорсилазилцикодисилазанил]силил]-2,2,4,4-тетраметилцикодисилазан

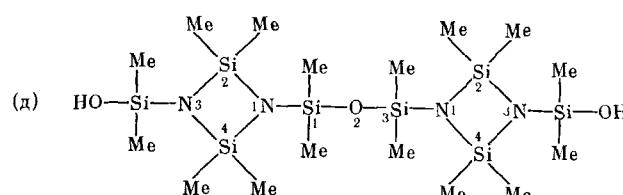
Во всех остальных случаях в качестве центрального выбирается фрагмент молекулы, наиболее удобный для построения названия — диметилсилильное звено для (в), дисилазановое звено для (г) или дисилоксановое звено для (д):



Диметил(2,2,4,4 - тетраметил - 3 - диметилхлорсилазил-1-цикодисилазанил) - [2,2,4,4 - тетраметил-3-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-1-цикодисилазанил] силан

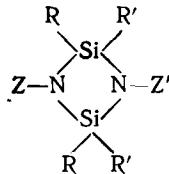


1,1,3,3 - тетраметил - 1,3-бис(2,2,4,4 - тетраметил-3-аминодиметилсилазанил-1-цикодисилазанил) дисилазан



1,1,3,3 - тетраметил - 1,3-бис(2,2,4,4-тетраметил-3-гидроксиддиметилсилил-1-циклодисилазанил)дисилоксан

Все известные мономерные четырехчленные циклические силазановые системы можно разбить на три группы:

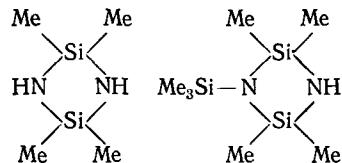


1) симметричные или несимметричные 1,3-бис(органо)замещенные циклодисилазаны ( $\text{Z}$  и  $\text{Z}'$  — органические радикалы или  $\text{H}$ );

2) симметричные или несимметричные 1,3-бис(силил)замещенные циклодисилазаны ( $\text{Z}$  и  $\text{Z}'=\text{SiR}_3''$  или  $\text{SiR}_n''\text{Hal}_{3-n}$ , где  $\text{R}''$  — органический радикал или  $\text{H}$ ,  $\text{Hal}$  — атомы галогена);

3) несимметричные 1,3-замещенные циклодисилазаны (один из заместителей представляет собой органический радикал, а второй — триорганосилицальную, диорганогалогеносилицальную органодигалогеносилицальную или тригалогеносилицальную группировку).

В качестве простейших представителей ряда органоциклодисилазанов, содержащих водород у эндоциклических атомов азота и метильные радикалы у атомов кремния, можно назвать 2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан<sup>5</sup> и 1-тритиометилсилил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан<sup>6</sup>:



1,3-бис(Силил)замещенные органоциклодисилазаны термически и гидролитически стабильны; эти соединения обладают достаточной реакционной способностью по функциональным группам, позволяющей получать олигомерные и полимерные продукты на их основе.

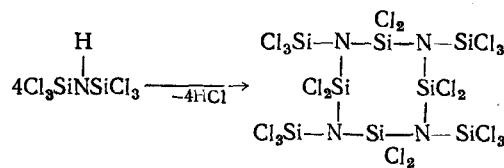
Высокую термическую и гидролитическую стабильность 1,3-бис(силил)замещенных органоциклодисилазанов можно объяснить рядом факторов. Увеличение электроотрицательности заместителей у атомов азота или кремния ( $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Ph}$ ) вызывает соответственное уменьшение электронной плотности на этом атоме и повышение гидролитической стойкости эндоциклической связи кремний — азот<sup>1,7</sup>.  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Взаимодействие эндоциклических органосилицальных групп с эндоциклическим атомом азота понижает электронную плотность на азоте при одновременном увеличении электронной плотности на эндоциклических атомах кремния, что приводит к повышению термической и гидролитической стабильности 1,3-бис(силил)замещенных органоциклодисилазанов<sup>8,9</sup>.

Характерная для четырехчленных циклических силазановых систем высокая степень гиперконъюгации в цикле, приводящая к изменению длин связей, деформации величин углов<sup>1,10</sup> и уменьшению основности эндоциклического азота<sup>6</sup>, существенно определяет реакционную способность и физические свойства органоциклодисилазанов<sup>11</sup>. Так, высокое сопряжение внутри 1-тритиометилсилил-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазанового кольца приводит к повышению кислотности протона у азота и соответственно к увеличению реакционной способности этого соединения<sup>6</sup>. С другой стороны, электронная природа заместителей у атома азо-

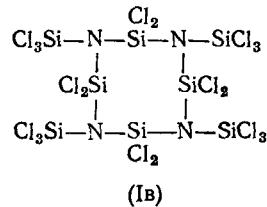
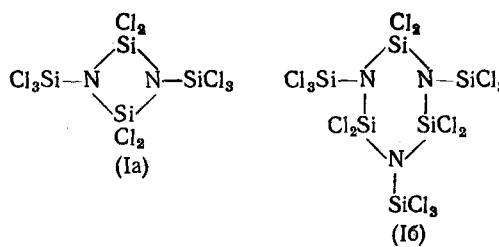
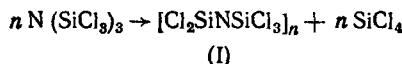
та также влияет на свойства соединений. Так, для циклодисилазанов с органосилильными группировками у атома азота температурный интервал разложения лежит в области 450—500°, для циклодисилазанов с органическими заместителями 400—450°, а для гексаоргanoциклотрисилазанов 320—360°<sup>11, 12</sup>.

### III. СИНТЕЗ ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

В течение длительного времени существование четырехчленных циклических силазановых соединений с чередующимися связями кремний—азот вызывало сомнение. Так, в 1953 г. при конденсации гексахлордисилазана выделено новое соединение, для которого авторы предположили циклотетрасилазановую структуру<sup>13</sup>:



Несколько позже в работе<sup>14</sup> уже иным путем — конденсацией *tris*-(трихлорсилил)амина (выделенного из продукта пиролиза смеси  $\text{SiCl}_4/\text{N}_2$ ) получен аналогичный перхлорированный циклический силазан, для которого, по предположению авторов, возможны структуры (Ia), (Ib) и (Ib):

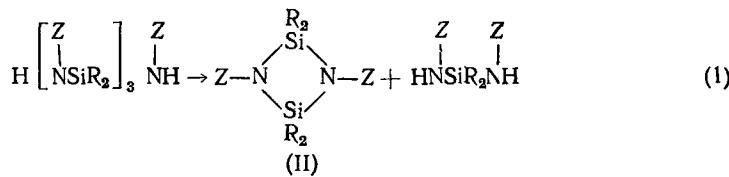


Но авторы<sup>14</sup> предпочли для своего соединения циклотетрасилазановую структуру (Ib), исключив четырехчленную систему (Ia) вследствие ожидаемой высокой напряженности кольца. Однако в 1958 г. впервые было доказано, что полученное соединение имело именно циклодисилазановую структуру<sup>15</sup>.

#### 1. N-Алкил-, N-триалкилсилил, и N-арилзамещенные органоциклодисилазаны

1,3-*bis*(Триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (II) получен термолизом длинноцепных или металлизированных силазанов<sup>16, 17</sup> по

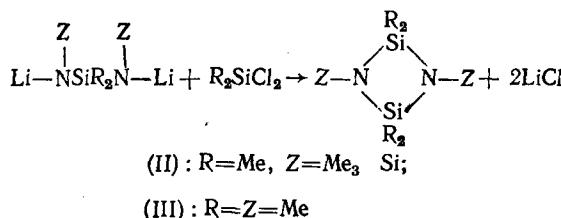
схемам (1) и (2):



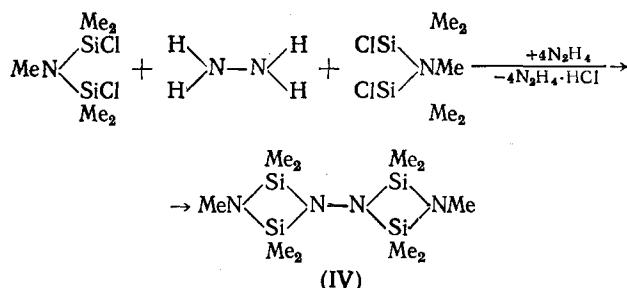
Соединение (II) может быть также получено термолизом N-триметилсилированных циклотори- и циклотетрасилазанов; аналогичное по строению соединение (III) ( $\text{R}=\text{Z}=\text{Me}$ ) получается при термолизе перметилированных циклосилазанов<sup>18, 19</sup>.

Строение четырехчленных силазановых систем было установлено с помощью метода рентгеноструктурного анализа<sup>10</sup> и встречным синтезом<sup>1</sup>.

1,3-бис(Триметилсилированные)оргanoциклодисилазаны могут быть получены с хорошими выходами реакцией дважды металлизированного октаметилтрисилазана с органодихлор- и трихлорсиланами или с четыреххлористым кремнием<sup>16, 18</sup>. Аналогично из дважды металлизированного бис(метиламино)диметилсилана получены циклодисилазаны (II) и (III) с метильными заместителями у атома азота<sup>20, 21</sup>:

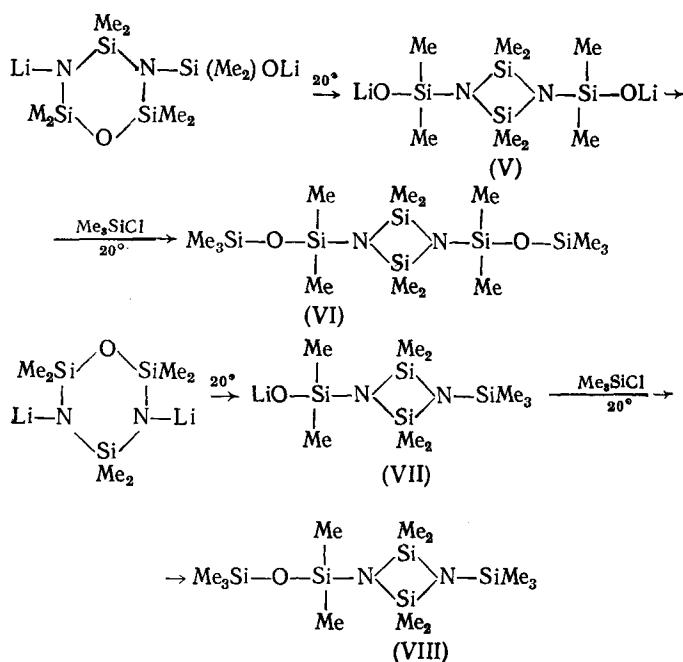


Интересный N-метилзамещенный бис-циклодисилазан (IV) получен взаимодействием 1,3-дихлорпентаметилдисилазана с гидразином<sup>22</sup>:

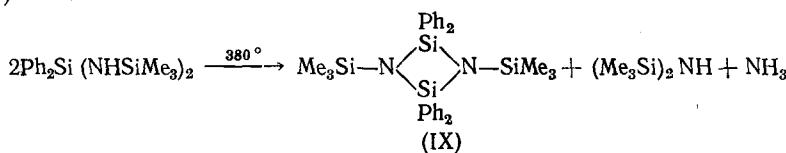


Симметричные и несимметричные О-литийзамещенные циклодисилазаны (V) и (VII) выделены в процессе конденсации шестичленных N-литийзамещенных органоциклосилоксазанов при комнатной температуре, а последующей обработкой их триметилхлорсиланом получены N-

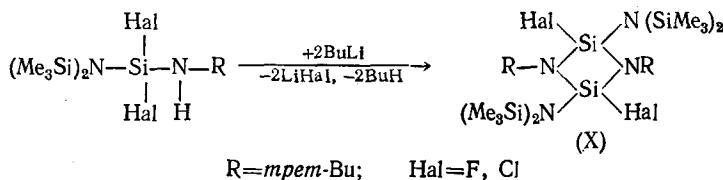
замещенные органоциклоклодисилазаны (VI) и (VIII) <sup>23, 24</sup>:



Органоаминосиланы, содержащие связанные с атомом кремния фенильные радикалы, при термической конденсации циклизуются с образованием 1,3-бис(триметилсилил)фенилциклоклодисилазанов. Термическая конденсация N,N'-бис(триметилсилиламино)дифенилсилана приводит к образованию 1,3-бис(триметилсилил)2,2,4,4-тетрафенилциклоклодисилазана (IX) <sup>25, 26</sup>:

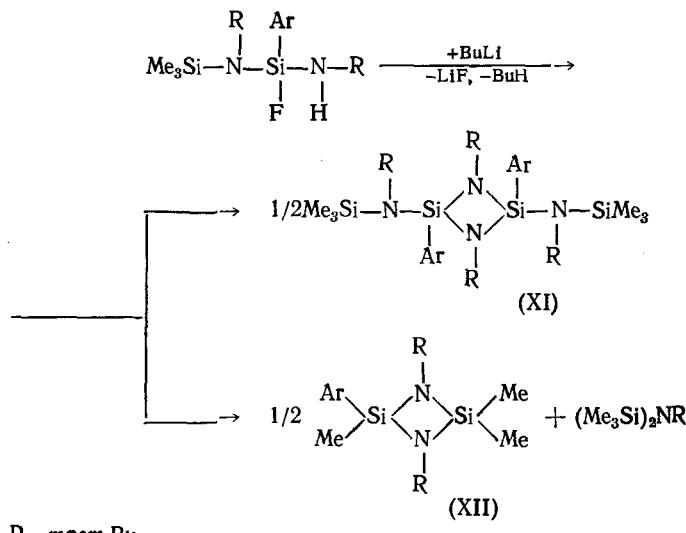


Получены симметричные органоциклоклодисилазаны, содержащие атомы фтора, хлора или аминогруппы в обрамлении у атома кремния <sup>27, 28</sup>:

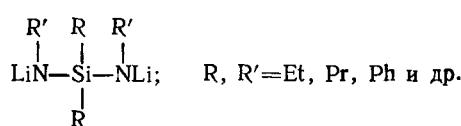


Эта реакция протекает довольно гладко в случае использования алкиламино-бис(триметилсилил)аминодифторсилана, но при замене одного атома фтора у кремния на арильный остаток и триметилсилильной группы на *трет*-Ви вместо симметричного соединения (XI) образуется несимметричный циклодисилазан (XII) <sup>27</sup>; из-за стерических затруднений происходит не циклодимеризация, как ожидалось, а 1,3-перегруппировка-

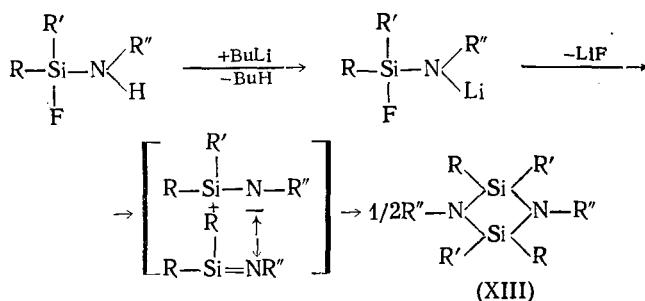
ка М-аниона при атомах кремния с последующей циклизацией:



Другие N-алкилированные и N-арилированные циклодисилазаны (см. далее табл. 1) получены аналогичным способом из дилитиевых производных соответствующих силиламинов.<sup>29-34</sup>



или взаимодействием аминофторсиланов с бутиллитием<sup>35</sup>:



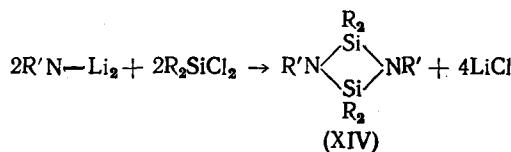
R=Me, Ph; R'=Me, *tert*-Bu, Ph; R"=*iso*-Pr, *tert*-Bu, 2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Механизм последней реакции доказан с помощью масс- и ЯМР-спектров<sup>35</sup>.

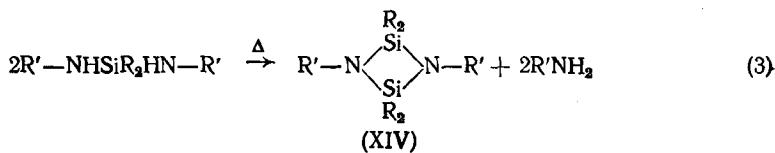
Прямая реакция дилитиевых производных первичных, преимущественно ароматических аминов (или соединений формулы  $R''R'_2SiNSi(R_2)NSiR_2R''$  с диорганодихлорсиланами также может быть



использована для синтеза соответствующих органоциклоклодисилазанов (XIV) <sup>29,30, 33, 36-38</sup>:

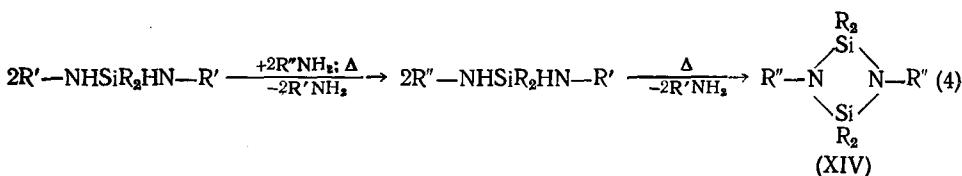


Особенно широко применяется для получения N-алкилированных и N-арилированных циклодисилазанов пиролиз диаминодиоргансиланов при 200—450° <sup>29-31, 29</sup>:



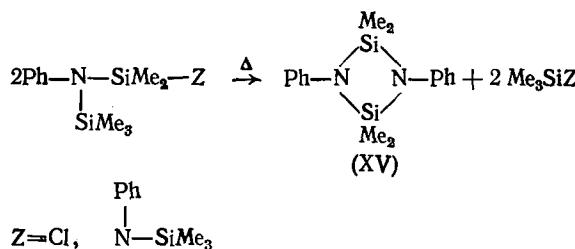
Предлагается <sup>40-43</sup> получать циклодисилазаны типа XIV нагреванием диаминосилана общей формулы R'-NHSiR<sub>2</sub>HN-R' (R — замещенный алкил, алкенил, циклоалкил, арил, аралкил или алcoxигруппа; R' — органический радикал) или несимметричного дисилиламина XR<sub>2</sub>Si-NR'-SiR<sub>2</sub>R'' (R, R', R'' — органические радикалы; X — галоген).

Реакция (3) (особенно при R'=арил), как правило, применяется только для соединений, у которых температура разложения значительно выше температуры кипения. Иногда, если удаление образующегося в результате реакции высококипящего амина затруднено, используется предварительное переаминирование исходного диаминосилана с последующим получением циклодисилазанов <sup>29, 31, 32, 44, 45</sup>:



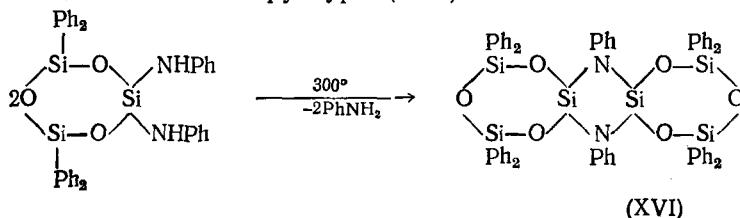
Реакция (4) имеет место только в том случае, когда температура кипения R''NH<sub>2</sub> выше, чем у R'NH<sub>2</sub>.

Получение N-фенилированных тетраметилциклодисилазанов (XV) основано на пиролизе N-фенилзамещенных ди- и трисилазанов <sup>29</sup> по схеме:

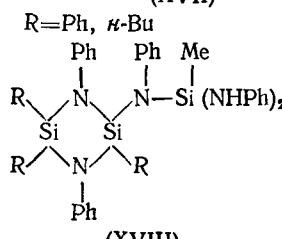
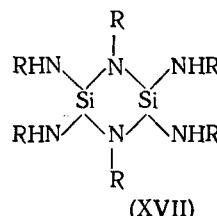


Циклодисилазаны (XV) образуются также <sup>46</sup> при термической конденсации тетрааминосилана с диметилдианилиносиланом при 360—400°.

При термической конденсации 2,2-дианилиновитетрафенилциклотрисилоксана, которая протекает с выделением анилина только при температурах выше 300°, был выделен N-фенилированный четырехчленный силазановый цикл сложной структуры (XVI) <sup>47</sup>:

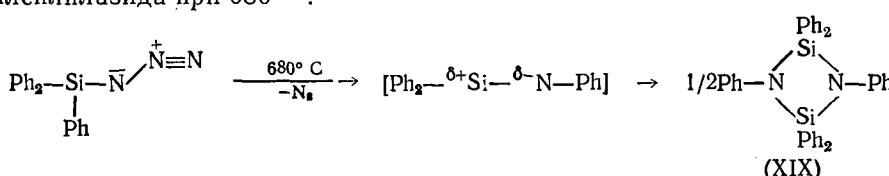


Поликонденсация тетра(ариламино)- и тетра(алкиламино) силанов при малых степенях конверсии идет с образованием соответствующих N-замещенных циклодисилазанов (XVII) <sup>48</sup>. Несимметричные N-фенилированные циклодисилазаны (XVIII) получены пиролизом метил-трис(анилино)силана при 400° <sup>49</sup>.

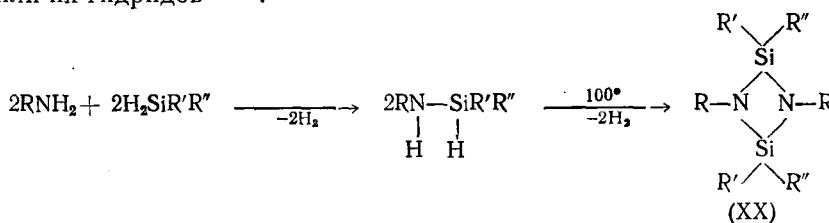


$R = Me, NHPh$

Гексафенилциклодисилазан (XIX) образуется при пиролизе трифенилсилиазида при 680° <sup>50</sup>:

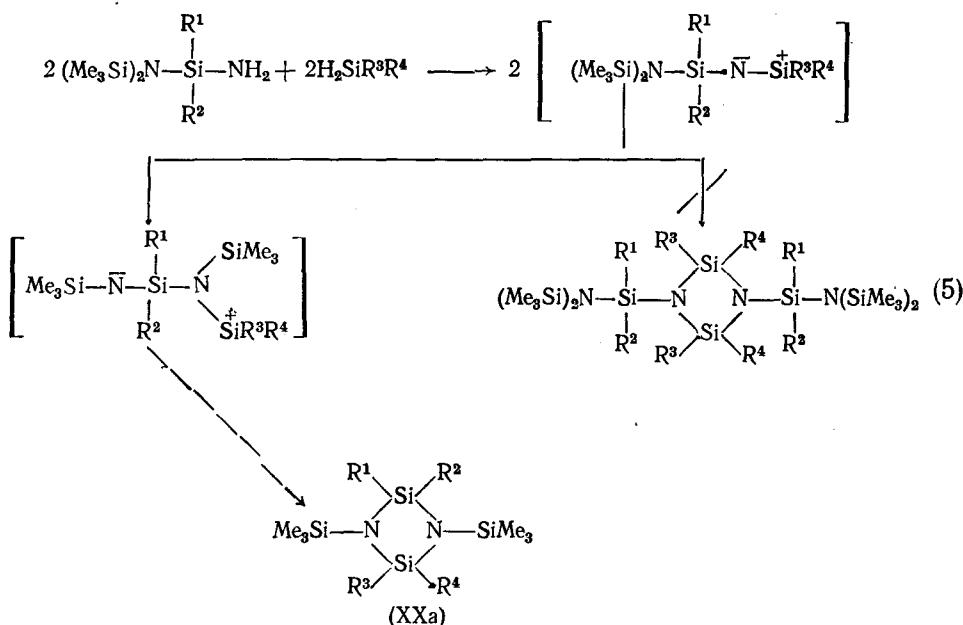


Для получения органических циклодисилазанов может быть использовано силилирование первичных алифатических и ароматических аминов или органосилиламинов диорганосиланами в присутствии щелочных металлов или их гидридов <sup>51-58</sup>:



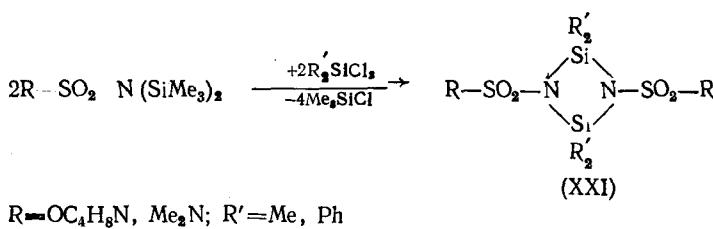
При этом образуются циклодисилазаны (XX), где  $R'$  и  $R''$  — незамещенный или замещенный алкил, алкенил, циклоалкил, аралкил, арил, а также полиметиленовые цепочки;  $R$  — низший алкил, фенил, бензил, толуил, ксилил, хинолил и др. Эта реакция, протекающая с большой скоростью и с количественным выходом органоциклодисилазанов, может проводиться как в полярных растворителях (тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, диэтиловый эфир), так и в неполярных (бензол, гексан), или вообще без растворителя.

Соединение (XXa) с различными органическими радикалами у атомов кремния в кольце и с триметилсилильными группами у атома азота может быть получено по реакции (5) через нестабильное промежуточное соединение. В<sup>51</sup> показано, что промежуточное соединение не димеризуется, а претерпевает перегруппировку с миграцией триметилсилильной группы и последующим образованием циклодисилазана.

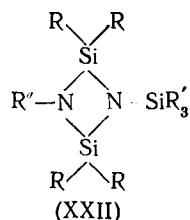


Органоциклодисилазаны, содержащие атомы галогена или аминогруппы в радикале, связанном с атомом азота, могут быть получены при нагревании органодисилазанов  $X_{3-n}R_nSi—NZ—SiR_nX_{3-n}$  ( $K$  — органический радикал,  $X$  — галоген,  $n=0\div 3$ ,  $Z$  — галогенарил, галогеналкарил, алкиламиноарил, циклогексиламин, фениламин) в отсутствие кислорода<sup>59-61</sup>.

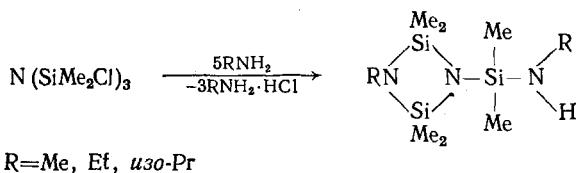
Дисилилированный сульфамид реагирует с диметил- или дифенилдихлорсиланом образуя соответствующие циклодисилазаны (XXI)<sup>62</sup>:



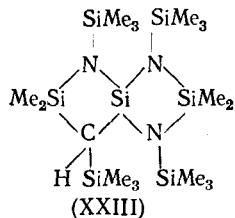
Несимметричные органоциклодисилазаны с одной триорганосильтильной группой (XXII) ( $R$  и  $R'$  — разные или одинаковые алкильные заместители с числом атомов углерода от 1 до 5, арил, винил, аллил;  $R''=H$ ,  $Me$ ,  $Et$ ,  $Pb$ ) получены при взаимодействии аммиака или аминов  $R''-NH_2$  с *трис*(органосильтиль)аминами  $(XR_2Si)_2NSiR'_3$ , где  $X=H$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ , в инертном растворителе при  $18-20^\circ$ <sup>63-65</sup>.



Аналогичные  $N$ -алкил-, или  $N$ -арил, или  $N'$ -триорганосильтильциклодисилазаны получены при взаимодействии несимметричного трисильтильамина, например, *бис*(хлордиметилсильтиль)(триметилсильтиль)амина или *бис*(хлордиметилсильтиль)(диметилфенилсильтиль)амина с первичными аминами при низких температурах ( $-20^\circ \div -60^\circ$ )<sup>66-67</sup>. Реакцией *трис*(диметилхлорсильтиль)амина с первичными аминами при комнатной температуре получены несимметричные органоциклодисилазаны, содержащие аминогруппу у одного из радикалов, связанных с эндоциклическим атомом азота<sup>68</sup>.



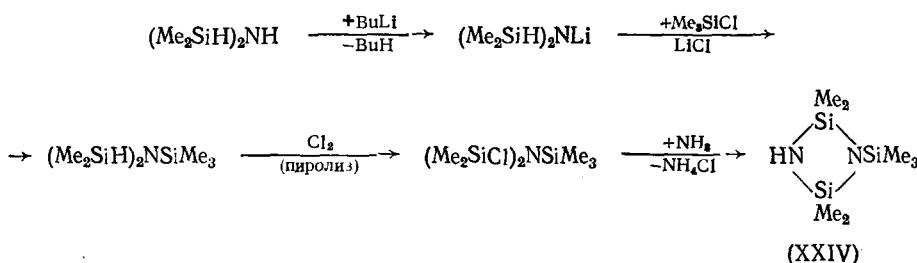
Циклодисилазан (XXIII), несимметричный относительно эндоциклических атомов кремния и содержащий в качестве заместителя у одного из них циклическую систему, получен взаимодействием  $SiCl_4$  с  $NaN(SiMe_3)_2$  при  $200^\circ$ <sup>69</sup>



Его строение установлено с помощью спектров ПМР<sup>69</sup> и рентгеноструктурного анализа<sup>70</sup>.

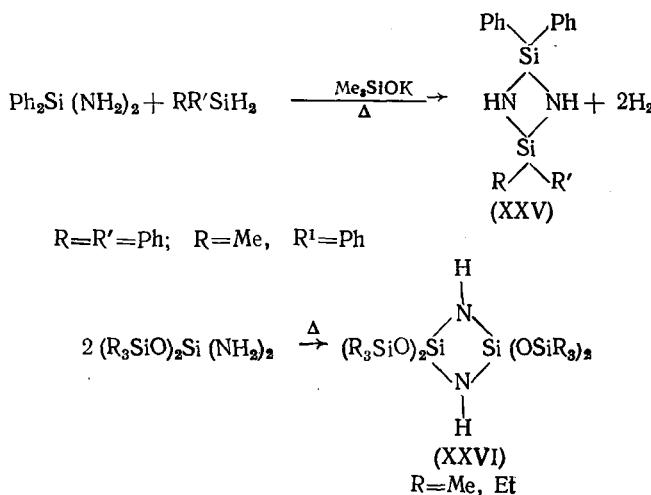
Как уже отмечалось выше,  $N$ -замещенные (особенно  $N$ -триорганосильтильзамещенные) органоциклодисилазаны — стабильные соединения. Однако вследствие того, что циклодисилазановое кольцо — высоко напряженная система, замена одного из заместителей у атома азота на водород приводит к получению химически довольно активных соедине-

ний<sup>6, 71</sup>, например циклодисилазана (XXIV):



В таких соединениях наблюдается аномальное расположение полос поглощения валентных колебаний. Так, в случае XIV для NH-связи наблюдается смещение «верхней» полосы до  $3510 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на повышенную кислотность протона у атома азота и соответственно «нижней» полосы — до  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Для группы  $\equiv \text{Si}—\overset{|}{\text{N}}—\text{Si} \equiv$  полоса поглощения, соответствующая валентным антисимметричным колебаниям, которая, вероятно, характеризует и циклодисилазановое кольцо<sup>21</sup>, находится<sup>6</sup> в области  $870 \text{ см}^{-1}$ .

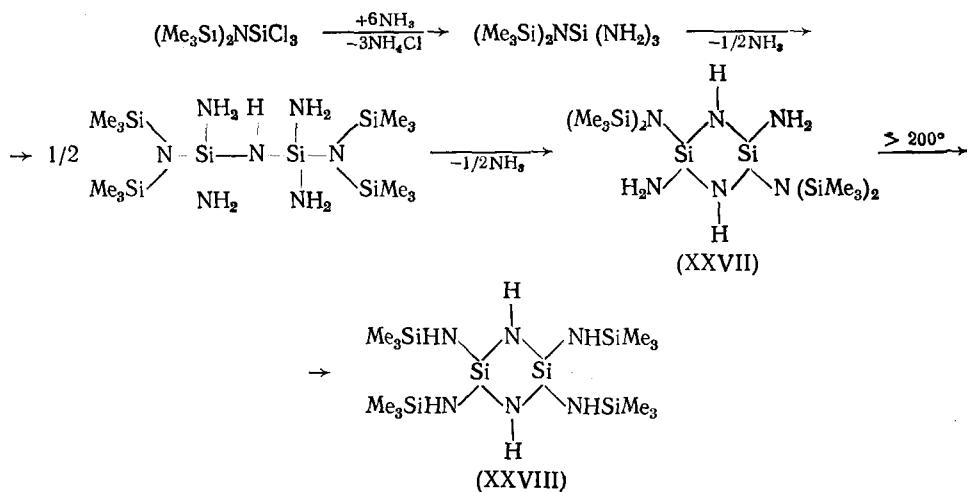
Андранинов и сотр. получили органоциклические азотные соединения, содержащие водород у обоих эндоциклических атомов азота, путем нагревания дифенилдиаминосилана с дифенилсиланом или метилфенилсиланом при мольном соотношении 1:1 в присутствии триметилсиланолята калия<sup>72</sup>,<sup>73</sup> или путем длительного нагревания *bis*(триорганосилокси)диаминосиланов<sup>74</sup>,<sup>75</sup> (при R=Me температура 212—304°, при R=Et температура 280—340°):



Соединения (XXVI) аналогичного строения выделены при аммонолизе соответствующих бис(триоргансилокси)дихлорсиланов при повышенных температурах ( $55^\circ$  для  $R=Me$  и  $75^\circ$  для  $R=Et$ )<sup>75</sup>.

Аммонолиз гексаметилдисиламинотрихлориду приводит к образованию продуктов циклодисилазановой структуры, которые содержат у эндоциклических атомов азота

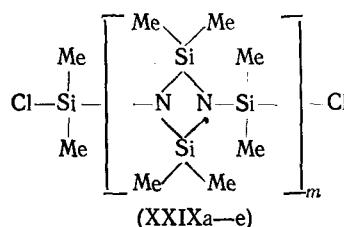
водород, а у атомов кремния — аминогруппы<sup>25</sup>:



Свойства симметричных органоциклогексилазанов представлены в табл. 1, несимметричных — в табл. 2.

## 2. $\alpha,\omega$ -бис(диорганогалогенсилил)замещенные циклодисилазаны

В настоящее время все чаще встречаются сообщения<sup>2, 76-93</sup> о получении  $\alpha, \omega$ -бис(диметилхлорсилан)замещенных мономерных и олигомерных циклодисилазанов (XXIX а-е) с хлордиметилсилильными группами у атома азота, которые могут быть использованы для синтеза линейных полимеров с циклодисилазановыми звеньями в цепи; в соединениях (XXIX а-е) значение  $m$  изменяется от 1 до 6 соответственно.



При обработке двух- или трехкратно металлизированного гексаметилциклотрисилазана (или октаметилциклотетрасилазана) избытком диметилдихлорсилана не образуется соответствующее диметилхлорсилильное производное; в результате реакции получены 1,3-дихлортетраметилдисилазан (XXX) и 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXIXa)<sup>77, 79</sup>. Хорошо кристаллизующееся соединение (XXIXa) выделяется с выходом 75 % и более:

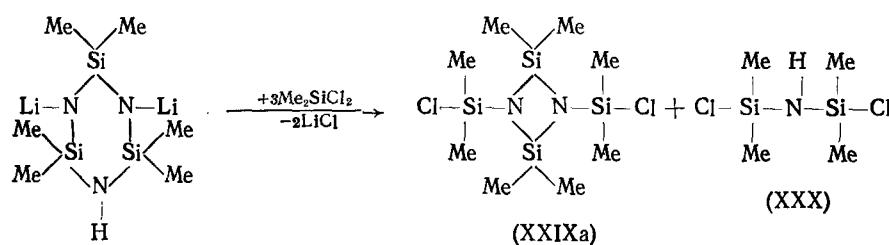
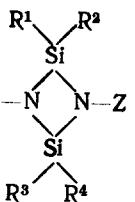


ТАБЛИЦА 1



## Симметричные N-замещенные органоциклодисилазаны Z—N—N—Z

Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. пл., °C	<i>n</i> <sup>20</sup> <i>D</i>	<i>d</i> <sup>20</sup> <i>4</i>	Ссылки *
Cl <sub>2</sub> Si	Cl	Cl	Cl	Cl	83—85/0,01	66	—	—	14,15,106,108
Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	Me	Me	85/7	39	1,4237 (45°)	0,998	16,18,19,66,76
Me <sub>3</sub> Si	Et	Me	Et	Me	74/0,9	—	1,4502	—	16
Me <sub>3</sub> Si	Et	Et	Et	Et	80—82/0,9	—	—	—	16
Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	Ph	H	147/5	—	1,4794	—	116
Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	Ph	Ph	120/0,03	52	—	—	51
Me <sub>3</sub> Si	Ph	Ph	Ph	Ph	—	256—257	—	—	25
Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	Cl	Cl	118/21	28	1,4360 (45°)	—	16
Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	EtO	EtO	79,5/1,5	—	1,4312	—	16
<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> Si	Ph	Ph	Ph	Ph	240—242/0,04	111	—	—	51
ClMe <sub>2</sub> Si	Me	Me	Me	Me	64/0,08	68—69	—	—	21,76,77,79,80, 82,84,99,111,112
ClMe <sub>2</sub> Si	Me	Me	Ph	Cl	170/12	—	1,5046	—	26
Cl <sub>2</sub> PhSi	Me	Me	Me	Me	225/12	102	—	—	26
EtOMe <sub>2</sub> Si	Me	Me	Me	Me	115—116/18	—	1,4332	—	76
(MeO) <sub>3</sub> Si	MeO	MeO	MeO	MeO	127—129/2	—41	1,4187	1,1721	108
(EtO) <sub>3</sub> Si	EtO	EtO	EtO	EtO	142/2	21	1,4180	1,0388	108
(MeNH) <sub>3</sub> Si	MeNH	MeNH	MeNH	MeNH	70/0,01 (субл.)	83	—	—	108
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> Si	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	185—195/0,1	103—106	—	—	108
Cl(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> Si	Et <sub>2</sub> N	Cl	Et <sub>2</sub> N	Cl	215—220/0,1	—	—	—	108
Me <sub>3</sub> SiO(Me <sub>2</sub> )Si	Me	Me	Me	Me	80/0,25	—	1,4961	1,1263	108
H	Me	Me	Me	Me	—	—	—	—	23
H	Ph	Ph	Ph	Ph	—	65	—	—	72,73
H	Me <sub>3</sub> SiO	Me <sub>3</sub> SiO	Me <sub>3</sub> SiO	Me <sub>3</sub> SiO	180—183/4	103—104	—	—	72,73
H	Et <sub>3</sub> SiO	Et <sub>3</sub> SiO	Et <sub>3</sub> SiO	Et <sub>3</sub> SiO	—	186	—	—	74,75
H	Me <sub>3</sub> SiNH	Me <sub>3</sub> SiNH	Me <sub>3</sub> SiNH	Me <sub>3</sub> SiNH	153—155/1,5	—	—	—	75
							—	—	25



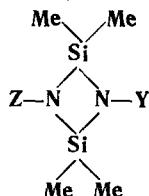
ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. п.л., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Ссылки *
β-Нафтил	Me	Me	Me	Me	—	237	—	—	29
β-Нафтил	Ph	Ph	Ph	Ph	—	319,5	—	—	29
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	311—312	—	—	29
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	322—323	—	—	29
2,5-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	326	—	—	44
2,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	338	—	—	44
3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	153—154	—	—	29, 44, 45
3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	183—185	—	—	29
3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	364	—	—	44
3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	261—262	—	—	29
3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	P t	—	272	—	—	44
3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	171	—	—	44
4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	196—197	—	—	58
2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	—	73	—	—	44
2,4,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Me	Ph	Me	Ph	—	228	—	—	35
2-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	—	188	—	—	44
4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	—	273—276	—	—	44
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO	Ph	Ph	Ph	Ph	—	241	—	—	44
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	—	63—64	—	—	44
3-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	470/728	169—172	—	—	44
4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	425—435/721 315—319/728	—	—	—	44
2,6-(PhO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	—	—	—	—	44
3'-PhO-3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	212	—	—	44
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Me	Me	Me	Me	—	305—306	—	—	38
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	—	296	—	—	38
3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Me	Me	Me	Me	—	248—250	—	—	45
4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	233—236	—	—	44
3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	—	169—171	—	—	44, 45
Me <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	—	185—187 (разл.)	—	—	62
Me <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	Ph Me	Ph Me	Ph Me	Ph Me	—	231—233 185(разл.)	—	—	62 62

\* В ссылке дана только основная литература.

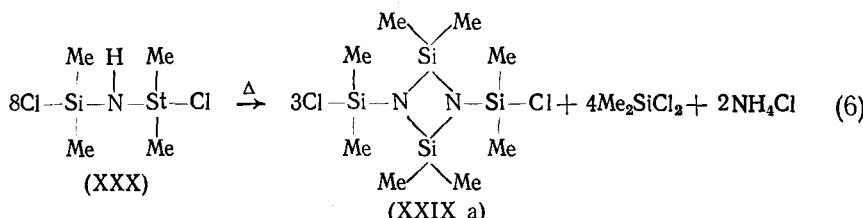
ТАБЛИЦА 2

## Несимметричные N-замещенные органоциклодисилазаны



Z	Y	Т. кип., °C/мн рт.ст.	Т. дл., °C	$n_D^{20}$	Ссылки
H	SiMe <sub>3</sub>	—	—	—	6
Me	SiMe <sub>3</sub>	52—53/7	—	1,4273	66
Me	SiMe <sub>2</sub> Ph	86—87/0,65	—	1,4863	66
Me	Si(Me <sub>2</sub> )NHMe	72/10	—	1,4387	68
Et	SiMe <sub>3</sub>	61—62/7	—	1,4301	66
Et	Si(Me <sub>2</sub> )NHEt	91,5/8	—	1,4390	68
изо-Pr	Si(Me <sub>2</sub> )NHP-изо	98,5/5	—	1,4407	68
Ph	SiMe <sub>3</sub>	—	95	—	66
Me <sub>3</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> Cl	103/12	52	—	79,80,111,113
Me <sub>3</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> (OH)	—	56	—	75,111
Me <sub>3</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	—	36	—	114,115
Me <sub>3</sub> Si	Si(Me <sub>2</sub> )OSiMe <sub>3</sub>	—	—	—	23
Me <sub>3</sub> Si	SiMePh <sub>2</sub>	124/0,005	—	1,5210	26,67
PhMe <sub>2</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> Cl	104/0,05	—	1,4892	79,80
PhMe <sub>2</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	87/0,005	—	1,4880	79
Cl <sub>2</sub> PhSi	SiMe <sub>2</sub> Cl	132/0,005	—	1,5485	26
ClMe <sub>2</sub> Si	SiMe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -4)	49	—	—	79,80

1,3-Дихлортетраметилдисилазан (XXX) также можно перевести в (XXIXa) путем длительного кипения. При этом температура реакционной массы возрастает со 143° С (температура кипения XXX) до 235° С (температура кипения (XXIXa)). Реакция, по предположению авторов<sup>79</sup>, идет через стадию образования 1,5-дихлоргексаметилтрисилазана. Выход циклодисилазана (XXIXa) равен 70—75% от теоретического:



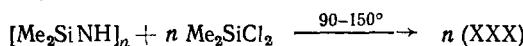
В присутствии третичного амина, например триэтиламина, соединение (XXX) также превращается в (XXIXa)<sup>79</sup>:



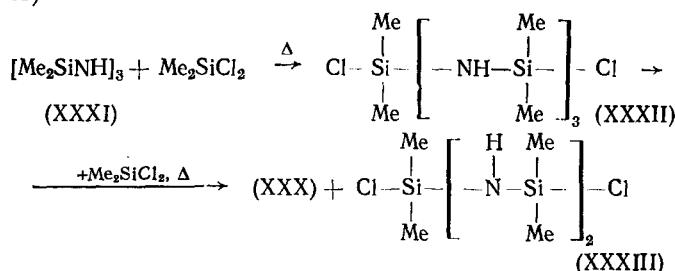
Оптимальный выход (XXIXa) в этой реакции достигается при проведении реакции под небольшим давлением при температуре несколько выше 150°. Частично и полностью фенилированные замещенные 1,3-дихлортетраорганодисилазаны могут превращаться в соответствующие органоциклодисилазаны<sup>79</sup>. 1-Хлорпентаорганодисилазаны можно превратить в 1,3-бис(триорганосилил)замещенные циклодисилазаны<sup>79</sup>.

Гексаметилциклотри- и октаметилциклотетрасилазан расщепляются диметилдихлорсиланом с образованием соединения (XXX) с выходом

70—80% 2, 78, 86, 94—97.



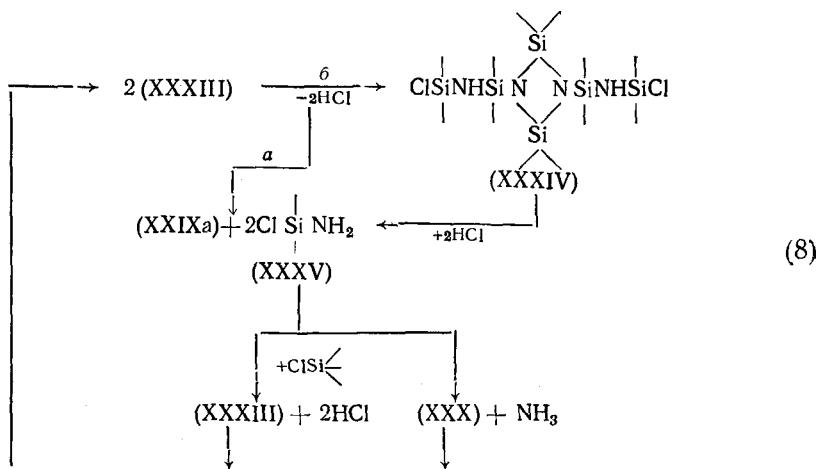
Расщепление гексаметилциклотрисилазана (XXXI) диметилдихлорсиланом исследовали с помощью количественного газохроматографического анализа<sup>84, 98</sup>. Было установлено, что первоначально гексаметилциклотрисилазан (XXXI) расщепляется диметилдихлорсиланом при температуре ниже 100° с образованием 1,7-дихлороктаметилтетрасилазана (XXXII); последний далее реагирует с диметилдихлорсиланом, образуя 1,3-дихлортетраметилдисилазан (XXX) и 1,5-дихлоргексаметилтристилазана (XXXIII).



Содержание в смеси соединений (XXX) и (XXXIII) растет до 160—170°, а при более высокой температуре оно снижается и одновременно начинает образовываться соединение (XXIXa) (рис. 1)<sup>79</sup>.

При исследовании пиролиза соединения (XXX) было найдено, что в интервале 150—170° выделяется диметилдихлорсилан и образуется соединение (XXXIII) (рис. 2). Соединение (XXIXa) при этом еще не образуется, но уже при 170—180° содержание в смеси соединения (XXXIII) снижается и появляется соединение (XXIXa)<sup>79</sup>.

Соединение (XXIXa) может образоваться из (XXXIII) двумя путями: *a*) путем межмолекулярной миграции водорода; *б*) путем отщепления хлористого водорода с образованием промежуточного соединения (XXXIV) и последующего взаимодействия с хлористым водородом.



В обоих случаях получается один и тот же целевой продукт. Нестабильное соединение (XXXV), образующееся как по реакции *a*, так и по реакции *b*, может выделять аммиак, давая соединение (XXX), или реагиро-

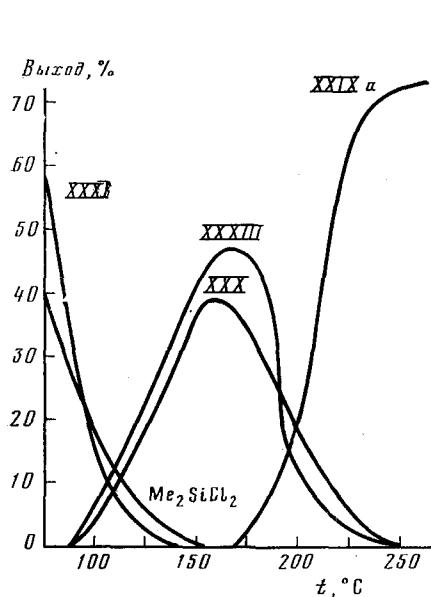


Рис. 1

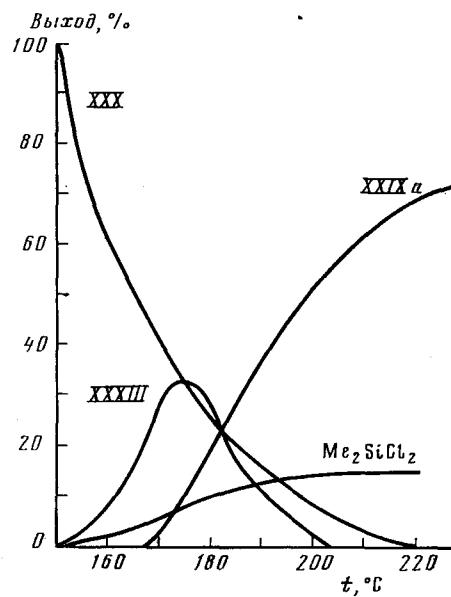


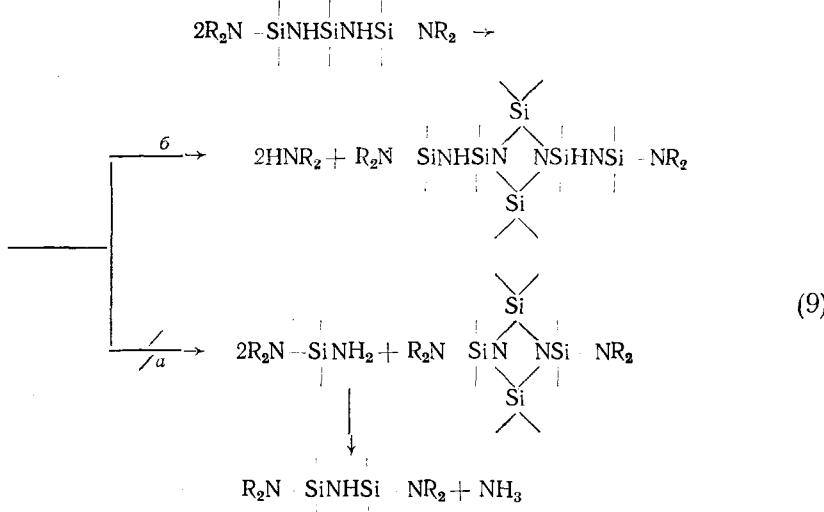
Рис. 2

Рис. 1. Взаимодействие гексаметилциклотрисилазана (соотношение 1 : 2), приведен выход по кремнию

Рис. 2. Пиролиз 1,3-дихлортетраметилдисилазана; приведен выход по кремнию

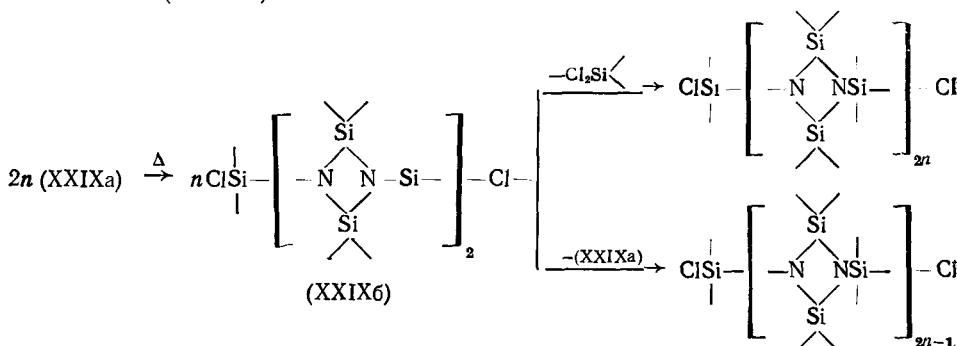
ваться с диметилдихлорсиланом, образуя соединение (XXXIII) и далее соединение (XXXIXa)<sup>79</sup>.

Вероятность механизма *b* подтверждается результатами пиролиза 1,5-бис(диэтиламино)гексаметилтристилазана (уравнение (9)). При этом выделяется диэтиламин в количествах, соответствующих выделению хлористого водорода по реакции (8), механизм *b*; аммиак, образование которого возможно по механизму *a*, не выделяется<sup>79</sup>:



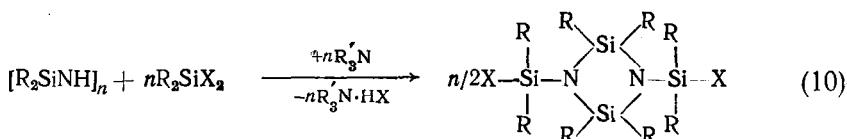
Конечная стадия взаимодействия гексаметилциклотрисилазана (XXXI) с диметилдихлорсиланом — конденсация (XXXIXa) в (XXXIXb)

(при температуре кипения (XXIXa)) и дальнейшее образование олигомеров (XXIXb)–(XXIXe) — протекает довольно медленно при температурах порядка 300° с выделением диметилдихлорсилана и возможным отщеплением (XXIXa)<sup>79</sup>.



При этом автор<sup>79</sup> отмечает, что нет еще полной ясности в механизме образования соединения (XXIXa) и олигомеров с малым числом циклодисилазановых звеньев (XXIXb)–(XXIXe).

Поскольку соединение (XXX) реагирует в дальнейшем с образованием (XXIXa), то простейшим и наиболее рациональным способом получения циклодисилазана (XXIXa) является непосредственное взаимодействие 6- и 8-членных метилцикlosилазанов соответственно с 3 или 4 мол. экв. диметилдихлорсилана или метилфенилдихлорсилана<sup>2, 76, 78, 79, 86, 87, 93, 97, 99–101</sup>. Эту реакцию можно проводить с циклическими силазанами, имеющими заместители у атома азота и диметилдихлорсиланом<sup>79, 84, 98</sup>, а также с циклическими силазанами формулы  $(R_2SiNH)_n$  и дигалогендиорганосиланами  $R_2SiX_2$ , где R — водород, фтор, замещенная или незамещенная углеводородная, гетероциклическая или триорганосильная группа, а X — хлор, бром или иод<sup>81, 83, 86</sup>, а также в присутствии соответствующего количества третичного амина под избыточным давлением<sup>82</sup>, причем резко сокращается время реакции, увеличивается выход целевого продукта и несколько снижается температура реакции:



$n=3, 4$

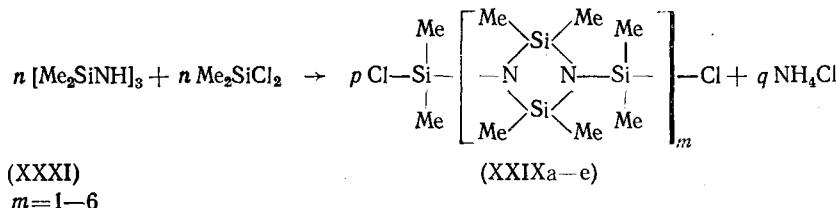
При исследовании реакции 1,3-дихлортетраметилдисилазана (XXX) с третичным амином (уравнение (7)) или взаимодействия гексаметилциклотрисилазана (XXXI) с диметилдихлорсиланом в избытке третичного амина (10) было найдено, что даже при повышенных температурах не происходит их полного превращения в соединение (XXIXa)<sup>79</sup>. Установлено, что оптимальные выходы (89%) достигаются при проведении реакции в области температур 170–190°<sup>79</sup>. При более высоких температурах выход соединения (XXIXa) заметным образом снижается, так как скорость обратной реакции возрастает и равновесие смещается в сторону исходных соединений. Если же проводить реакцию под избыточным давлением (23–28 ати), то выход (XXIXa) повышается до 93–97%<sup>83</sup>.

Если реакцию между гексаметилциклотрисилазаном (XXXI) и диметилдихлорсиланом проводить в отсутствие третичного амина, то макси-

мальный выход соединения (XXIXa) достигается при отношении (XXXI): диметилдихлорсилан, равном 1:3; при этом количество образующихся олигомеров минимально.

При уменьшении количества диметилдихлорсилана на 1—2 молярных эквивалента уменьшается выход (XXIXa) и образуются в увеличивающемся количестве  $\alpha, \omega$ -бис(диметилхлорсилил) замещенные циклодисилазановые олигомеры. Так, например, при нагревании смеси (XXXI) с диметилдихлорсиланом в соотношении 1:3 при 175° в течение 48—77 час образуется соединение (XXIXa) с выходом 60—85%<sup>76, 85, 87</sup>; при соотношении 1:2 (температура реакции повышается) выход соединения (XXIXa) несколько снижается, а из маслянистого вещества, остающегося после отделения хлористого аммония и соединения (XXIXa), выделяют путем многократного фракционирования соединение (XXIXb)<sup>2, 76—79, 81—87</sup> — первый член ряда  $\alpha, \omega$ -бис(диметилхлорсилил)замещенных олигомерных циклодисилазанов (табл. 3).

Если нагревать смесь гексаметилциклотрисилазана (XXXI) и диметилдихлорсилана, взятых в соотношении 1:1, то температура смеси быстро достигает 280°, затем медленно повышается до 330—340°. Полученная реакционная смесь содержит в пересчете на введенный в реакцию кремний лишь 10—15% соединения (XXIXa) и 75—85% олигомерных циклодисилазанов; из этой смеси олигомеры (XXIXb) — (XXIXe) можно выделить в чистом виде<sup>79</sup>. Интересно, что температуры плавления или размягчения олигомеров с нечетным числом циклодисилазановых звеньев в цепи существенно выше, чем эти же температуры у соединений с четным числом звеньев (см. табл. 3).



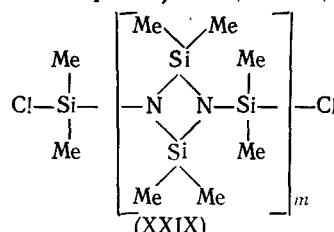
Выход олигомеров (XXIXb — e) зависит от продолжительности и конечной температуры реакции (табл. 4)<sup>79</sup>. Выделение из смеси индивидуальных соединений путем многократного фракционирования является сложной задачей.

Кроме соединений (XXIXa — e) при любом соотношении исходных реагентов образуются в качестве побочных (или промежуточных) продуктов реакции олигомеры (XXXVI), содержащие NH-группы в боковой цепи. Содержание в реакционной смеси соединений типа (XXXVI) зависит от соотношения исходных реагентов и от температуры реакции; хотя эти соединения в большинстве случаев присутствуют лишь в незначительных количествах, они в значительной степени затрудняют выделение и очистку индивидуальных соединений типа (XXIXa—e). Если реакция заканчивается при 200—240°, то основными продуктами являются соединения типа (XXIXa) и (XXXVI)<sup>79</sup>. Соединение (XXXVIa) образуется в количестве ~12% при температуре реакции ниже 170°. Олигомеры (XXXVIa — b) — бесцветные соединения; они очень чувствительны к действию влаги. Физические константы соединений (XXXVI) приведены в табл. 5.

Одним из способов получения соединения (XXIXa) служит взаимодействие гексаметилциклотри- или октаметилциклотрасилазана с хло-

ТАБЛИЦА 3

## Свойства $\alpha$ , $\omega$ -и $\omega$ -(диметилхлорсилил) замещенных циклодисилазанов (XXIX)<sup>7</sup>



Соединение	<i>m</i>	Т. кип., °C/мм <i>pm. cm.</i>	Т. пл., °C
(XXIXa)	1	64/0,08	68-69
(XXIXб)	2	118/0,05	43,5
(XXIXв)	3	186/0,01	109-110
(XXIXг)	4	248/0,01	93
(XXIXд)	5	287/0,005	149-152
(XXIXе)	6	315/0,005	147

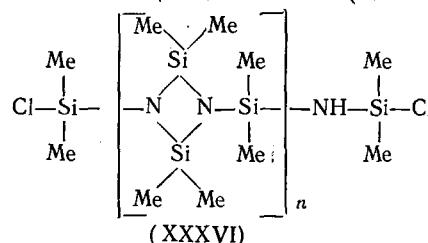
ТАБЛИЦА 4

Зависимость выхода олигомерных  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазанов от температуры<sup>79</sup>

Продолжительность реакции, час	Конечная температура, °С	Количество $\text{NH}_4\text{Cl}$ , г	Выход, %					
			(XXIX $\alpha$ )	(XXIX $\beta$ )	(XXIX $\beta$ )	(XXIX $\gamma$ )	(XXIX $\delta$ )	(XXIX $\epsilon$ )
6	285	32,8	32,5	35,3	10,8	12,6	5,7	1,5
11	292	36,9	29,0	34,5	12,7	12,4	7,3	2,1
18	314	39,3	16,2	29,4	17,0	14,3	12,7	6,5
45	334	42,5	10,9	18,3	17,8	16,1	13,3	8,5

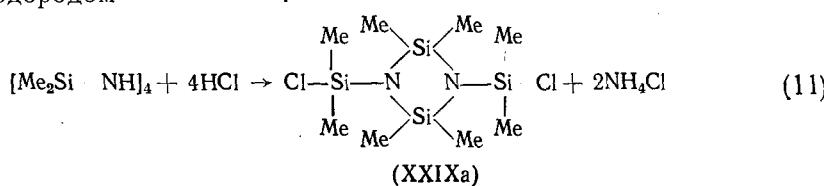
ТАБЛИЦА 5

## Свойства циклодисилазанов (XXXVI)<sup>79</sup>



Соединение	<i>n</i>	Т. кип., °C/ <i>мм рт. ст.</i>	Т. пл., °C	<i>n</i> <sup>20</sup> <i>D</i>
(XXXVIa)	1	93/0,04	—	1,4598
(XXXVIb)	2	144/0,01	46	—
(XXXVIb)	3	209/0,005	—	—

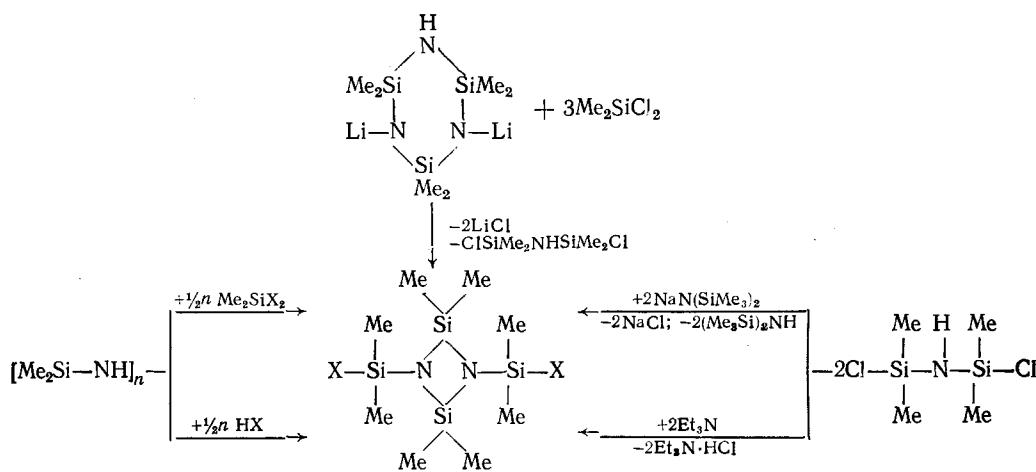
ристым водородом 2, 86, 95, 96, 99, 102



Соединение (XXIXa) получают также с хорошим выходом (70%) взаимодействием соединения (XXX) с натрий-бис( trimетилсилил) амином в петролейном эфире<sup>78</sup>.

Другие *N,N'*-бис(диметилгалогенсилил)замещенные циклодисилазаны — 1,3-бис(диметилбромсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXXVII) и 1,3-бис(диметилиодсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXXVIII) — получают аналогичными методами по реакциям типа (6), (11)<sup>86, 96, 102</sup>. Методы получения 1,3-бис(диметилгалогенсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазанов можно представить в виде схемы 1.

Схема 1



*n*=3, 4; X=Cl, Br, I

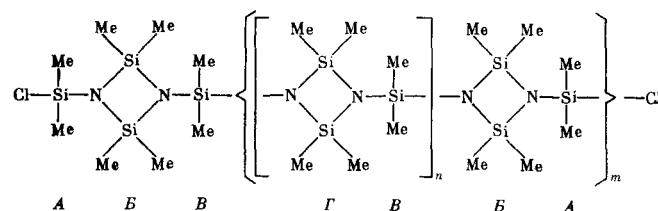
Для подтверждения строения соединений (XXIXa—e) и (XXXVIa—b) применялись главным образом спектры ПМР, снятые в бензоле в качестве растворителя (в  $CCl_4$  или  $CDCl_3$ , наблюдаются только минимальные различия химических сдвигов  $\tau$  для различного вида протонов) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта<sup>79</sup>. Спектры ПМР приведены в табл. 6, 7. Для соединений (XXXVII) и (XXXVIII) спектры ПМР снимались в 5%-ном растворе в циклогексане<sup>86</sup>. Для соединения (XXXVII) химический сдвиг сигнала протонов экзоциклического фрагмента  $XMe_2SiN=$  9,41 м.д., а циклического  $Me_2SiN_2$ -фрагмента 9,57 м.д.; для соединения (XXXVIII)  $\tau$  равно 9,32 и 9,57 м.д. соответственно. При изучении ИК-спектров  $\alpha,\omega$ -бис(диметилгалогенсилил)замещенных циклодисилазанов было найдено, что полосы поглощения, характерные для валентных колебаний циклодисилазанового фрагмента, лежат в области 880—890  $cm^{-1}$  и 1010—1040  $cm^{-1}$ <sup>76, 86, 87, 103, 104</sup>.

В табл. 8 представлены валентные колебания  $v_1$  —  $v_6$ , характерные для  $\text{Si}_3\text{N}_2$ -фрагмента<sup>86</sup>.

Закономерности масс-спектрометрической фрагментации циклодиси-лазанов найдены в работе<sup>105</sup> и использованы для установления строения продуктов гидролиза — производных соединения (ХХIXa).

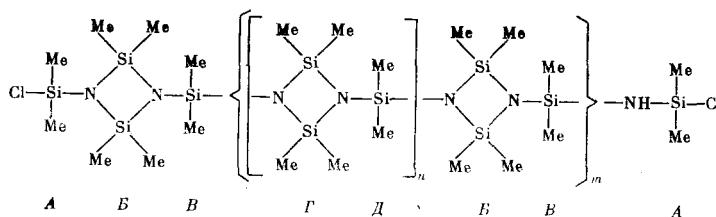
Органоциклические производные соединений (XXXIX)–(XLII) (табл. 9) можно получить или по реакциям (6), (11)

ТАБЛИЦА 6

Химические сдвиги  $\tau$ , м. д., в спектрах ПМР циклодисилазанов (XXIX)<sup>79</sup>

Соединение	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>A</i>	<i>Б</i>	<i>В</i>	<i>Г</i>
(XXIXa)	0	0	9,72	9,67	9,67	—
(XXIXb)	1	0	9,66	9,64	9,94	9,64
(XXIXb)	1	1	9,64	9,60	9,90	9,63
(XXIXГ)	1	2	9,64	9,59	9,87	9,59
(XXIXd)	1	3	9,64	5,59	9,88	9,58
(XXIXe)	1	4	9,64	9,59	9,88	9,59

ТАБЛИЦА 7

Химические сдвиги  $\tau$ , м. д., в спектрах ПМР циклодисилазанов (XXXVI)<sup>79</sup>

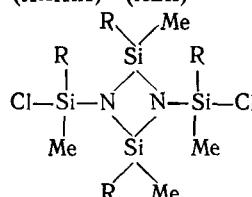
Соединение	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>A</i>	<i>Б</i>	<i>В</i>	<i>Г</i>	<i>Д</i>
(XXXVIa)	0	0	9,69 9,68	9,67	9,86	—	—
(XXXVIb)	1	0	9,65	9,63	9,85	—	—
(XXXVIb)	1	1	9,65	9,62	9,83	9,61	9,89

ТАБЛИЦА 8

Колебания, характерные для фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$  в циклодисилазановых соединениях (XXIXa), (XXXVIa) (XXXVII), (XXXVIII),  $\text{с} \text{м}^{-1}$ 

Колебание	(XXIXa)	(XXXVIa)	(XXXVII)	(XXXVIII)
$\nu_1$	1045	1038	1037	1028
$\nu_2$	884	883	882	887
$\nu_3$	780	778	—	—
$\nu_4^1$	720	722	695	695
$\nu_4$	525	513	505	497
$\nu_5$	440	440	—	—
$\nu_6$	423	—	428	421

## Структура, свойства, данные ИК- и ПМР-спектров и органоциклоидисилазанов (XXXIX)–(XLII)<sup>100</sup>



Соединение	R	Т. кип., °C/mm <i>pm.cm.</i>	Т. пл., °C	τ для Me-прото- нов, м. д.	ν, <i>cm</i> <sup>-1</sup>	
					Si <sub>2</sub> N	Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
(XXXIX)	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	130—132/0,2	60—73	9,56 и 9,59	868	1022
(XL)	Ph	220—221/0,2	—	9,27—9,54 и 9,65—9,73*	850	1019
(XLI)	CH <sub>2</sub> =CH	120/2	—	9,56 и 9,59	860	1038
(XLII)	Et	114/0,2	—	9,68	855	1032

---

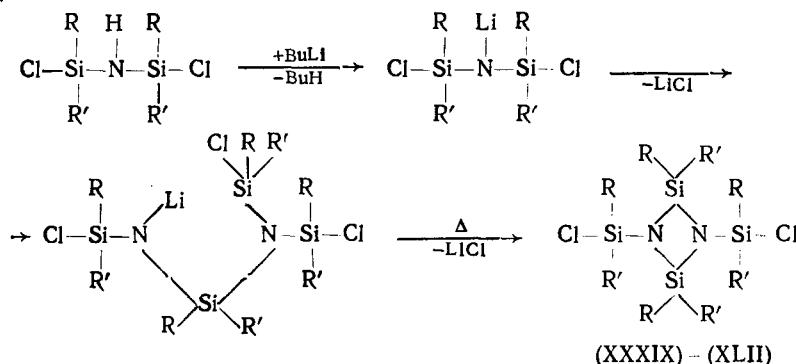
#### \* Мультиплеты

ТАБЛИЦА 10

Основные условия синтеза и выход органических производных (XXXIX)–(XLII)<sup>100</sup>

Соединение	Реакция (6)			Реакция (11)		
	<i>t</i> , °C	время, час	выход, %	<i>t</i> , °C	время, час	выход, %
(XXXIX)	230	6	56	270—300	1,5	81
(XXXIX)	290	3	56			
(XL)	295	4	45	285	1	72
(XLI)	175	48	42	—	—	—
(XLII)	140	16	34	175	1	41
(XLII)	180	10	34			

или взаимодействием 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраорганиодисилазана с бутиллитием:



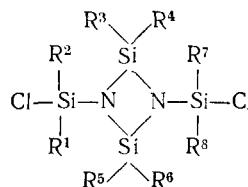
R=Me, R'=CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Ph, CH<sub>3</sub>=CH, Et

Обработка бутиллитием проводится при охлаждении, а стадия конденсации — при повышенных температурах <sup>100</sup>. Основные условия синтеза и выход органоциклогексилазанов (XXXIX) — (XLII) представлены в табл. 10.

Обработкой 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоисопропиленазана (XXIXa) дифенилдихлорсиланом при различном соотношении исходных реагентов можно заменить одну, две, три или все диметилсилильные группы; при этом диметилхлорсилильная (экзоциклическая) и

ТАБЛИЦА 11

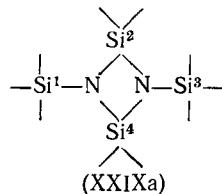
Органоциклоклодисилазаны, полученные пересилилированием 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазана (XXIXa) дифенилдихлорсиланом или фенилтрихлорсиланом<sup>26</sup>



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	T. кип., °C/mm. pm. cm.	T. пд., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
(XLIIIa)	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	134/0,005	73	—
(XLIIIb)	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	Me	Me	144/0,005	41	—
(XLIVa)	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	218/0,05	—	1,5863
(XLIVb)	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	218/0,05	139	—
(XLVa)	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	282/0,05	106	—
(XLVb)	Ph	Me	282/0,05	283	—						
(XLVI)	Ph	—	260	—							
(XLVII)	Me	Me	Ph	Cl	Me	Me	Me	Me	170/12	—	1,5046
(XLVII)	Ph	Cl	Me	Me	Me	Me	Ph	Cl	225/12	102	—
(XLIX)	Ph	Cl	Ph	Cl	Me	Me	Me	Me	132/0,005	—	1,5485

ТАБЛИЦА 12

Химический сдвиг  $\tau$ , м. д., Me-групп в спектрах ПМР изомеров, полученных пересилированием циклодисилазана (XXIXa)



Атом Si, связанный с Me-группой	(XLIIIa)	(XLIIIb)	(XLIVa)	(XLIVb)	(XLVa)	(XLVb)
Si <sup>1</sup>	9,81	—	—	—	—	9,99
Si <sup>2</sup>	—	9,77	—	9,92	—	—
Si <sup>3</sup>	9,81	9,63	9,61	—	—	—
Si <sup>4</sup>	9,45	9,77	9,83	9,92	9,78	—

диметилсилильная (эндоциклическая) группы почти одинаково легко замещаются на дифенилхлорсилильную и дифенилсилильную группы соответственно. Следует отметить, что для полного замещения диметилсилильных групп требуются сравнительно высокие температуры ( $\sim 400^\circ$ )<sup>26</sup>. Выделенные в результате этих реакций соединения представлены в табл. 11.

Пересилированием соединения (XXIXa) дифенилдихлорсиланом (соотношение 1:1) получают два изомера (XLIIIa) и (XLIIIb) (с эндо- и экзоциклическими дифенилсилильными группами), в соотношении 1:1 с общим выходом 80%.

При использовании 2 молей дифенилдихлорсилана на 1 моль соединения (XXIXa) из трех возможных изомеров (XLIV) ((XLIVa) — заме-

щены одна экзо- и одна эндоциклическая группы; (XLIV $\beta$ ) — замещены обе экзоциклические группы; (XLIV $\gamma$ ) — замещены обе эндоциклические группы) выделены два изомера — (XLIV $\alpha$ ) и (XLIV $\beta$ ). Высокий и примерно равный выход обоих изомеров (в сумме равный 86 %) позволяет предположить, что третий изомер или не образуется, или образуется в очень небольшом количестве.

При соотношении исходных компонентов 1 : 3 получают два изомера (XLV), которые имеют одинаковую температуру кипения. Изомеры (XLV $\alpha$ ) и (XLV $\beta$ ) выделяются перекристаллизацией из петролейного эфира.

Пересилилирование (XXIX $\alpha$ ) при действии 4 мол. экв. дифенилдихлорсилана протекает очень медленно (особенно последняя стадия). Соединение (XLVI) перекристаллизовывают из *n*-октана или из смеси гексана с бензолом.

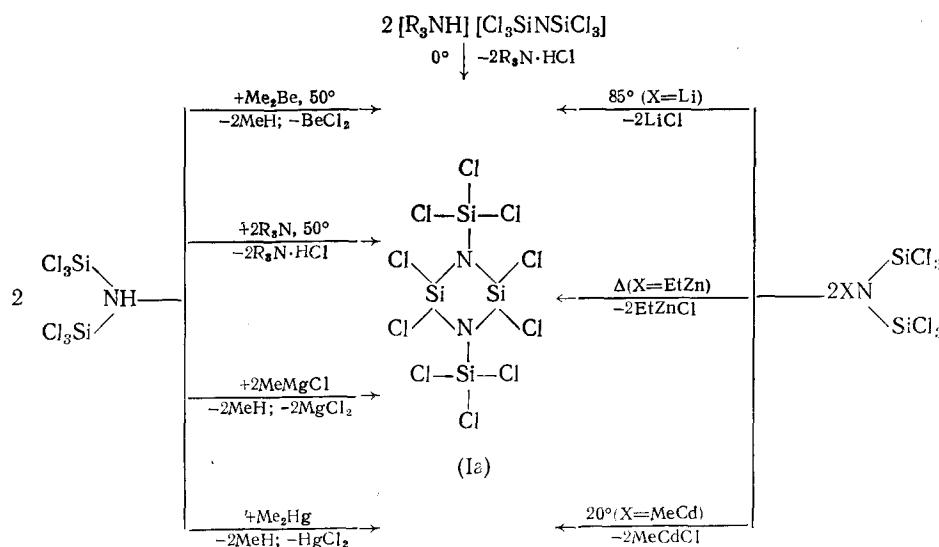
Данные спектров ПМР (в  $CDCl_3$ ), подтверждающие строение полученных изомеров (XLIII) — (XLVI), представлены в табл. 12<sup>26</sup>.

Подобно дифенилдихлорсилану ведут себя и другие хлорсиланы; например, фенилтрихлорсилан реагирует с образованием соединений (XLVII) — (XLIX)<sup>28</sup> (табл. 11).

Перхлорированные циклодисилазаны, как уже указывалось, были получены еще в 1957 г. пиролизом смеси  $SiCl_4$  и  $N_2$ <sup>14, 15</sup>, но синтез этот был очень сложен, а выход целевого продукта — крайне незначителен. В 1967 г. был предложен новый способ получения 1,3-*bis*(трихлорсилил)-2,2,4,4-тетрахлорциклодисилазана (I $\alpha$ ) взаимодействием гексахлордисилазана с метиллитием в диэтиловом эфире или с бутиллитием в петролейном эфире; реакция протекает при охлаждении до  $-78^\circ$ , с последующей конденсацией при температуре  $85^\circ$ <sup>106</sup>.

Позднее был предложен новый более оригинальный способ получения (I $\alpha$ ) из *bis*(трихлорсилил)амида лития в присутствии  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiICl_3$ ,  $GeCl_4$  при  $20^\circ$  или конденсацией *tris*(трихлорсилил)амина при  $50^\circ$ <sup>107</sup>.

Остальные способы получения перхлорированных циклодисилазанов<sup>107—110</sup> носят в основном препаративный характер и связаны с использованием металлогорганических производных. Наглядное представление о синтезах (I $\alpha$ ) дает следующая схема:



В настоящее время появляются новые многочисленные работы, посвященные изучению образования органоциклогидразанов, причем внимание исследователей все больше привлекает строение этих соединений, их реакционная способность, физические свойства и методы анализа. Полученные данные открывают возможности для более широкого практического применения различных типов органоциклогидразанов, которые во многих областях промышленности могут найти такое же применение, как силоксаны, и, возможно, окажутся даже более эффективными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Fink*, *Angew. Chem.*, **78**, 803 (1966).
2. *U. Wannagat*, *Pure Appl. Chem.*, **13**, 263 (1966).
3. *U. Wannagat*, *Chem. Z.*, **97**, 105 (1973).
4. *Ю. М. Варежкин, Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова*, Синтез и применение полимеров циклогидразановой структуры, НИИТЭХИМ, М., 1977.
5. Англ. пат. 1330134 (1973); С. А., **80**, 3627 (1973).
6. *R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce*, *Chem. Commun.*, **1967**, 1269.
7. *R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 253.
8. *Y. Vignollet, J. Maire*, *Chem. Commun.*, **1968**, 1187.
9. *B. Е. Шкловер, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Жданова*, *Ж. структ. химии*, **15**, 850 (1974).
10. *P. I. Wheatley*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1721.
11. *W. Fink*, *J. Paint Technol.*, **42**, № 543, 220 (1970).
12. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1841 (1969).
13. *W. C. Schumb, L. H. Towle*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6085 (1953).
14. *A. Pflugmacher, H. Dahmen*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **290**, 184 (1957).
15. *H. Ernst*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1958.
16. *W. Fink*, *Chem. Ber.*, **96**, 1071 (1963).
17. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 720 (1963).
18. *W. Fink*, *Angew. Chem.*, **73**, 736 (1961).
19. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1081 (1962).
20. *K. Lienhard, E. G. Rochow*, *Angew. Chem.*, **75**, 638 (1963).
21. *K. Lienhard, E. G. Rochow*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **331**, 316 (1964).
22. *U. Wannagat, E. Bogusch, F. Rabet*, Там же, 385, 261 (1971).
23. *R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1587.
24. Англ. пат. 1265001 (1972); С. А., **76**, 141013 (1972).
25. *К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. В. Козакова, И. Е. Рогов*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 2600.
26. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1743 (1968).
27. *U. Klingebiel, A. Meller*, *Angew. Chem.*, **88**, 307 (1976).
28. *U. Klingebiel, J. Neemann, A. Meller*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **429**, 63 (1977).
29. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 498 (1964).
30. Бельг. пат. 630249 (1963); С. А., **60**, 15911 (1964).
31. Франц. пат. № 1359379 (1963) и дополнение 85867 (1965); С. А., **60**, 15911 (1964) и **63**, 7043 (1965).
32. Пат. США 3140288 (1964); *Chem. Zentr.*, **1966**, 2818.
33. *K. E. Peterman, J. M. Shreeve*, *Inorg. Chem.*, **15**, 743 (1976).
34. *D. W. Klein, J. W. Connolly*, *J. Organometal. Chem.*, **33**, 311 (1971).
35. *U. Klingebiel, D. Bentmann, A. Meller*, Там же, **144**, 381 (1978).
36. Англ. пат. 1294682 (1972); С. А., **78**, 137011 (1973).
37. *I. Haiduc*, *Synthesis in Inorganic and Metallorganic Chemistry*, **1**, 75 (1971).
38. *I. Haiduc, H. Gilman*, *J. Organometal. Chem.*, **18**, P5 (1969).
39. *C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 614 (1974).
40. Англ. пат. 1040726 (1966); *Chem. Zentr.*, **1967**, 2644.
41. Англ. пат. 1063086 (1967); *Brit. Pat. Abstrs.*, **7**, № 16, 51 (1967).
42. Пат. ФРГ 1214683 (1967); *Chem. Zentr.*, **1967**, 2745.
43. Пат. ФРГ 1291338 (1969); *Auszüge Patentanmeld.*, **15**, 885 (1969).
44. Бельг. пат. 645148 (1964); С. А., **63**, 7043 (1965).
45. Нидерл. пат. 6507996 (1965); С. А., **64**, 19667 (1966).
46. *К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Е. Ф. Тонких*, ДАН СССР, **201**, 349 (1971).
47. *К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк*, Высокомол. соед., **16A**, 1435 (1974).
48. *К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Н. П. Гашникова, М. М. Ильин, Н. А. Сидоренко*, ДАН СССР, **198**, 87 (1971).
49. *W. Fink*, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 974 (1968).
50. *W. T. Reichle*, *Inorg. Chem.*, **3**, 402 (1964).
51. Бельг. пат. 665774 (1965); С. А., **64**, 19677 (1966).

52. Яп. пат. 44—213/69 (1968); Derwent Japanese, 8, № 1, р. 5. 2 (1968).
53. Заявка на швейц. пат. № 8151/64 (1964); Industrial Property 1964.
54. Заявка на швейц. пат. № 16433/64 (1964); Industrial Property 1964.
55. Пат. ФРГ 1182661 (1964); Chem. Zentr., 1966, 2909.
56. Заявка на пат. ФРГ № 1543208 (1969); Auszüge Patentanmeld., 2, 1335 (1969).
57. Н. С. Наметкин, Е. С. Васильева и др., Химия гетероциклических соединений, 1967, 138.
58. Франц. пат. 1350220 (1963); С. А., 60, 15912 (1964).
59. Заявка на швейц. пат. № 3275/63 (1963); Industrial Property 1963.
60. Пат. ФРГ 1252683 (1967); Chem. Zentr., 1967, 2745.
61. Яп. пат. 45—23344 (1970); РЖХим., 1970, 12Н803.
62. R. Appel, M. Montenarh, Z. Naturforsch., 31b, 993 (1976).
63. Пат. США 3742003 (1973); РЖХим., 1974, 12Н199.
64. Англ. пат. 1228874 (1971); С. А., 75, 36330 (1971).
65. Англ. пат. 1228873 (1971); РЖХим., 1971, 23Н105.
66. L. W. Breed, R. L. Elliott, J. Organometal. Chem., 11, 447 (1968).
67. Пат. США 3414584 (1968); С. А., 70, 87947 (1969).
68. H. Bürger, R. Mellies, K. Wiegel, J. Organometal. Chem., 142, 55 (1977).
69. U. Wannagat, J. Herzog, H. Bürger, Там же, 28, 373 (1970).
70. D. Mootz, J. Fayos, A. Zinnius, Angew. Chem., 84, 27 (1972).
71. R. P. Bush, C. A. Pearce, J. Chem. Soc. (A), 1969, 808.
72. К. А. Андрианов, Ж. С. Сырцова, В. М. Копылов, Т. К. Аугустинене, Химия гетероциклических соединений, 1972, 751.
73. К. А. Андрианов, Ж. С. Сырцова, В. М. Копылов, Т. К. Аугустинене, в сб. Химия и химическая технология, Изд. МИТХТ им. Ломоносова, М., 1972, стр. 234.
74. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 2169.
75. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Там же, 1972, 2748.
76. L. W. Breed, W. L. Budde, R. L. Elliott, J. Organometal. Chem., 6, 676 (1966).
77. Пат. ФРГ 1187615 (1965); С. А., 63, 9986 (1965).
78. P. Geymayer, E. G. Rochow, Angew. Chem., 77, 618 (1965).
79. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 51, 1011 (1968).
80. Франц. пат. 1546594 (1968); С. А., 71, 50203 (1969).
81. Англ. пат. 1203622 (1970); С. А., 72, 32015 (1970).
82. Франц. пат. 1519953 (1969); С. А., 71, 50206 (1969).
83. Пат. США 3539609 (1970); Offic. Gaz. U. S., 880, № 2 (1970).
84. J. Silbiger, J. Fuchs, N. Gesundheit, Inorg. Chem., 6, 399 (1967).
85. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 51, 978 (1968).
86. U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer, Monatsh. Chem., 102, 1825 (1971).
87. L. W. Breed, R. L. Elliott, J. C. Wiley, J. Organometal. Chem., 24, 315 (1970).
88. Пат. ФРГ 2226069 (1973); С. А., 78, 159838 (1973).
89. Пат. США 3755397 (1973); РЖХим., 1974, 15Н301.
90. Англ. пат. 1339374 (1973); Abridgments of Specifications, 1973.
91. Франц. пат. 2140123 (1972); Bull. Offic. Propri. Industr. 1972.
92. К. А. Андрианов, Н. А. Тебенева и др., ДАН СССР, 222, 1101 (1975).
93. U. Wannagat, E. Bogusch, F. Höfler, J. Organometal. Chem., 7, 203 (1967).
94. J. Silbiger, J. Fuchs, Inorg. Chem., 4, 1371 (1965).
95. U. Wannagat, P. Geymayer, E. Bogusch, Monatsh. Chem., 95, 801 (1964).
96. U. Wannagat, E. Bogusch, Там же, 102, 1806 (1971).
97. Франц. пат. 93608 (1970); С. А., 72, 32015 (1970).
98. J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, J. Chem. Phys., 41, 3122 (1964).
99. U. Wannagat, Angew. Chem., 77, 626 (1965).
100. L. W. Breed, J. C. Wiley, Inorg. Chem., 11, 1634 (1972).
101. L. W. Breed, R. L. Elliott, J. C. Wiley, J. Organometal. Chem., 31, 179 (1971).
102. E. Bogusch, Dissertation Technische, Hochschule Graz, 1966.
103. H. Bürger, E. Bogusch, P. Geymayer, Z. anorg. allgem. Chem., 349, 124 (1967).
104. P. Geymayer, E. Rochow, Sci. Foundation Grant NSF-GP-2007, 1965, 44.
105. В. Н. Бочкарев, А. А. Бернадский, Ю. М. Варежкин, М. М. Моргунова, Д. Я. Жинкин, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 31.
106. U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, Angew. Chem., 79, 409 (1967).
107. U. Wannagat, M. Schulze, H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem., 375, 157 (1970).
108. U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, Там же, 385, 164 (1971).
109. U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, M. Schulze, Там же, 381, 288 (1971).
110. H. Moretto, P. Schmidt, U. Wannagat, Там же, 394, 125 (1972).
111. Франц. пат. 1425306 (1964); С. А., 65, 12366 (1966).
112. Заявка на пат. ФРГ 1570912 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, 2209 (1969).
113. Пат. ФРГ 1813177 (1969); С. А., 71, 102005 (1969).
114. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 52, 2261 (1969).
115. W. Fink, Angew. Chem., 81, 499 (1969).
116. К. А. Андрианов, М. И. Школьник, Ж. С. Сырцова, К. И. Петров, В. М. Копылов, М. Г. Зайцева, Е. А. Королева, ДАН СССР, 223, 347 (1975).