

УДК 678.84.765 : 54.07.09 (047)

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

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

Обобщен и систематизирован материал по мономерным, олигомерным и полимерным четырехчленным циклическим силазановым системам; даны основы теории их строения и реакционной способности. Подробно рассмотрены физические и химические свойства, методы анализа и некоторые аспекты практического применения указанных соединений. Обзор содержит исчерпывающую библиографию по органоциклоклодисилазановым соединениям, начиная с первых сведений о них и по 1978 г. (исключены такие поликлические системы, в которых четырехчленные циклы соединены через спироатом кремния).

Библиография — 164 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2112
II. Структура органоциклоклодисилазанов . . . . .	2213
III. Химические превращения и свойства органоциклоклодисилазанов . . . . .	2222
IV. Полимеры, содержащие циклодисилазановые звенья . . . . .	2233
V. Применение органоциклоклодисилазанов . . . . .	2243

## I. ВВЕДЕНИЕ

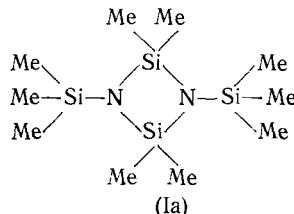
Стремительный прогресс современной химии кремнийазотсодержащих соединений привел к созданию и развитию таких специфических областей этого раздела химии, как химия четырехчленных циклических силазановых гетероциклов — органоциклоклодисилазанов. Это связано как с прикладным значением соединений подобного типа, поскольку они обладают высокой термической стабильностью, так и с интересом к чисто теоретическим вопросам, который обусловлен несколько необычным строением этих соединений.

В последние годы наблюдается бурное развитие исследований не только в области синтеза органоциклоклодисилазанов, но и в направлении изучения свойств и структуры соединений данного класса. При изучении этих соединений использован почти весь арсенал методов современной химии, в том числе ИК-, КР-, ПМР- и масс-спектроскопия, а также рентгеноструктурный анализ. Получены интересные данные, однако до сих пор не предпринимались попытки собрать и обобщить все эти сведения, если не считать вышедшего четыре года назад обзора [1]. Этот обзор, посвященный синтезу и применению органоциклоклодисилазанов, охватывает довольно широкий круг вопросов, и вполне естественно, что многие данные, относящиеся к структуре и свойствам таких соединений, в нем опущены; кроме того, за прошедшее со времени его опубликования время получены новые важные данные.

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований, посвященных изучению структуры, свойств и реакционной способности органоциклоклодисилазанов, и рассмотрены возможности их практического применения. Вопросы, связанные с синтезом мономеров циклодисилазановой структуры, подробно освещены в работах [1—3].

## II. СТРУКТУРА ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

1,3-бис(Триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклический дисилазан (Ia)



кристаллизуется в моноклинной сингонии;  $a=6,75$  (2),  $b=13,18$  (4),  $c=11,22$  (3) Å,  $\beta=104^{\circ}23' \pm 30'$ ,  $V=968,7$  Å<sup>3</sup>,  $D_m=0,998$  (плотность измеренная, определена флотацией диэтиленгликоль — метанол),  $Z=2$ ,  $D_c=1,003$  (плотность вычислена), пространственная группа  $P2_1/n$  ( $C_{2h}$  5, № 14) [4].

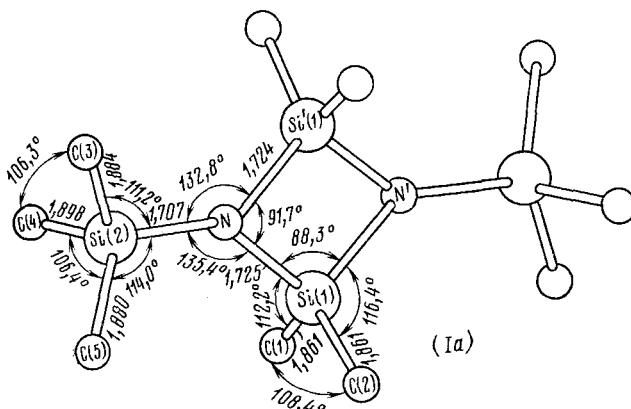
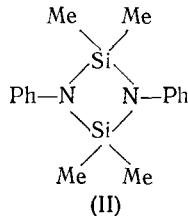


Рис. 1. Длины связей и углы между ними в молекуле 1,3-бис(триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклического дисилазана (Ia) [4]

Как видно из рис. 1, связи кремний—азот в циклодисилазановом кольце несколько длиннее, чем экзоциклические связи кремний—азот, но короче, чем связи Si—N в гексаметилциклотрисилазане (1,78 (3) Å) [5, 6]. Среднее значение длины связи кремний—углерод (1,876 Å) соответствует обычным значениям [7]. Расстояние между противоположными атомами Si в цикле (2,476 Å) несколько больше, чем между противоположными атомами N (2,402 Å). Циклодисилазановое кольцо является высоконапряженным по сравнению с гексаметилциклотрисилазаном ( $117 \pm 4^{\circ}$ ) или октаметилциклотетрасилазаном ( $123 \pm 4^{\circ}$ ) [5, 6]. Соединение (Ia) имеет планарное строение: это подтверждено методом ПМР [8], с помощью которого обнаружен, кроме того, необычайно сильно выраженный  $\pi$ -характер экзоциклической связи Si—N [9].

Для 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетраметилциклического дисилазана (II)



найдены значения:  $a = 8,545 (2)$ ,  $b = 16,820 (3)$ ,  $c = 11,622 (2)$  Å;  $V = 1670,38$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{с}} = 1,187$ , пространственная группа  $P_{\text{bc}a}$  (№ 61) [10].

Молекула (II) имеет центр симметрии; циклодисилазановое кольцо — планарное, а два фенильных кольца взаимно параллельны. Длина эндоциклических связей Si—N в (II) (см. рис. 2) больше, чем в (Ia); длина связей Si—N в октаметилциклотрасилазане равна 1,728 [11], в трисилиламине — 1,732 (2) [12]. Расстояние между противоположными атомами Si в цикле соединения (II) составляет 2,56 Å, что несколько больше, чем для (Ia), а расстояние между противоположными атомами N (2,37 Å) несколько меньше, чем для (Ia).

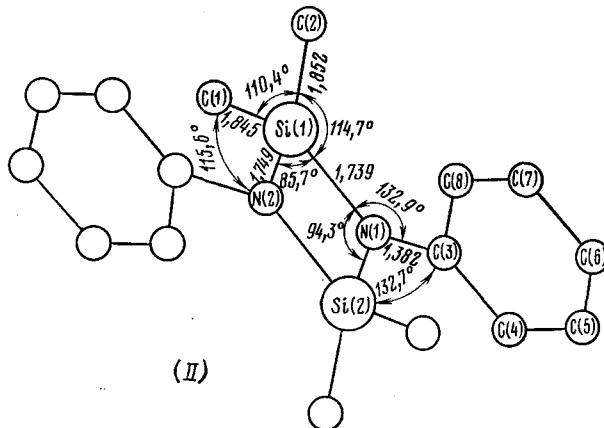


Рис. 2. Длины связей и углы между ними в молекуле 1,3-ди-фенил-2,2,4,4-тетраметилциклогексилазана (II) [10]

Определен  $\pi$ -электронный порядок связей в соединении (II), рассчитанный по методу ППП:  $p(\text{Si}—\text{N})$  0,346 и  $p(\text{C}—\text{N})$  0,325. Последнее значение согласуется с расчетными данными для  $p(\text{C}—\text{N})$  0,342, полученными в [13] по модифицированной формуле Коулсона. Найденные данные указывают на значительный вклад  $d_{\pi}$  —  $p_{\pi}$ -взаимодействия в связь Si—N [10].

Структура 1-метилдифенилсилил-3-(1,1,3- trimетил-3,3-дифенилси- лазанил)-2,2,4,4-тетраметилциклогексилазана (III) определена с по- мощью рентгеноструктурного анализа [14, 15]. Соединение (III) пред- ставляет собой бесцветные прозрачные моноклинные кристаллы;  $a = 15,790 (10)$ ,  $b = 8,443 (5)$ ,  $c = 27,944 (16)$  Å,  $\beta = 103,9 (2)^\circ$ ,  $V = 3616,3$  Å $^3$ ,  $D_m = 1,122$  (определенено флотацией),  $Z = 4$ ,  $D_c = 1,124$ , пространственная группа  $P2_1/c$  ( $C_{2h}$  5, № 14) [14].

В соединении (III) среднее значение длии связей Si—C(Me) такое же, как для соединения (Ia), и соответствует обычному значению 1,870 Å [7]; среднее же значение длии связей Si—C(Ph) (1,879 Å) несколько выше общепринятой длины связи (1,843 Å) [7]. Связи Si—N в цикле длиннее, чем экзоциклические и чем связи Si—N в боковой цепи (рис. 3). Расстояние между противоположными атомами Si в цикле (2,484 Å), так же как для соединения (Ia), больше расстояния между атомами N (2,448 Å). Торсионные углы вдоль цепи составляют Si(1)N(3)Si(2)N(1) 80,19°; N(3)Si(2)N(1)Si(3) 135,76° [14].

Исследование кристаллической и молекулярной структуры 1,3-бис-(2,2,4,4,6 - пентаметилциспирисилоксанидометилсилил) - 2,2,4,4-тетраметилциклогексилазана (IV) показало [16], что бесцветные кристаллы этого соединения — триклиновые, пространственная группа  $P1$ ,

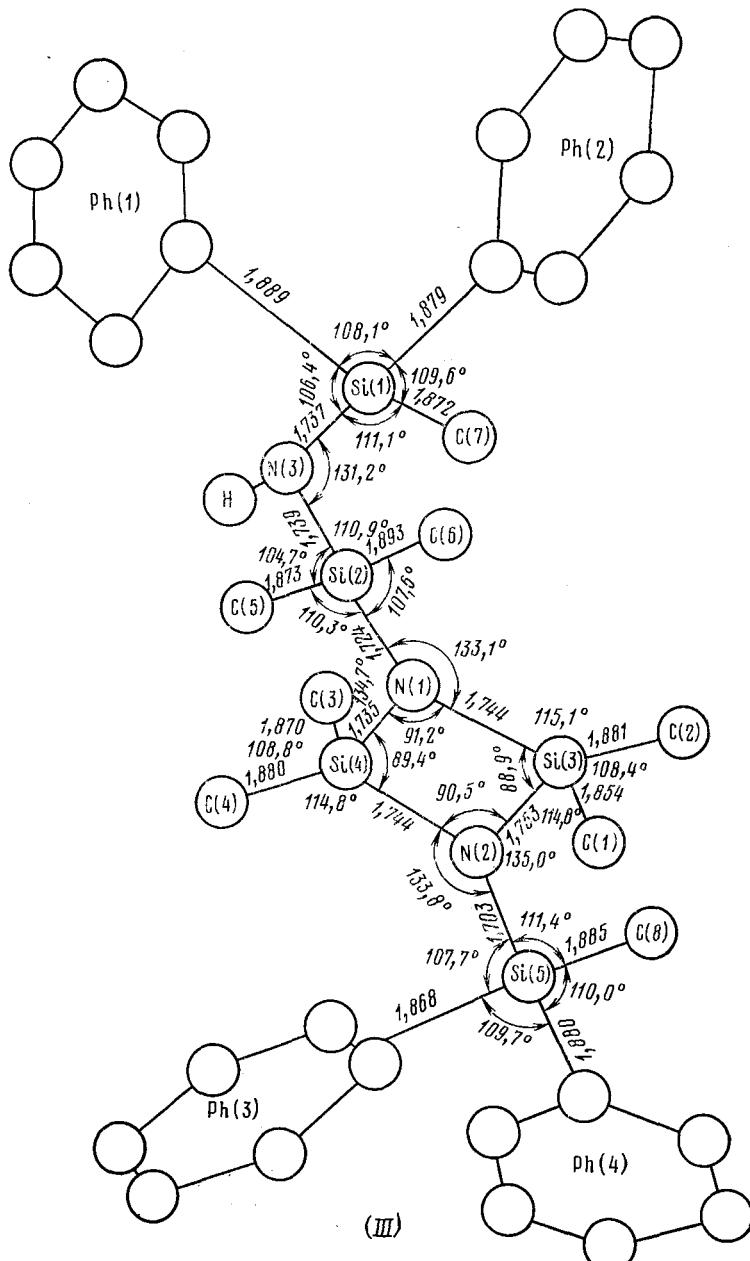


Рис. 3. Длины связей и углы между ними в молекуле 1-метилдифенилсилил-3-(1,1,3-триметил-3,3-дифенилсилазанил)-2,2,4,4-тетраметилциклоцилазана (III) [14]

$a=8,316 (5)$ ,  $b=10,528 (5)$ ,  $c=12,320 (4)$  Å;  $\alpha=76,65 (3)$ ,  $\beta=77,55 (4)$ ,  $\gamma=71,95 (4)$ °;  $Z=1$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении до  $R=0,038$  по 2866 отражениям с  $F^2 > 1,96\sigma$ .

Молекула (IV) находится в центре симметрии. Двугранный угол между плоскостями трисилоксанового и дисилазанового циклов равен 21°.

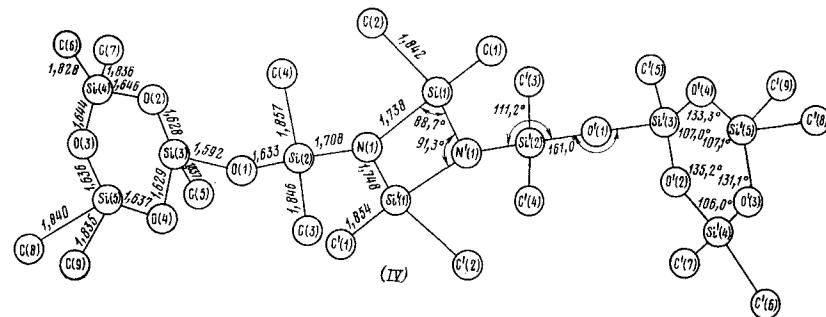


Рис. 4. Молекулярная структура 1,3-бис(2,2,4,4,6-пентаметилциклотрисилоксанилоксидиметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазана (IV) [16]. В левой части приведены длины связей Å, в правой — валентные углы, °

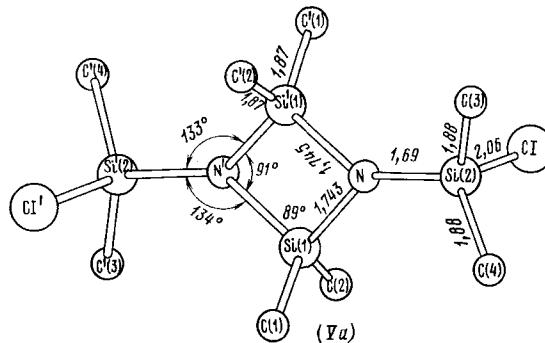


Рис. 5. Стереохимия молекулы 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазана (Va), длины связей и валентные углы [18]

Длины связей и углы в молекуле циклодисилазана (IV) представлены на рис. 4 [16].

Рентгеноструктурное исследование [17, 18] 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазана (Va) показало, что это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки  $a=6,653$  (3),  $b=11,527$  (4),  $c=13,169$  (6) Å;  $\gamma=111,91$  (03)°, пространственная группа  $P2_{1/b}$ ,  $Z=2$ . Структура расшифрована прямым методом, уточнена м. н. к. в анизотропном приближении до  $R$ -фактора 6,9% с использованием 1003 отражений. Четырехчленный дисилазановый цикл — плоский. Структурных проявлений  $\beta$ -эффекта (взаимодействие  $Cl \rightarrow Si$ ) не обнаружено [18]. Длины связей и валентные углы показаны на рис. 5.

Данных по строению фенилциклодисилазанов известно крайне мало. Так, в работе [19] определена кристаллическая структура 1,3-бис(дифенилхлорсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклоклодисилазана (VI) (рис. 6). Соединение (VI) кристаллизуется в триклинной сингонии;  $a=11,192$ ,  $b=12,016$ ,  $c=9,707$  Å;  $\alpha=102,68$ ,  $\beta=78,07$ ,  $\gamma=106,83$ °. Структура уточнена до  $R$ -фактора 10,6% по 1784 дифракционным отражениям с  $1 > 3\sigma$ . Установлено, что кристаллы представляют собой сольват 1:1 с бензолом. В элементарной ячейке содержится одна формульная единица, поскольку обе молекулы расположены в центрах симметрии решетки (пространственная группа  $P1$ ). Атомы  $C(25)$ ,  $C(26)$ ,  $C(27)$  принадлежат сольватной молекуле бензола, расположенной в центре симметрии (1/2; 1/2; 1/2).

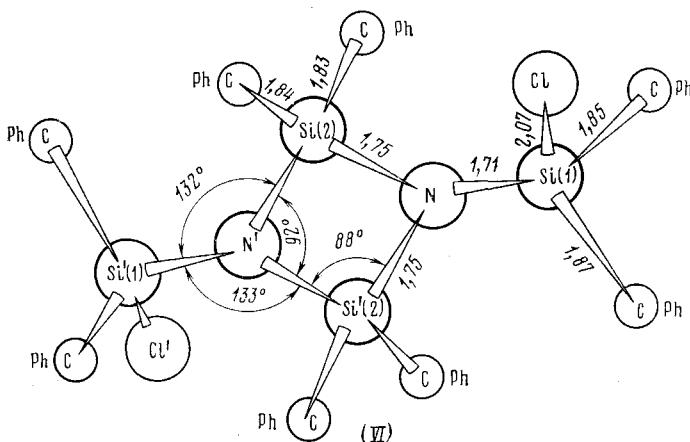


Рис. 6. Стереохимия молекулы 1,3-бис(дифенилхлорсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклоклодисилазана (VI), длины связей и валентные углы [19]

По требованиям симметрии четырехчленный цикл — плоский. Длины связей Si—N в нем и валентные углы  $NSi(2)N'$  и  $Si(2)NSi'(2)$  хорошо согласуются с данными работ [6, 14]. Атом N имеет конфигурацию, близкую к плоской (сумма валентных углов равна  $357^\circ$ ), что свидетельствует о делокализации пары его электронов за счет  $d_\pi$  —  $p_\pi$ -взаимодействия с атомами Si(1), Si(2), Si'(2). Как и в ранее исследованных структурах [4, 14], экзоциклическая связь  $Si(1)—N$  (1,713 Å) короче эндоциклических  $Si(2)—N$  и  $Si'(2)—N$  (1,746 и 1,750 Å соответственно). Найденная длина связи  $Si(1)—Cl$ , равная 2,072 Å, заметно увеличена по сравнению с нормальной (2,01 Å) [20]; тем не менее соединение проявляет повышенную гидролитическую устойчивость [17, 19].

Таким образом, геометрические параметры молекул метил- и фенилсодержащего циклодисилазана (Va) и (VI) в основном совпадают. Наибольшие различия найдены при сравнении длин экзоциклических связей  $N—Si(R_2)Cl$  (1,690 Å для (Va) и 1,713 Å для (VI)) и  $Si—Cl$  (2,056 Å для (Va) и 2,072 Å для (VI)) [18]. Поэтому не представляется возможным обнаружить корреляцию между различиями в реакционной способности и геометрией молекул.

ИК-спектры N-алкил- или N-арилзамещенных циклодисилазанов изучены пока недостаточно. Установлено, что природа заместителей у атома N влияет на характер  $d_\pi$  —  $p_\pi$ -связи, и соответственно наблюдается смещение области асимметричных валентных колебаний связи Si—N в циклодисилазане для фрагмента  $Si(NSi)$  [21—32].

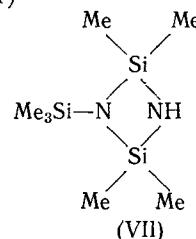
Изменение природы органического радикала у атома Si [21] такого влияния не оказывает (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Влияние природы органического радикала в циклодисилазане на величину сдвига валентных колебаний  $\nu_{as}Si(NSi)$ ,  $\text{см}^{-1}$  [21]

Фрагмент	R					
	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ph
$(Me_2Si—NR)_2$	912	955	—	923	953	963
$(RSiNPh—NPh)_2$	—	917	917	919	—	—

Как уже отмечалось ранее [4], N-замещенные, особенно N-триорганически замещенные органоциклоксидилазаны — стабильные соединения. Однако вследствие того, что циклоксидилазановое кольцо — высоконапряженная система, замена одного из заместителей у атома азота на водород приводит к получению химически довольно активных соединений [4, 33]. Это проявляется в аномальном расположении полос поглощения валентных колебаний. Так, в спектре 1-триметилсилил-2,2,4,4-тетраметилциклоксидилазана (VII)



для  $\nu_{\text{NH}}$  наблюдается смещение ближней полосы до  $3510 \text{ см}^{-1}$  (что указывает на повышенную кислотность протона у атома N) и соответственно средней полосы до  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Для  $\nu_{\text{Si}-\text{N}-\text{Si}}$  полоса поглощения, соответствующая валентным асимметричным колебаниям, которая, по мнению авторов работы [4, 34], характеризует также и циклоксидилазановое кольцо, находится в области  $870 \text{ см}^{-1}$ .

Из анализа колебательных спектров метилциклоксидилазанов найдено [35], что для фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$  (который из-за так называемого барьерного эффекта атома Si в первом приближении можно рассматривать независимо от колебаний метильных радикалов и других функциональных групп при атомах Si) нельзя выделить колебания, принадлежащие отдельным связям Si—N (эндо- или экзоциклическим), и надо рассматривать колебания всего фрагмента как единого целого. К валентным колебаниям фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$  отнесены частоты: 1050, 880, 770, 720, 460, 430  $\text{см}^{-1}$ . Значения этих частот фактически не меняются при варьировании функциональных групп при атоме Si. В качестве наиболее характерных можно выделить полосы в области  $1050 \text{ см}^{-1}$ , сильные в ИК-спектре и отсутствующие в спектре КР, а также сильные поляризованные полосы в области  $460 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР [35—37]. Для 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоксидилазана (Va) спектроскопически подтверждено, что скелет  $\text{Si}_4\text{N}_2$  является плоским, поскольку соблюдается правило альтернативного запрета для валентных колебаний фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$ , из которых три колебания (1050, 880, 430  $\text{см}^{-1}$ ) активны только в ИК-спектре, а три других (770, 720, 460  $\text{см}^{-1}$ ) — только в спектре КР. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [17]. Деформационные колебания фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$  не рассматриваются, так как они лежат в области очень низких частот, где интерпретация их затруднена. Сравнение спектров жидкостей (расплав,  $100^\circ$ ) и кристаллов показало, что при переходе из жидкого состояния в кристаллическое существенных изменений не наблюдается [35].

Колебательные спектры фенилциклоксидилазанов интерпретировались на основании сравнения со спектрами дифенилсилана. Большинство колебаний бензольных колец характеристично либо по частоте, либо по частоте и форме, что позволяет отделить их от колебаний фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$ . В спектрах КР полосы, соответствующие колебаниям бензольных колец, намного интенсивнее полос, обусловленных валентными

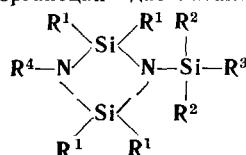
**ТАБЛИЦА 2**

**Масс-спектры 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетраметилциклогидисилазана  
(II) [40]**

<i>m/e</i>	<i>I, %</i>						
301	1,9	148	4,8	104	2,7	72	3,1
		147	4,1	101	3,8	71	5,2
300	13,4	137	7,7	100	13,4	70	9,9
299	36,7	127	5,8	99	1,9	69	7,4
298	98	126	7,6	96	2,5	60	3,8
297	2	125	5,7	95	5,7	59	21,1
286	1,7	124	4	94	3,8	58	15,4
285	12,9	123	7,2	93	13,3	57	7,2
284	25	122	5,8	92	3,7	56	7,6
283	100	121	5,6	91	9,1	55	7
268	1	120	7,5	86	4,4	54	5,7
254	1,2	119	14,2	85	5	52	1,9
253	5,2	118	3,8	84	12,5	51	4
225	3,3	111	3,6	83	5,8	45	12,8
194	1,1	110	3,4	82	2,9	44	3,8
193	1,7	109	3,5	78	3,7	43	48,1
192	1,6	108	2,3	77	9,6	42	3,7
191	1,7	107	3,7	75	5,4	41	7,7
150	3,8	106	3,8	74	7,7	40	19,2
149,5	3,9	105	3,9	73	23,1	39	7,7
149	21						

ТАБЛИЦА 3

Химические сдвиги сигналов протонов для N-триоргансилил-N'-органсициклогексалазанов (VIII)–(XI) [27, 32]



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	τ(R <sup>1</sup> )	τ(R <sup>2</sup> )	* τ(R <sup>4</sup> )
(VIII)	Me	Me	Me	Me	9,85	10,04	7,55
(IX)	Me	Me	Me	Et	9,83	10,03	7,18 кв; 8,97 т.
(X)	Me	Me	Me	Ph	9,57	9,94	2,80—3,69 м.
(XI)	Me	Me	Ph	Me	9,87	9,72	7,53

\*  $J = 7$  Гц; обозначения: кв — квартет, т — триплет, М — мультиплет.

колебаниями фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$ . К валентным колебаниям фрагмента  $\text{Si}_4\text{N}_2$  отнесены частоты: 1020, 800, 720, 610, 540, 400  $\text{cm}^{-1}$  [38].

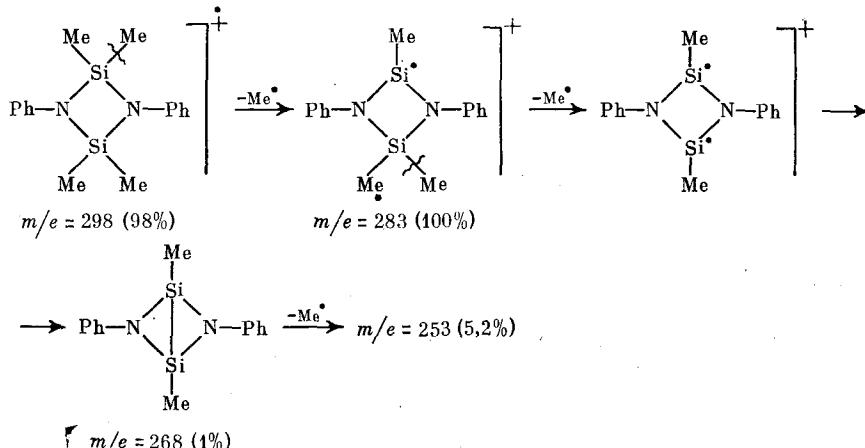
Как аналитическую для фенилциклогидосилазанов можно выделить сильную в ИК-спектрах полосу в области  $800 \text{ см}^{-1}$ . Изменение частоты этой полосы в зависимости от функциональных групп у эзоциклического атома Si для H и OH составляет  $798 \text{ см}^{-1}$ ; Cl —  $800 \text{ см}^{-1}$ , OEt —  $801 \text{ см}^{-1}$ , NH<sub>2</sub> —  $824 \text{ см}^{-1}$  [39].

Данные колебательных спектров хорошо согласуются с плоским строением четырехчленного силазанового кольца 1,3-бис(дифенилхлорсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклоксидисилазана (VI). Для валентных колебаний  $\nu_{(s1-s)}$  соблюдается правило альтернативного запрета: частоты,

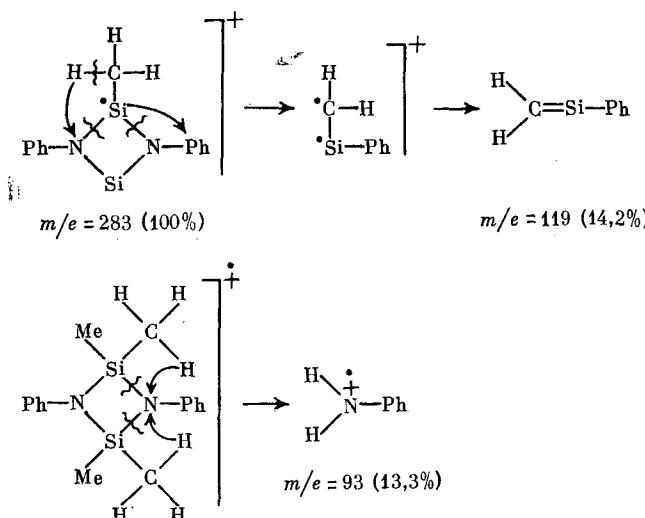
соответствующие колебаниям типов симметрии  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  (540, 800 и 1020 см<sup>-1</sup>), активны только в ИК-спектрах, а частоты, соответствующие колебаниям типов симметрии  $A_g$  и  $B_{1g}$  (400, 610 и 720 см<sup>-1</sup>) — только в спектрах КР [38].

Масс-спектры N-алкил- и N-арилзамещенных циклодисилазанов, а также интерпретация различия масс-спектрометрической фрагментации органоциклодисилазанов изложены в работах [21, 31, 40, 41].

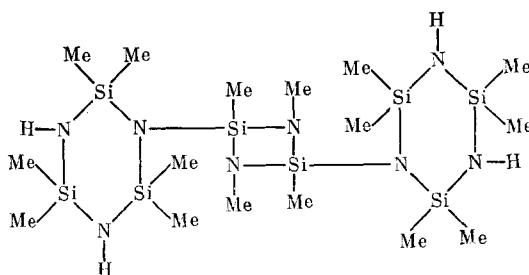
Характерной особенностью масс-спектров соединения (II) является высокая (98%) интенсивность пика молекулярного иона, распад которого происходит за счет последовательной потери метильных радикалов [40]. Переходы  $M^+ \rightarrow (M - Me)^+ \rightarrow (M - 2Me)$  подтверждены наличием соответствующих метастабильных пиков.



Пик  $m/e$  149 (см. табл. 2) отвечает двухзарядному молекулярному иону  $M^{2+}$ , а не однозарядному иону, образующемуся в результате распада с разрывом двух связей Si—N. Разрывы связей в цикле приводят к перегруппировочным ионам с  $m/e$  119 и 93:



Для масс-спектров 1,3-диметил-2,4-бис(2,2,4,4,6,6-гексаметилцикло-трисилазанил)-2,4-диметилциклодисилазана:



характерны следующие пики:  $m/e$  580 (6%)  $[\text{M}]^+$ ; 565 (49%)  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ; 548 (19%)  $[\text{M}-\text{Me}, -\text{NH}_3]^+$ ; 534 (100%)  $[\text{M}-2\text{Me}, -\text{CH}_2]^+$ ; 519 (10%)  $[\text{M}-3\text{Me}, -\text{CH}_4]^+$ ; 495 (9%), 482 (15%), 461 (14%), 275 (12%) [41].

Основные данные по спектрам ПМР N-алкил- и N-арилзамещенных циклодисилазанов представлены в работах [2, 22, 26–28, 41–53].

В спектрах ПМР циклодисилазановых производных соединения (Va) химический сдвиг сигналов протонов метильной группы, связанной с атомом Si циклодисилазанового кольца, равен  $\tau = 9,76$ – $9,79$ ; для протонов метильных групп, связанных с экзоциклическим атомом Si,  $\tau = 10,01$ – $10,05$  (10%-ный раствор в  $\text{CCl}_4$ ) [27, 32]. Для ПМР-спектров 1,3-диметил-2,4-бис(2,2,4,6,6-гексаметилциклотрисилазил) - 2,4 - диметилциклодисилазана (раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , внутренний стандарт  $\text{SiMe}_4$ ) характерны следующие химические сдвиги сигналов протонов [41]:  $\tau = 9,96$  для протонов группы  $\text{SiMe}_2$ ,  $\tau = 9,89$  для протонов  $\text{N}(\text{SiMe}_2)_2$ ,  $\tau = 9,83$  для протонов  $\text{SiMe}$ ,  $\tau = 7,43$  для протонов  $\text{NMe}$ . Химические сдвиги протонов циклодисилазановых соединений с различными органическими радикалами приведены в табл. 3.

Величина химического сдвига протонов метильных групп, связанных с эндоциклическим атомом кремния, для соединения (VIII) равна 9,85 и является промежуточной между значениями  $\tau$  для (Ia) (9,79) и для 1,2,2,3,4,4-гексаметилциклодисилазана (XII) (9,89), а для соединения (XI) (9,57) — промежуточной между значениями 9,79 для соединения (Ia) и 9,87 для соединения (II) [26].

При фотолизе некоторых триалкилсилилазидов, таких как триметилсилилазид или *n*-пропилдиметилсилилазид, образуются циклодисилазановые соединения с различными органическими радикалами [53]. Дальнейший фотолиз этих циклодисилазанов приводит к образованию высокомолекулярных алкилсилазаназидов. Фотолиз осуществлялся в реакторе «Rayonet» с использованием ламп «Rayonet RPR-2737»; освещение проводили периодами продолжительностью от 30 мин до 65 ч [53].

В литературе отсутствуют сообщения о систематических исследованиях органоциклоклодисилазанов квантовохимическими методами. Очевидно, это связано с тем, что эти методы появились сравнительно недавно, но они позволяют достаточно корректно анализировать электронную структуру молекул. Квантовохимические методы работают в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием и не были специально оптимизированы для расчета таких систем, как органиоциклоклодисилазаны, которые отличаются большой ролью в электронной структуре *d*-АО кремния и большим разделением заряда в связях Si—N.

В одной из работ [54] использован вариант метода ССП МО ЛКАО ППДП [55] и проведены квантовохимические расчеты для циклосилазанов. По сравнению с циклосилоксанами у циклосилазанов квантовохимический расчет предсказывает более высокую электронную плотность на атоме Si. Меньшее разделение заряда в циклосилазанах приводит к тому, что электростатическая составляющая, определяющая

двуугранный угол, который составлен двумя атомами Si в цикле, в случае, если в вершине его будет атом N меньше, чем в случае атома O. Это и является причиной образования малых углов SiNSi и относительно больших SiOSi.

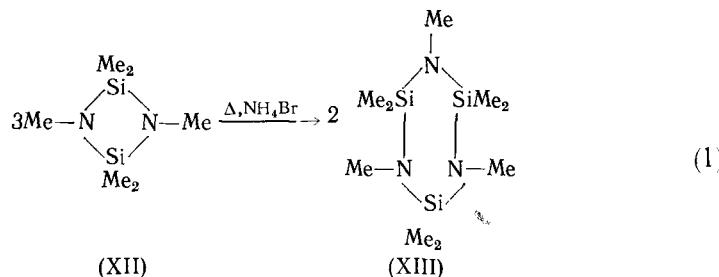
Одним из факторов, объясняющих причину устойчивости органоцикло-дисилазанов по сравнению с органоцикло-дисилоксанами, является наличие сильного дополнительного внутрикольцевого  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -взаимодействия противолежащих атомов азота. Индекс связи  $N \dots N$  в циклодисилазане составляет 0,478 а. е., что примерно в 10 раз больше, чем соответствующее взаимодействие  $O \dots O$  в циклосилоксане. В циклосилазанах величина взаимодействия  $N \dots N$  с увеличением размеров кольца быстро уменьшается и уже в восьмичленном кольце приближается к соответствующему взаимодействию  $O \dots O$  в циклосилоксанах.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА ОРГАНОЦИКЛОСИЛАЗАНОВ

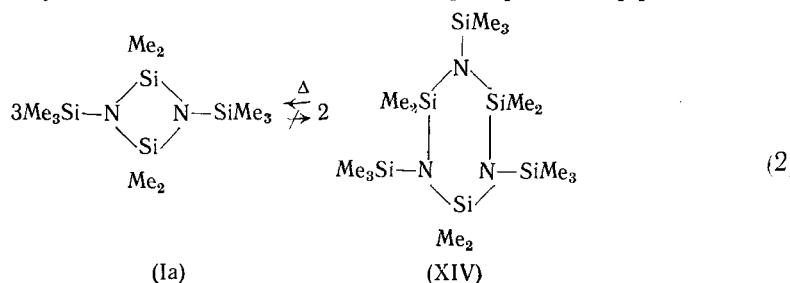
## 1. N-Алкил- и N-арилзамещенные циклодисилазаны

Рентгеноструктурным анализом [4, 14] показано, что угол между связями у атома N в циклодисилазанах деформируется и приближается к углу, соответствующему чистым  $p$ -орбиталям. Это проявляется в ослаблении эндоциклической связи Si—N при переходе от (XII) к (Ia) [8, 24]. Однако реакционная способность этой связи, хотя она и должна была бы повышаться в том же направлении, но в действительности падает. Так, соединение (XII) легко сольволизируется [56], тогда как соединение (Ia) более стабильно по отношению к воде и щелочам [2]. Стабильность по отношению к кислотам для циклодисилазанов с метильными заместителями у атома Si, в зависимости от заместителей у атома N, изменяется в следующем порядке: алкил < триметилсилил < арил.

Нагревание соединения (XII) или других *N*-метилированных циклодисилазанов в присутствии катализатора необратимо приводит к образованию 6-членного силазанового цикла [24, 57]:

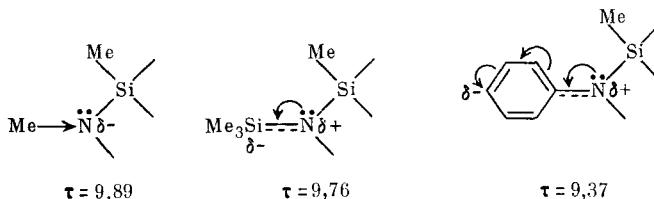


В то же время соединение (Ia) и N-фенилированные циклодисилазаны в аналогичных условиях перегруппировки не претерпевают [2].



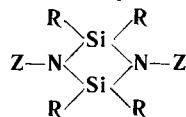
Соединение (Ia) не реагирует с бромистым аммонием (как соединение (XII) по реакции (1)), а N-фенилированные циклодисилазаны реагируют только при температуре выше 400° С и то очень медленно, причем образуются смеси продуктов, не содержащие 6-членного силазанового цикла [2]. 1,3,5-три(Триметилсилил)циклотрисилазаны вида (XIV) при повышенных температурах (400—425°) способны превращаться в циклодисилазаны по реакции (2), но даже при 450° эта реакция до конца не доходит [2].

Различия в стабильности циклодисилазанов разных типов можно объяснить на основании различного распределения электронной плотности в молекуле. Заместители у N могут вызывать повышение или понижение электронной плотности в результате индуктивного влияния. Реакции по связи Si—N, например гидролиз, нормально протекают при протонировании атома азота и облегчаются с повышением нуклеофильного характера заместителя. Электронная плотность у атома N, а следовательно, и основность, в зависимости от заместителя понижается в следующем порядке: Me > Me<sub>3</sub>Si > Ph; при этом устойчивость органоциклодисилазанов к электрофильной атаке повышается. Доля  $d_{\pi}$  —  $p_{\pi}$ -вклада в связь Si—N цикла понижается в этом же порядке, что подтверждается изменением величины  $\tau_{SiMe}$  [2, 8, 24]:



N-Фенилированные и N-триметилсилилированные циклодисилазаны обладают высокой термической стабильностью. Даже при 450° не наблюдается заметного разрушения цикла [58, 59]. В табл. 4 даны температуры, при которых исследуемые соединения теряют 1% массы [58].

ТАБЛИЦА 4  
Температуры начала разложения органоциклодисилазанов [58, 59]

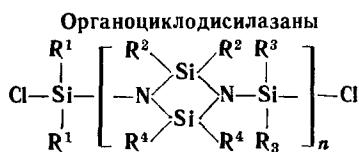


R	Z	t, °C	R	Z	t, °C	R	Z	t, °C
Ph	Me	392	Ph	Ph	455	Ph	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	418
Ph	Et	394	Me	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	432	Ph	<i>m</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	384
Me	<i>n</i> -Bu	>223	Ph	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	443	Me	SiPh <sub>2</sub> Me	416
Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	>317	Me	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	442	Me	SiPh <sub>3</sub>	439
Me	Ph	481	Me	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	365	Ph	SiMe <sub>3</sub>	421

## 2. Реакции $\alpha,\omega$ -диорганосилилзамещенных циклодисилазанов

Большой интерес представляют превращения  $\alpha,\omega$ -диорганогалогеносилилзамещенных циклодисилазанов при действии электрофильных и нуклеофильных реагентов, приводящие к различным производным.

ТАБЛИЦА 5



Соединение	<i>n</i>	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	Ссылки
(Va)	1	Me	Me	Me	Me	64/0,08	68—69	[27, 61—63]
(Vб)	2	Me	Me	Me	Me	118/0,05	43,5	[61, 64]
(Vв)	3	Me	Me	Me	Me	186/0,01	109—110	[61, 64]
(Vг)	4	Me	Me	Me	Me	248/0,01	93	[61, 64]
(Vд)	5	Me	Me	Me	Me	287/0,005	149—152	[61, 64]
(Ve)	6	Me	Me	Me	Me	315/0,005	147	[61, 64]
(VI)	1	Ph	Ph	Ph	Ph	—	260	[60]
(XV)	1	Ph	Ph	Me	Ph	282/0,05	283	[60]
(XVI)	1	Ph	Ph	Ph	Me	282/0,05	106	[60]
(XVII)	1	Ph	Me	Ph	Me	218/0,05	139	[60]
(XVIII)	1	Ph	Ph	Me	Me	218/0,05	*	[60]
(XIX)	1	Ph	Me	Me	Me	144/0,005	41	[60]
(XX)	1	Me	Ph	Me	Me	134/0,005	73	[60]

$$* \quad \eta_D^{20} = 1.5863.$$

В органических соединениях, содержащих атом хлора в боковой цепи, например (Va—Ve), (VI) и (XV—XX) (табл. 5), последний легко заменяется на органический радикал при действии металлогорганического соединения, например реактива Гриньара [27, 34, 60—63]. Возможна также замена только одного атома Cl в соединениях (XXII—XXIV) (табл. 6) путем подбора соответствующего соотношения реагентов [61, 64]. Замену атомов Cl триоргансилоксигруппой можно осуществить за счет взаимодействия соединений типа (V) с соответствующими триоргансиланолятами натрия. Получаемые при этом триметилсилокси- и метилдифенилсилоксизамещенные циклодисилазаны (XXV) (XXVI) — жидкости; трифенилсилоксизамещенные циклодисилазаны (XXVII) — твердые соединения, причем олигомеры с нечетным  $n$  — кристаллические продукты, а с четным — воскообразные (табл. 6) [61].

1,3-бис(Диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклогидисилазан (XXVIII) (табл. 6) можно получить из соединения (Va) взаимодействием с литийалюминийгидридом [27, 62, 63] или же путем нагревания 1,1,3,3-тетраметилдисилазана в присутствии метилата натрия или KOH [65, 66]; 1,3-бис(дифенилсилил)-2,2,4,4-тетрафенилциклогидисилазан (XLII) получен взаимодействием дифенилдиаминосилана с дифенилсиланом по реакции (3) при мольном соотношении реагентов от 1:3 до 1:4 в присутствии триметилсиланолята калия в качестве катализатора [67, 68].

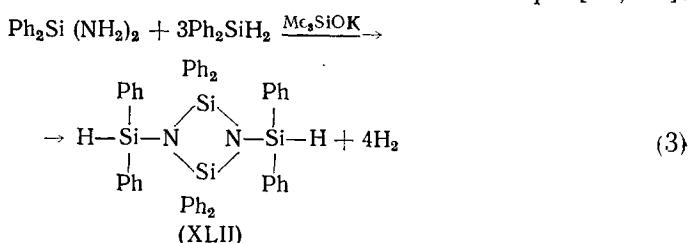
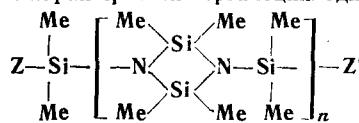


ТАБЛИЦА 6

## Физические характеристики органоциклоклодисилазанов



Соединение	Z, Z'	n	Т. кип., °C/ММ РТ. ст.	Т. пл., °C	$n_D^{20}$	Ссылки
(Ia)	Z=Z'=Me	1	85/7	39	1,4237*	[61]
(Iб)	Z=Z'=Me	2	104/0,005	20	1,4553	[61]
(Iв)	Z=Z'=Me	3	169/0,005	100	—	[61]
(XXIa)	Z=Z'=Ph	1	133/0,03	62	—	[61]
(XXIб)	Z=Z'=Ph	2	185/0,005	—	1,5093	[61]
(XXIв)	Z=Z'=Ph	3	275/0,02	—	1,535**	[61]
(XXIIa)	Z=Me; Z'=Cl	1	103/12	52	—	[61]
(XXIиб)	Z=Me; Z'=Cl	2	121/0,005	28	—	[61]
(XXIII)	Z=Ph; Z'=Cl	1	109/0,3	—	1,4892	[61]
(XXIV)	Z=n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ; Z'=Cl	1	165/0,005	49	—	[61]
(XXVа)	Z=Z'=Me <sub>3</sub> SiO	1	105/1	12	1,4227	[34, 61]
(XXVб)	Z=Z'=Me <sub>3</sub> SiO	2	146/0,005	3	1,4425	[61]
(XXVв)	Z=Z'=Me <sub>3</sub> SiO	3	205/0,01	18	1,4581	[61]
(XXVIа)	Z=Z'=MePh <sub>2</sub> SiO	1	226/0,01	—	1,5338	[61]
(XXVIб)	Z=Z'=MePh <sub>2</sub> SiO	2	274/0,001	39	1,5219	[61]
(XXVIIа)	Z=Z'=Ph <sub>3</sub> SiO	1	—	189—191	—	[61]
(XXVIIб)	Z=Z'=Ph <sub>3</sub> SiO	2	320—330/0,002	95***	—	[61]
(XXVIIв)	Z=Z'=Ph <sub>3</sub> SiO	3	—	160	—	[61]
(XXVIII)	Z=Z'=H	73/10	—	—	1,4308	[27, 62, 63]
(XXIX)	Z=Z'=NH <sub>2</sub>	1	108/12	36	—	[62, 63]
(XXX)	Z=Ph; Z'=NH <sub>2</sub>	1	87/0,005	—	1,4880	[61]
(XXXI)	Z=Z'=NHMe	1	118/8	—	1,4518	[62, 63]
(XXXII)	Z=Z'=NMe <sub>2</sub>	1	113—114/4	—	1,4530	[63]
(XXXIIIа)	Z=Z'=NEt <sub>2</sub>	1	164/12	7—8	1,4584	[59, 63]
(XXXIIIб)	Z=Z'=NEt <sub>2</sub>	2	152/0,01	—2	1,4675	[59]
(XXXIIIв)	Z=Z'=NEt <sub>2</sub>	3	224/0,01	65	—	[59]
(XXXIIIг)	Z=Z'=NEt <sub>2</sub>	4	280/0,005	91	—	[59]
(XXXIV)	Z=Z'=NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1	142—144/0,1	42—43	—	[61]
(XXXV)	Z=Z'=NHPH	1	—	106—107	—	[63]
(XXXVI)	Z=Z'=OH	1	—	122—123	—	[27, 62, 63, 80]
(XXXVII)	Z=Z'=OMe	1	104—106/6	—	1,4368	[26, 62, 63]
(XXXVIII)	Z=Z'=OEt	1	115—116/8	—	1,4342	[26, 62, 63]
(XXXIX)	Z=Z'=OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	85/1	—	1,4298	[63]
(XL)	Z=Z'=OPh	1	147— 149/0,02	44—45	—	[63]
(XLI)	Z=Z'=OCOCH <sub>3</sub>	1	95— 97/0,2	49—52	—	[63]

\* При 45°C.

\* При 50°C.

\*\*\* Приведена температура размягчения.

Дегидроконденсация может быть использована для направленного синтеза органоциклоклодисилазанов, содержащих водород у эндоциклического атома Si, например [69]:

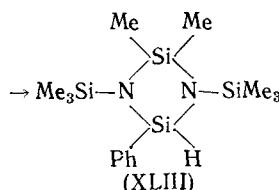


ТАБЛИЦА 7

## Физические характеристики органических циклодисилазанов

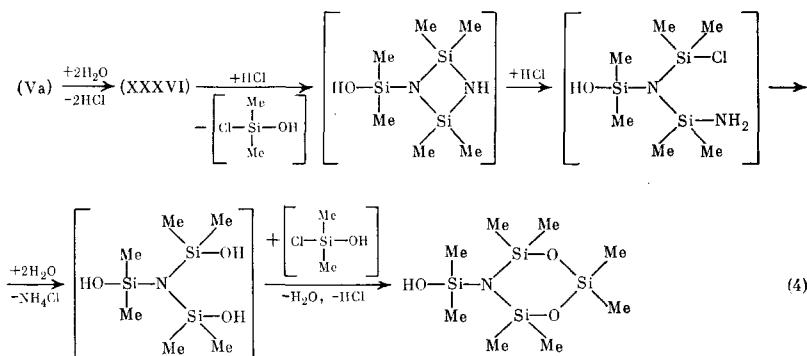


Соединение	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. пл., °C	$n_{D}^{20}$	Ссылки
(XLII)	H	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	224—225	—	[39, 67, 68]
(XLIV)	OH	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	158	—	[39, 60, 80]
(XLI)	NH <sub>2</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	235—236	—	[39]
(XLVI)	OEt	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	—	1,5795	[39]
(XLVII)	Me	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	120/0,03	51	—	[60]
(XLVIII)	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	Me	Me	124/0,005	—	1,5210	[60]
(XLIX)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me	Me	—	97	—	[60]
(L)	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	—	144	—	[40, 60]
(LI)	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	—	260	—	[60]
(LII)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	—	150	—	[60]
(LIII)	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	—	215	—	[60]
(LIV)	NH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	—	248—251	—	[60]
(LV)	NMe <sub>2</sub>	Me	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F	140—142/0,1	80—85	—	[70]						
(LVI)	NMe <sub>2</sub>	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	206—210/0,01	—	1,5728	[70]
(LVII)	NMe <sub>2</sub>	Me	CH <sub>2</sub> = CH	104—106/0,2	—	1,4849	[70]						
(LVIII)	NMe <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Et	Me	Et	Me	Et	138—140/0,2	—	1,4722	[70]

Взаимодействие органоциклодисилазанов (V) с аммиаком, аминами или амидами приводит к получению соответствующих азотсодержащих циклодисилазанов (XXIX) — (XXXV) (табл. 6) [27, 33, 61—63, 70, 71]. Другие органоциклодисилазаны с группами  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$  или  $\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{n-Bu}$ ,  $\text{трет-Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) получают путем термической конденсации органоаминосиланов  $\text{R}_n\text{Si}(\text{NHSiR}_3')_{4-n}$  ( $n=0—2$ ) или тетраалкил(арил)-аминосиланов [72—76].

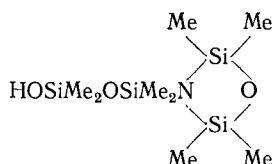
Гидролизом органоциклодисилазанов (Va), (VI), (XV) — (XVIII) и (XXIX) получены оксипроизводные циклодисилазанов (XXXVI) (табл. 6) и (XLIV) (табл. 7) [27, 63, 77—80].

При исследовании гидролиза органоциклодисилазанов обнаружено [77, 78], что на состав конечных продуктов гидролиза соединений (V) и (XXIX) влияют не только кислотность среды и количество гидролизующего агента, как это имеет место в случае гидролиза аминосиланов и силазанов, но и порядок смешения исходных компонентов. Установлен механизм гидролиза.



Раскрытие циклодисилазанового кольца в процессе гидролиза соединения (Va) объясняется, по-видимому, действием хлористого водорода, выделяющегося в первый момент реакции, а образование силазансилоксанового цикла 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидиметилсилил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трисилациклогексана — межмолекулярной конденсацией промежуточных продуктов реакции (4) при действии воды.

Анализ исходных и конечных соединений проводился на основании масс-спектрометрических данных [81] и данных рентгеноструктурного анализа [79]. На основании найденных закономерностей установлено строение продукта гидролиза соединения (XXXVI) [81]. Наличие в масс-спектре этого соединения пика молекулярного иона с  $m/e$  295 и максимального по интенсивности пика иона  $(\text{M}-\text{Me})^+$  с  $m/e$  280 однозначно свидетельствует о присутствии в молекуле трех атомов О и одного N. Высокая интенсивность (12%) пика иона  $(\text{M}-\text{MeOSiMe}_2)^+$  с  $m/e$  206 говорит о наличии диметилоксисилильной группы при атоме N, находящемся в цикле. Для линейных силоксанов не характерна потеря концевой группы при распаде под действием электронного удара. Это позволяет исключить альтернативную структуру с 4-членным циклом:



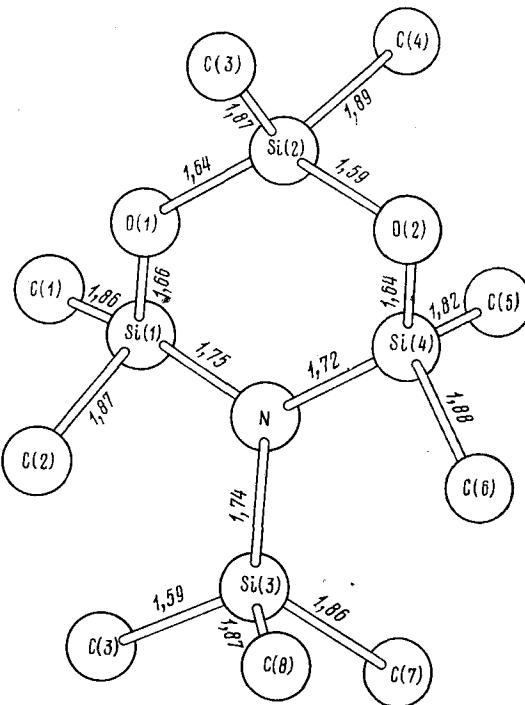
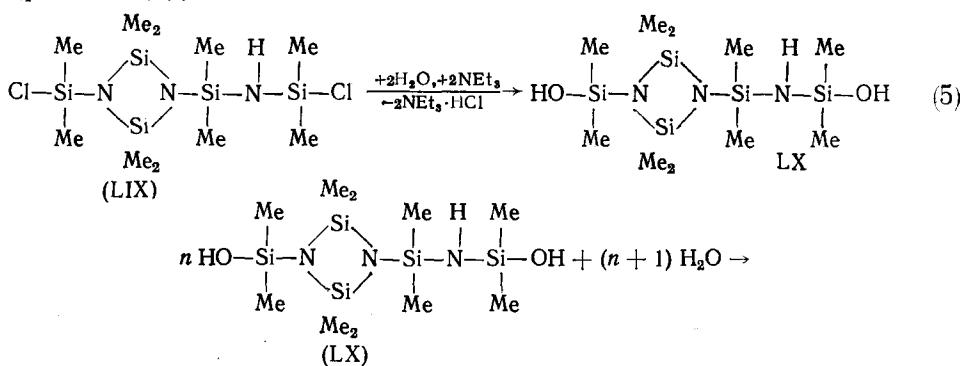
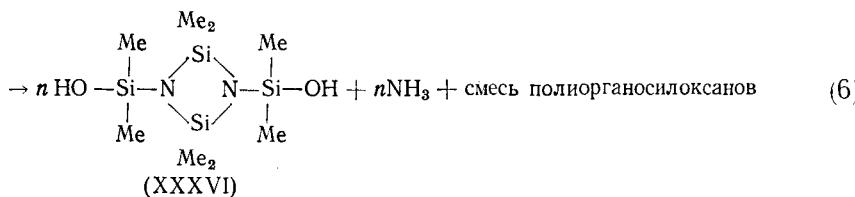


Рис. 7. Стереохимия молекулы 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидометилсилил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трисилациклогексана [81]

предложенную в работе [80], и подтвердить структуру 6-членного цикла 2,2,4,4,6,6-гексаметил-5-оксидиметилсилил-1,3-диокса-5-аза-2,4,6-трициклического гексана. Это соединение (рис. 7) кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки  $a=6,866(2)$ ,  $b=19,161(6)$ ,  $c=13,423(5)$  Å;  $\beta=105,25(10)^\circ$ , пространственная группа  $P2_1/C$ ,  $Z=4$ .

При гидролизе 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилазан (LIX) на направление реакции влияет соотношение между количеством циклодисилазана и гидролизующего агента [82]; в зависимости от условий гидролиза образуется или 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-оксидисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилоксисилазан (LX) (реакция (5)), или продукты его дальнейшего превращения и смесь полиорганосилоксанов [82] (реакция (6)).

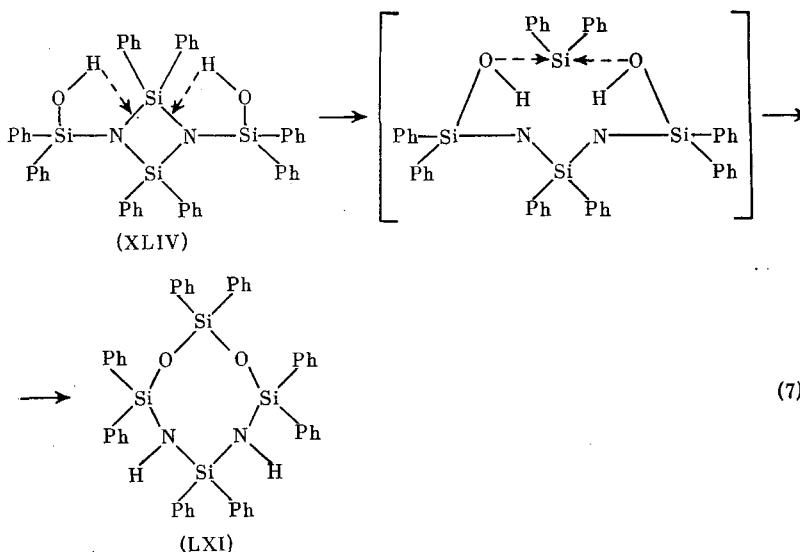




В отличие от метилциклических гидролиз 1,3-бис(дифенилсилил)замещенных тетрафенилциклических гидролиза независимо от условий протекает с сохранением циклического кольца [39].

Исследование влияния функциональных групп (Cl, H, OH, NH<sub>2</sub>, OEt), связанных с экзоциклическим атомом Si в фенилциклических (VI) (см. табл. 5) и (XLII) — (XLVI) (табл. 7), на их гидролитическую стабильность показало, что гидролиз по функциональным группам Cl и NH<sub>2</sub> протекает во времени, а конечный продукт представляет собой трудноразделимую смесь исходного соединения и продукта гидролиза. Фенилциклические с заместителями OEt или H в тех же условиях гидролитически стабильны [39].

При разделении продуктов гидролиза фенилциклических гидролизов выделено ~2—3% соединения 2,2,4,4,6,6,8,8-октафенил-1,3-диокса-5,7-диаза-2,4,6,8-тетрасиликлооктана (LXI). Таким образом, гидролиз фенилциклических гидролизов по связи Si—X (X=Cl или NH<sub>2</sub>), независимо от условий его проведения, сопровождается в незначительной степени гидролитическим расщеплением по связи Si—N (реакция (7)), приводящим к расширению четырехчленного циклического кольца [83]:



Следует отметить, что разделение соединений (XLIV) и (LXI) представляет значительные трудности и достигается только многократной перекристаллизацией из бензола. Присутствие (LXI) приводит к понижению температуры плавления соединения (XLIV) от 157—158 до 141—150° [83].

Строение полученного соединения (LXI) установлено рентгеноструктурным анализом. Кристаллы (LXI) — триклинные, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Параметры решетки:  $a = 14,912$ ;  $b = 13,258$ ;  $c = 14,218$  Å;

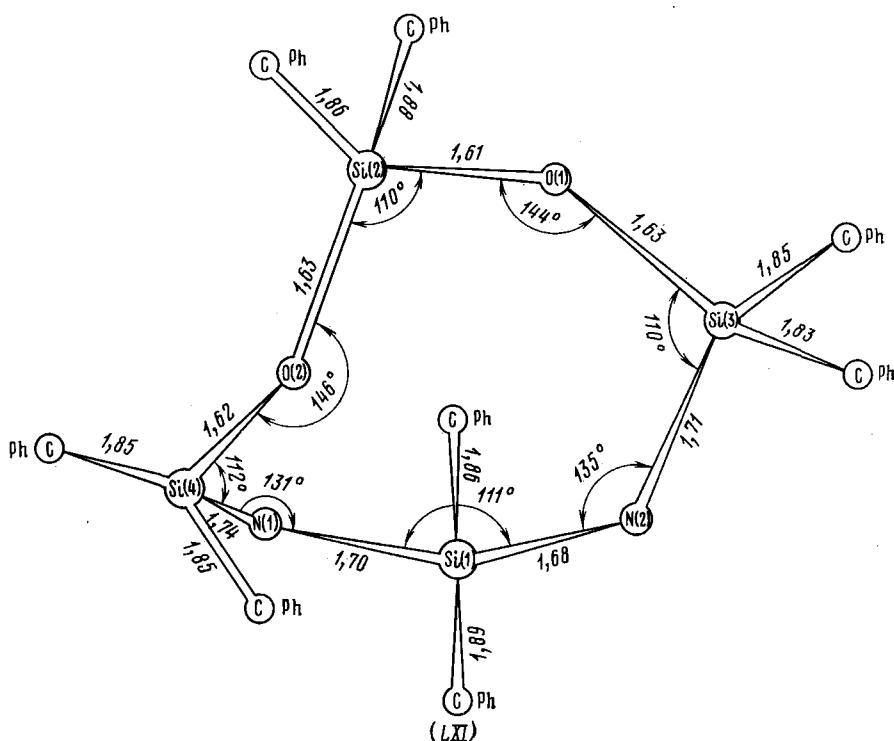
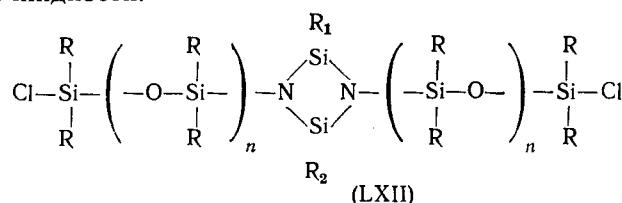


Рис. 8. Стереохимия молекулы, углы и длины связей 2,2,4,4,6,6,8,8-октафенил-1,3-диокс-5,7-диаза-2,4,6,8-тетрасилациклооктана (LXI) [72]

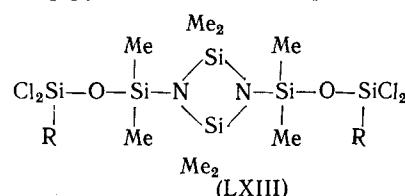
$\alpha = 124,61$ ;  $\beta = 104,64$ ;  $\gamma = 91,24^\circ$ . Структура расшифрована по 2827 отражениям и уточнена до  $R$ -фактора 11,6% (рис. 8) [83].

Гидролизом циклодисилазановых олигомеров (LXII) получены соответствующие  $\alpha\omega$ -диоксипроизводные [80, 84, 85], представляющие собой маслянистые жидкости.



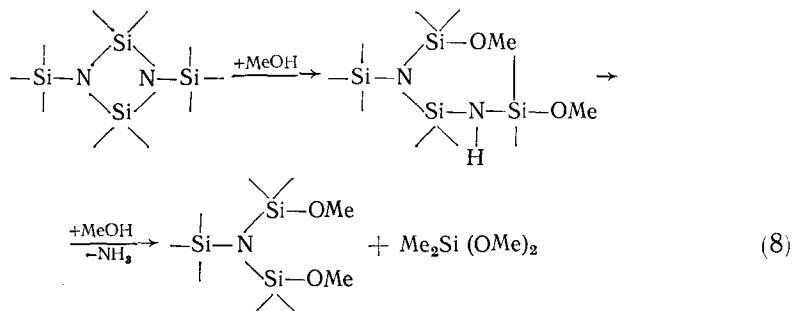
$\text{R} = \text{Me, Et, CH}_2 = \text{CH, Ph}; n = 1 - 3$

Взаимодействием оксипроизводных метилциклодисилазанов с метил- или фенилтрихлорсиланом в присутствии акцептора хлористого водорода получены тетрахлорфункциональные производные (LXIII) [86]:



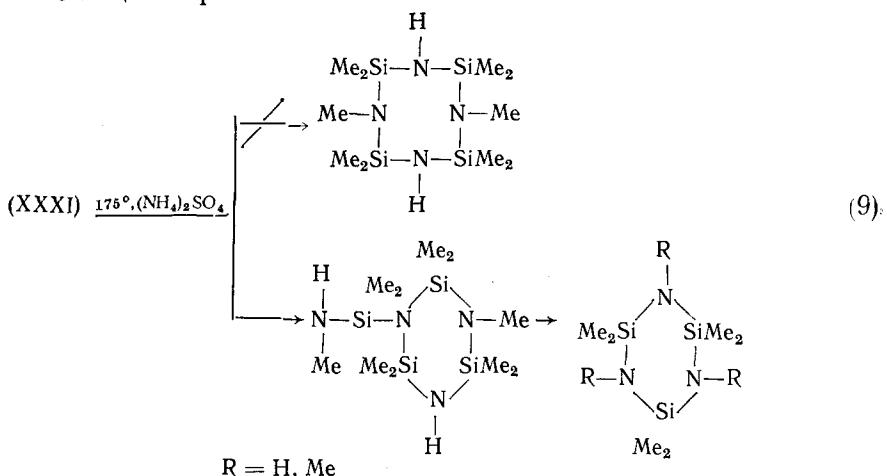
Взаимодействием органических циклодисилазанов со спиртами, фенолами и ледяной уксусной кислотой получены соответствующие производные (XXXVII) — (XL) (см. табл. 6) [27, 62, 63].

При алкоголизе органических циклодисилазанов (реакция (8)) действием большого (16-кратного) избытка спирта, например метанола, расщепляется циклическая связь Si—N, причем образуются симметричные и несимметричные силиламины [26]:



*N,N'-бис*(диорганогалогенированные) циклодисилазаны, а также их соответствующие аллокси- и фенокси производные (XXXVII) — (XL) (табл. 6) при нагревании до температуры кипения в присутствии катализитических количеств сульфата аммония не изменяются. Нагревание 1,3-*бис*(диметиламиносилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (XXIX) с сульфатом аммония (24 часа, 200°) приводит к смеси продуктов, из которых выделен только гексаметилциклотрасилазан (15%), хотя соединение (XXIX) при кипячении (236°) без катализатора не претерпевает каких-либо изменений [63].

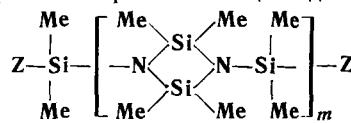
В работе [63] утверждается, что при нагревании 1,3-*бис*(диметил(метиламино)силил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (XXXI) (реакция (9)) до 175° с сульфатом аммония расширяется цикл и образуется 1,2,2,4,4,5,6,6,8,8-декаметилциклотетрасилазан (38%). Однако другие авторы [87] показали, что в результате этой реакции получается смесь N-метилциклотрасилазанов:



Андранианов и сотр. [88] показали, что при нагревании (1,5 ч, 60°) в присутствии силанолята тетраметиламмония (0,05%) из соединения (XXIX) по реакции (10) образуется октаметилциклотетрасилазан (36%). Перегруппировка с расширением цикла наблюдается в тех же

ТАБЛИЦА 8

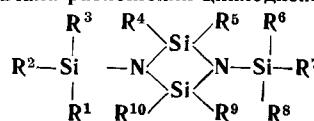
## Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]



m	Z			
	Me	Ph	MePh <sub>2</sub> SiO	Ph <sub>3</sub> SiO
1	503	>369	427	418
2	>340	422	419	419
3	462	426	—	418
5	459	—	—	—
7	395	—	—	—

ТАБЛИЦА 2

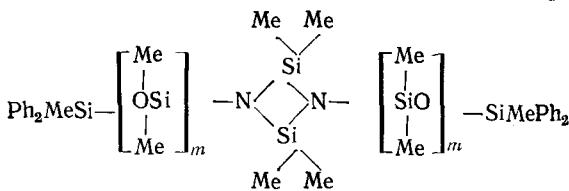
## Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]



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>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	t, °C
Me	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	421
Ph	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	416
Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	417
Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Me	414
Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Me	411
Ph	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	418
Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Me	439

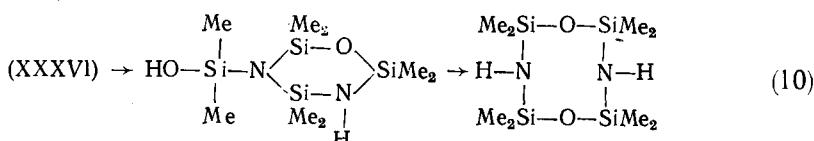
ТАБЛИЦА 10

## Температуры начала разложения циклодисилазанов [58]

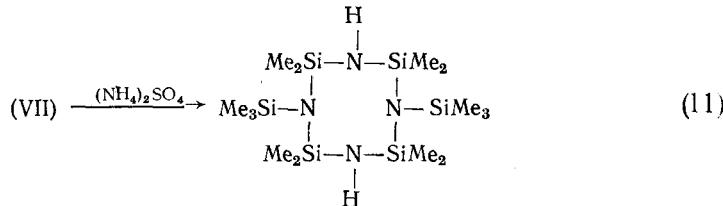


$m$	1	2	3	4
$t, ^\circ\text{C}$	427	417	413	411

условиях и в случае 1,3-бис(диметилоксисилил)-2,2,4,4-тетраметилциклогодисилазана (XXXVI) [88]:



1-Триметилсилил-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазан (VII) при нагревании не изменяется, но в присутствии сульфата аммония (1%) при 190° превращается по реакции (11) в димер с восьмичленным циклом [89]:



Характеристики производных  $\alpha, \omega$ -диорганосилилзамещенных олигомерных циклодисилазанов представлены в табл. 6 и 7.

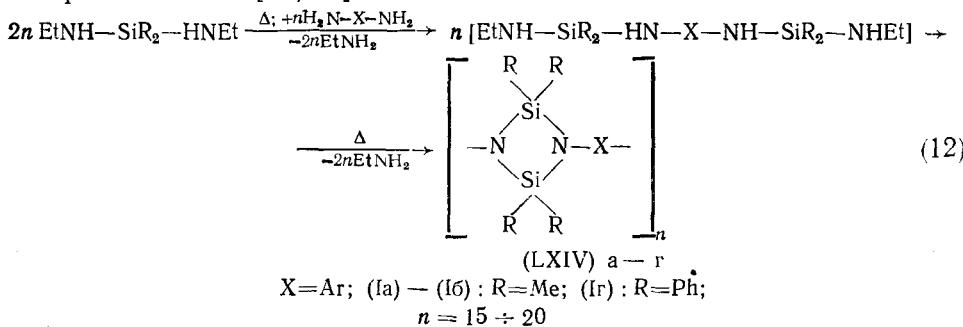
Данные по термической устойчивости некоторых органоциклоклодисилазанов [58] представлены в табл. 8—10.

#### IV. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ

Синтез полимеров (LXIV) (табл. 11) обычно осуществляется двумя способами — поликонденсацией ароматических диаминов с диаминосиланами и катализитическим силилированием алифатических или ароматических диаминов органосиланами  $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ , где  $n=1$  и 2.

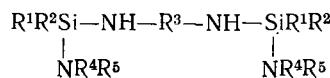
##### 1. Поликонденсация ароматических диаминов с диаминосиланами

Полимеры (LXIVa — г) образуются по реакции (12) при соотношении реагентов 2:1 [59, 90].



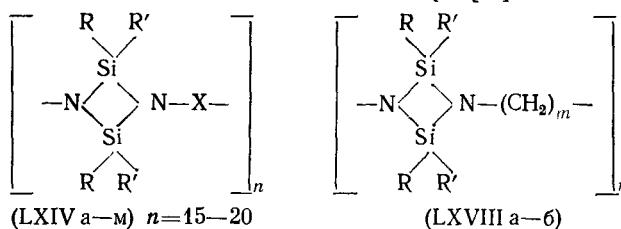
В качестве сильного компонента служат  $\text{N}, \text{N}'$ -алкилэтилзамещенные диаминосиланы, у которых аминный остаток легко стыцеляется. Из ароматических диаминов применялись 1,4-, 3,3'-, и 4,4'-функциональные соединения. Образование промежуточного продукта по реакции (12) происходит легко при 135—260° (в зависимости от  $R$ ); циклизация требует более высоких температур  $\sim 400^\circ$ . Реакцию можно проводить в расплаве или в высококипящем растворителе, однако оба метода не совсем удовлетворительны, так как выход не превышает 75%. Дальнейшему протеканию реакции препятствует сильное возрастание вязкости или нерастворимость образующихся продуктов при увеличении степени конденсации. Поэтому полученная степень конденсации для соединений (LXIVa — г) составляет всего 15—20.

Аналогичным образом, нагревая при высокой температуре соединение формулы:

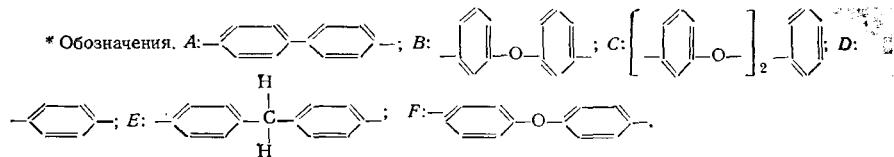


ТАВЛИЦА II

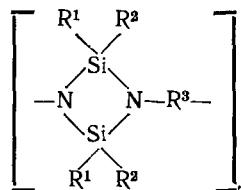
## Циклодисилазановые полимеры [59]



Соединение	R	R'	X*	Т. размягчения, °C	Структурная единица
(LXIVa)	Me	Me	A	133	$C_{16}H_{20}N_2Si_2$
(LXIVб)	Me	Me	B	—	$C_{16}H_{20}N_2OSi_2$
(LXIVв)	Me	Me	C	—	$C_{22}H_{24}N_2O_2Si_2$
(LXIVг)	Ph	Ph	A	>315	$C_{36}H_{28}N_2Si_2$
(LXIVд)	Ph	Ph	D	>328	$C_{30}H_{24}N_2Si_2$
(LXIVе)	Ph	Ph	E	212	$C_{37}H_{30}N_2Si_2$
(LXIVж)	Ph	Ph	F	68	$C_{36}H_{28}N_2OSi_2$
(LXIVз)	H	Ph	D	>315	$C_{18}H_{16}N_2Si_2$
(LXIVи)	H	Ph	A	>315	$C_{24}H_{20}N_2Si_2$
(LXIVк)	H	Ph	E	>345	$C_{25}H_{22}N_2Si_2$
(LXIVл)	Me	Ph	A	117	$C_{26}H_{24}N_2Si_2$
(LXIVм)	Me	Ph	E	83	$C_{27}H_{26}N_2Si_2$
(LXVIIIа)	Ph	Ph	$-(CH_2)_4-$	61	$C_{28}H_{28}N_2Si_2$
(LXVIIIб)	Ph	Ph	$-(CH_2)_6-$	24	$C_{30}H_{32}N_2Si_2$

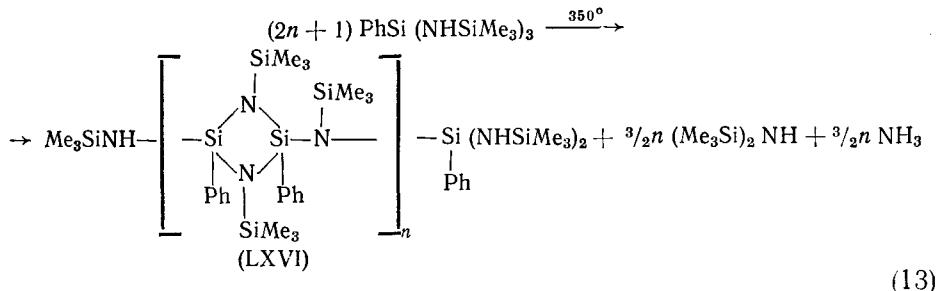


которое в свою очередь образуется при нагревании соединения  $R^4HN-SiR^1R^2-NHR^4$  с диамином  $H_2NR^3NH_2$ , получают циклодисилазановые полимеры (LXV), где  $R^1, R^2=F, H$ , алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, арил [или  $R^1, R^2=-(CH_2)_m-$ ],  $R^3$  — арилен или двухвалентный остаток полиариленоксида, полиариленсульфида, полиариленсульфона [90—95]:



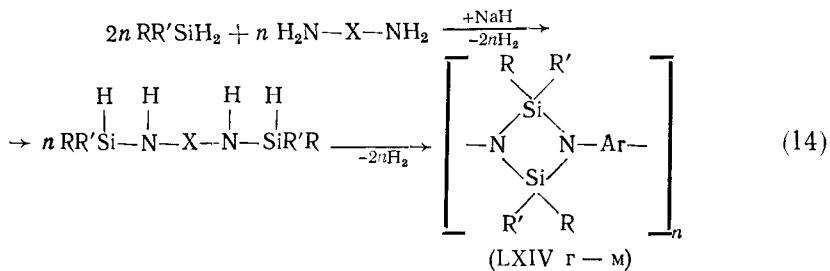
Получены твердые, не слишком хрупкие полимеры слегка желтого цвета. Они нерастворимы в различных органических растворителях и в воде даже после продолжительного кипячения. Такие полимеры не плавятся при температурах до 600°.

Термическая конденсация *tris*( trimетилсилиламино) фенилсилана (реакция (13)) приводит к образованию олигомеров (LXVI) [25].



## 2. Поликонденсация ароматических и алифатических диаминов с ди- иmonoоргансиланами

Полимеры (LXIVг—м) с более высокой степенью полимеризации можно получить катализитическим силирированием первичных ароматических диаминов ди- иmonoоргансиланами [59].



(LXIV г — ж) : R=R'=Ph; (LXIV з — к) : R=H, R'=Ph; (LXIV л, м) : R=Me, R'=Ph

Реакции (14), катализируемые щелочными металлами или их гидридами, при  $50-150^\circ$  протекают очень быстро. В качестве растворителей могут применяться как полярные (эфир), так и неполярные (бензол, ксиол и др.) растворители. Побочным продуктом реакции является только водород; выходы составляют  $\sim 100\%$ . Свойства полученных полимеров (LXIVг — м) представлены в табл. 11.  $\alpha,\omega$ -Полиметилендиамины конденсируются с дигидрооргансиланами в присутствии катализаторов (Na, K, NaH) с образованием полимеров (LXVIII) [96]. Автор работы [59] осуществил реакцию дифенилсилана с этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном, 1,6-диаминогексаном при  $30-85^\circ$  с количественными превращениями исходных реагентов. При этом, если жесткость бензольного остатка ароматических 1,4-, 3,3'- и 4,4'-диаминов четко определяет структуру образующихся по реакции (14) полимеров (LXIV), то вследствие гибкости метиленовой цепочки алифатических диаминов в этом случае возможно образование двух изомерных полимеров:

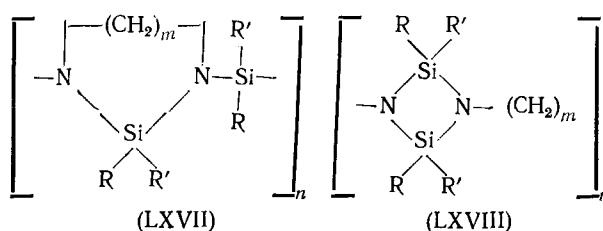
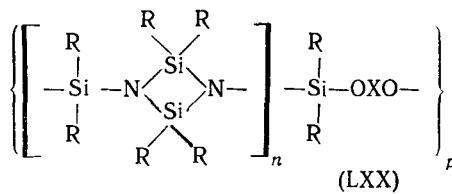
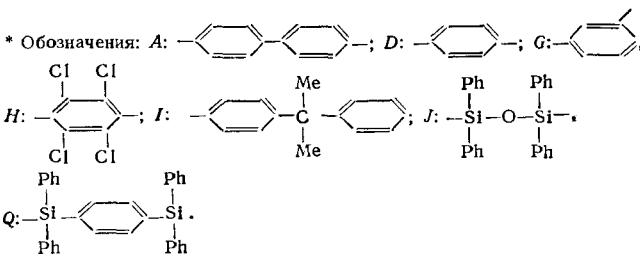


ТАБЛИЦА 12

## Циклодисилазановые полимеры [59]



Соединение	<i>n</i>	R	X*	Т. размягчения, °C	Структурная единица
(LXXa)	1	Me	A	330	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXб)	2	Me	A	99	$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_7$
(LXXв)	3	Me	A	127	$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXг)	4	Me	A	119	$\text{C}_{38}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_2\text{Si}_{13}$
(LXXд)	1	Me	D	90	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXе)	1	Me	G	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXж)	1	Me	H	238	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXз)	1	Me	I	145	$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXи)	1	Me	J	—	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_6$
(LXXк)	1	Ph	A	324	$\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
(LXXл)	1	Ph	Q	101	$\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_6$



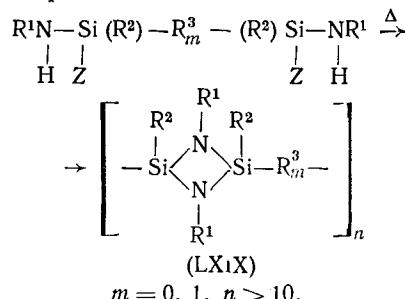
полиметиленовая цепочка или является составной частью цикла (LXVII), или же связывает дисилазановые циклы (см. (LXVIII) табл. 11).

Полимеры (LXIVa — м) при получении выпадают из раствора в виде светлого порошка, который в большинстве случаев имеет желтоватый оттенок из-за осмоляния амина. Если проводить поликонденсацию в расплаве, то полимеры получают в виде монолитов с очень высокой вязкостью. Полимеры (LXVIII) пластичны и прозрачны. Растворимость полимеров (LXIV) в органических растворителях очень мала за исключением (LXIVл) и (LXIVм); полимеры (LXVIII) хорошо растворяются как в ароматических, так и в алифатических растворителях. Температуры размягчения для некоторых полимеров (табл. 11) лежат выше точек разложения, что объясняется уменьшенной подвижностью и жесткостью молекулярных цепей [59].

Термическая стабильность полимеров (LXIV) и (LXVIII) изучена весьма подробно [59]. Полимеры (LXIVг — ж) разлагаются при 360—380° в атмосфере азота. Ароматический остаток, связанный с атомом N цикла, оказывает лишь небольшое влияние на стабильность полимеров. Температура разложения мало меняется также при варьировании заместителей у атома Si (полимеры (LXIVa, г, и, л)). Если температура начала термического разложения у всех исследованных полимеров не зависит от природы органического обрамления у атома Si, то степень потери массы сильно зависит от природы органических групп. Так, соединения (LXIVе, и, к) теряют при 600° до 30—35% первоначальной мас-

сы и дальше не разлагаются. Термическая стабильность (LXVIII) не высока и сильно зависит от длины метиленовой цепочки.

Термостойкие циклодисилазановые полимеры (LXIX) могут быть получены нагреванием тетразамещенного аминодисилана:



Здесь  $Z$  — остаток первичного амина;  $R^1$  — алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, циклоалкенил, аралкил, аралкенил, алкарил, алкенил-арил, алкиниларил или арил;  $R^2$  — то же или  $OR^1$ ;  $R^3$  — алкилен, алкенилен, алкинилен, аралкинилен, биарилен и т. д. [97—101].

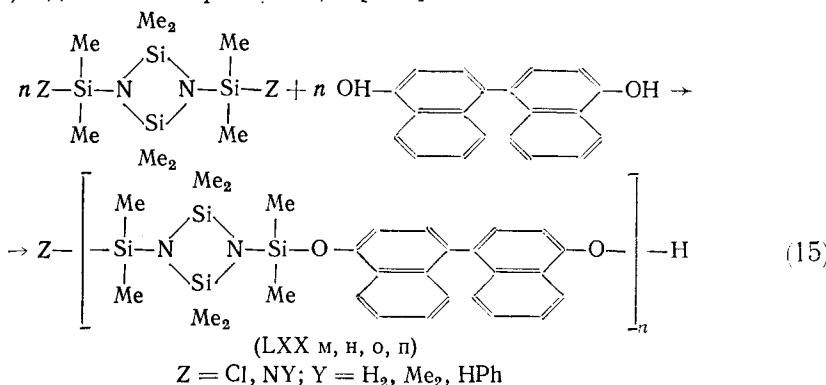
Такие полимеры представляют собой смолы бледно-желтого цвета, которые плавятся при  $\sim 350^\circ$ ; они нерастворимы в обычных органических растворителях и в воде.

Полимеры (LXX) ( $p > 10$ ) (табл. 12) получают поликонденсацией функциональных циклодисилазанов с бисфенолами или дифункциональными силанолами.

В качестве функциональных циклодисилазанов применяли  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис(амино- или хлор)силицированные циклодисилазаны. Поликонденсацию обычно проводят в кипящем ксиололе, выход 95—100% (рассчитано по количеству выделившегося амина) [59, 63, 76, 80, 84—86, 96—111].

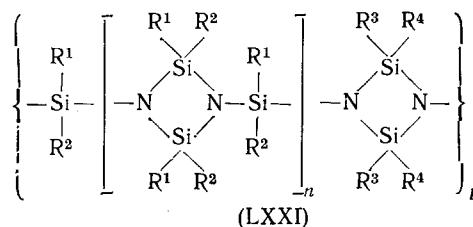
Полимеры (LXXa — г) — эластичные продукты белого или желтого цвета; температура размягчения ниже для полимеров с четным числом циклодисилазановых звеньев в цепи, чем с нечетным. Пластичность, а также растворимость в ароматических растворителях увеличивается с ростом  $n$ . При переходе от 1,4- и 1,3-оксибензола к 2,2-бис(4-оксифенил)пропану полимеры (LXXe — з) становятся более эластичными. В случае перфенилированных циклодисилазанов полимеры (LXXk — л) представляют собой белые хрупкие соединения с крайне малой растворимостью в обычных органических растворителях. Полимеры (LXXa, д, е) проявляют способность к набуханию в гексане и бензole.

Интересная группа полимеров (LXXm, n, o, p) получена при низкотемпературной (до 150°) и высокотемпературной (150—200°) конденсации циклодисилазановых мономеров, содержащих функциональные группы с 4,4'-диоксибифенилом-1,1' [112]:

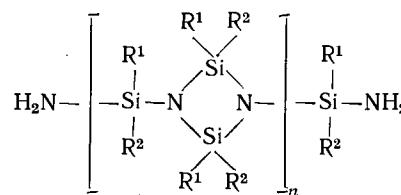


Полученные полимеры (LXXm, n, o, p) имеют молекулярную массу порядка нескольких тысяч, термостабильны до  $\sim 500^\circ$ , хорошо растворяются в бензоле или метилэтилкетоне и не разрушаются при действии метанола, что указывает на повышение устойчивости циклодисилазанового кольца в макромолекулярной цепи такого типа [112].

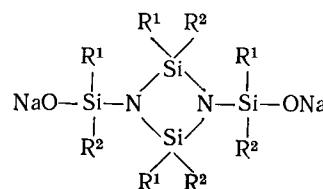
Полимеры, содержащие перметилированный циклодисилазан, как правило, устойчивы при нагревании до  $430$ — $440^\circ$  в среде азота. При этой температуре начинается медленное разложение полимеров: быстрое разложение происходит при  $510$ — $560^\circ$ . На стабильность таких полимеров не влияет ни природа групп  $-\text{OHO}$ , связывающих силазановые циклы, ни повышение доли силазановых циклов в полимерах путем встройки олигомерных циклодисилазанов. В случае перфенилированных полимеров (LXXk—l) разрушение начинается только при  $500^\circ$ , что является абсолютным максимумом для полимеров с  $\text{Si}-\text{N}$ -связью.



Полимеры (LXXI) получают взаимодействием  $\alpha,\omega$ -бис(амино)силированных циклодисилазанов



с гидридосilanами  $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiH}_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{F}$ , углеводородный радикал, или  $\text{R}^1\text{R}^2, \text{R}^3\text{R}^4$  — полиметиленовая группа;  $n=1$ — $10$ ) (молярное соотношение 2:1) в присутствии катализаторов — щелочных, щелочноземельных металлов или их гидридов [105, 113—118], либо конденсацией динатриевых или дилитиевых солей 1,3-бис(диорганосилил)замещенных циклодисилазанов

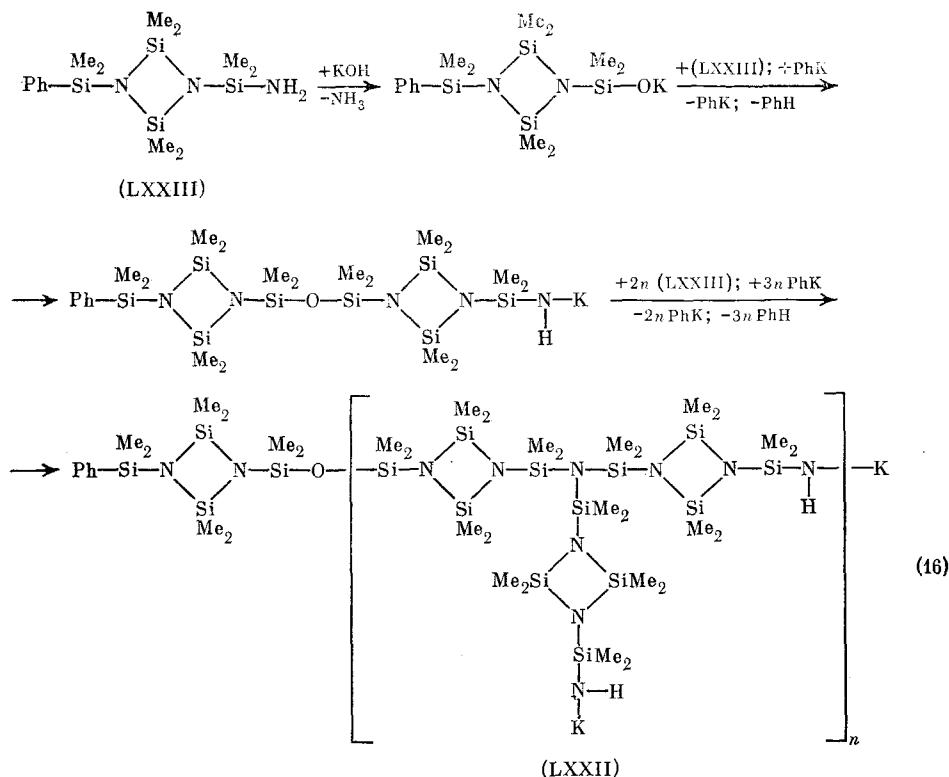


с диорганодихлоросilanами  $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiCl}_2$  (с  $\alpha,\omega$ -дихлордиорганосилоксанами) при  $30$ — $50^\circ$  [84, 85, 104, 109, 119, 120].

Полимеры (LXXI) представляют собой хрупкие смолы светлого цвета с температурой размягчения  $80$ — $100^\circ$ . Все полученные полимеры (LXXI) термостабильны до  $450^\circ$ .

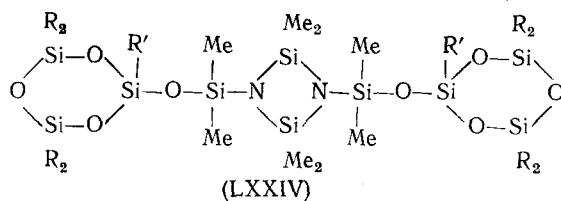
Циклодисилазановый полимер (LXXII) разветвленного строения получен при конденсации монофункционального циклодисилазанового мономера (LXXIII) в присутствии катализатора (КОН) и без растворителя при  $150$ — $450^\circ$  на воздухе или в атмосфере азота, при атмосферном

давлении или в вакууме [112]:



Катализаторами этой реакции являются первоначально вводимый в реакцию гидрат окиси калия и (как полагают авторы [112]) образующиеся во время реакции фенилкалий и силанолят калия, причем каждый катализатор выполняет свою роль на разных стадиях реакции (16). Полимер такого типа обладает хорошей растворимостью и достаточно высокой термостойкостью (до  $\sim 500^\circ$ ).

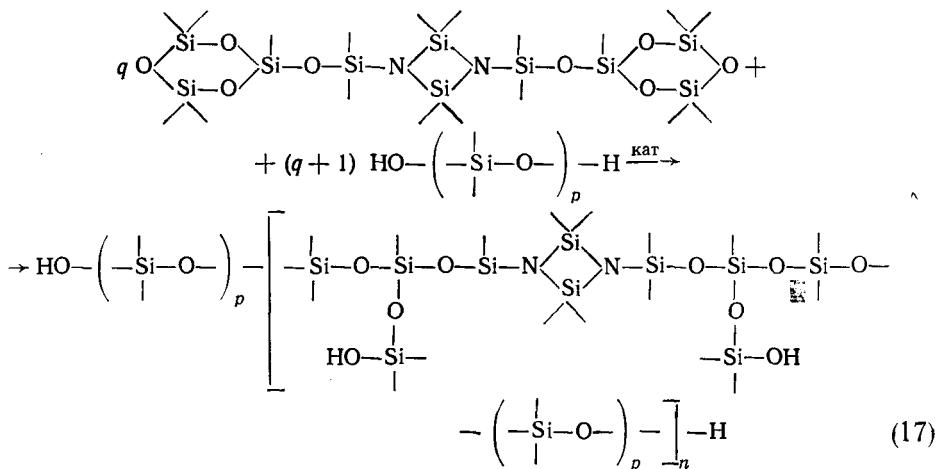
Анионной сополимеризацией циклодисилазанов (LXXIV) [86]



R=R'=Me; R=Me, R'=Ph; R=Ph, R'=Me

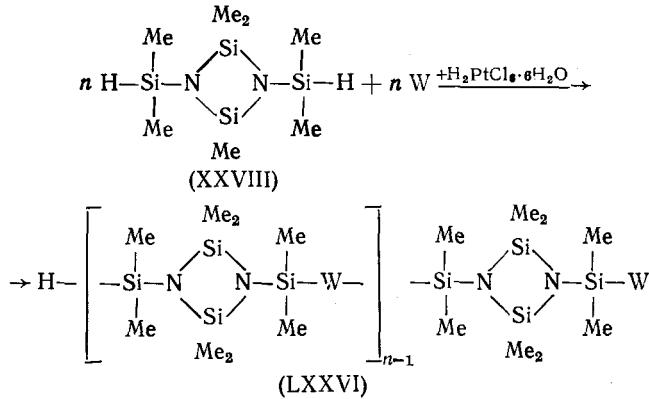
и  $\alpha, \omega$ -диоксиполидиметилсилоксанов также получены циклодисилазановые полимеры разветвленного строения (LXXV) [121, 122]. Реакция проводится в присутствии катализитического количества диаммонийной или дикалиевой соли полидиметилсилоксандиола при 60—80° или при 140° соответственно. Сополимеризация основана на том, что протон гидроксильной группы обменивается на катион катализатора, в результате чего активные центры переносятся с катализатора на кремнийорганический диол, который приобретает способность взаимодействовать с циклодисилазаном (LXXIV), раскрывая в нем силоксановые циклы и

образуя полимер [121]:

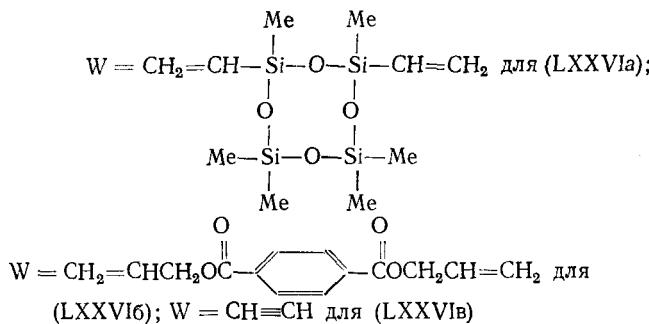


В начальной стадии реакции (17) образуется растворимый полимер, который затем переходит в структурированное состояние (трехмерная сетка) с высоким содержанием нерастворимого продукта. Термоокислительная деструкция полимеров (LXXV) показала, что основной процесс разложения таких полимеров идет в интервале 400–450° [121].

Интересная группа полимеров (LXXVI) получена реакцией полипри соединения 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана к непредельным кремнийорганическим и органическим соединениям в присутствии платинохлористоводородной кислоты и соединений родия [123]:



Полимер (LXXVIa) с характеристической вязкостью  $\eta = 0,28$  образуется в течение 3,5 ч при введении в эквимолярную смесь  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, в виде 0,1 M раствора в тетрагидрофуране) и нагревании реакционной смеси до 170°. Реакция с диаллилизофталатом с образованием полимерного продукта (LXXVIb) проходит в тех же условиях за 20–25 мин до степени конверсии 98% при введении в эквимолярную смесь  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\eta = 0,41$  дл/г, или за 15–20 с до конверсии 100% в присутствии ацетилацетонатдикарбонила родия и карбонила родия при концентрации последних от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, но при этом  $\eta \leq 0,2$  дл/г. 1,3-бис(Диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (XXVIII) реагирует с ацетиленом при нормальном давлении, в атмосфере ацетилене при 170° и концентрации  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , равной

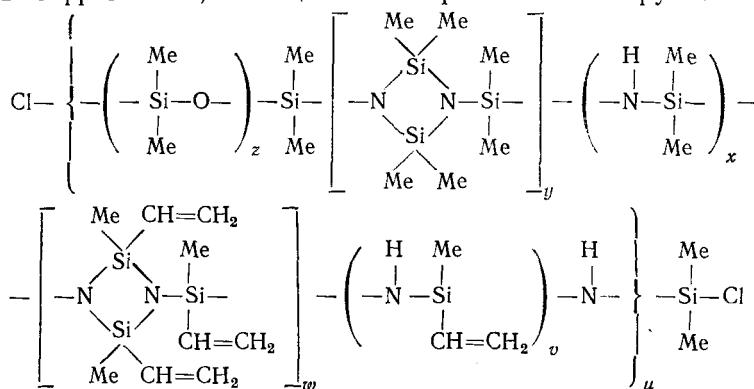


$5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В результате через 6 ч образуется вязкий продукт (LXXVIb) (после переосаждения из толуола его выход равен 90%), застывающий при охлаждении и имеющий температуру стеклования 153°.

На основании результатов, полученных авторами работы [123], можно утверждать, что 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоклодисилазан обладает высокой реакционной способностью, но, по-видимому, одним из важнейших условий протекания реакции полиприсоединения является стадия образования промежуточного комплекса в присутствии катализаторов. Это подтверждается исследованием зависимости продолжительности индукционного периода от температуры реакции и концентрации катализатора [123]. При этом на скорость реакции изменение условий проведения процесса и концентрации катализатора существенного влияния не оказывает.

Термоокислительная деструкция синтезированных полимеров (LXXVIa — в) изучалась на дериватографе ДО-102 на воздухе в интервале от 20 до 800° при скорости нагревания 5 град/мин. Из сравнения результатов ТГА для полимеров (LXXVIa — в) видно, что устойчивость к деструкции карбооргансилазановых полимеров (LXXVIb, в) ниже, чем полимера (LXXVIa) с чередующимися циклодисилазановыми и циклосилоксановыми фрагментами. Так, у полимеров (LXXVIb, в) потери массы ~10% наблюдаются при 350°, в то время как у полимера (LXXVIa) потери достигают такой же величины при 480°. Результаты ДТА также указывают на увеличение устойчивости полимеров к термоокислительной деструкции при введении в полимерную цепь циклодисилазановых фрагментов. Так, максимум скорости распада для полимера (LXXVIa) приходится на 570°.

Реакцией термической конденсации органоциклотрисилазанов с  $\alpha,\omega$ -дихлордиограносилоксанами получены органосилоксановые полимеры (LXXVII) [124, 125], содержащие циклодисилазановые и линейные силикозы, с концевыми хлорсилильными группами.

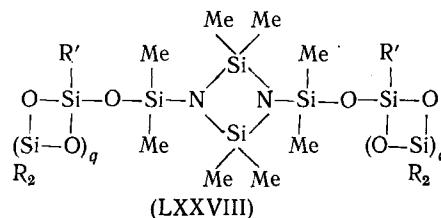


$$z = 1 - 4; y = 1,8 - 2,5; x = 0,5 - 2,6; w = v = 0 - 0,2; u = 0 - 2$$

Авторы [124, 125] показали, что глубина протекания реакции возрастает с повышением температуры и увеличением электроноакцепторных свойств заместителей у атомов Si в органоцикlosилазане, а также что реакционная способность  $\alpha,\omega$ -дихлордиоргансилоксанов практически не зависит от длины цепи. Однако при исследовании этой реакции достичь полного превращения вторичных атомов азота циклотрисилазана в третичные атомы азота циклодисилазана не удалось, вследствие чего конечные продукты реакции содержат в своем составе линейные силазановые фрагменты  $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$ . Контроль за ходом реакции во всех случаях осуществлялся по изменению содержания NH-групп в реакционной смеси. Полимеры, полученные при термической конденсации 1,3,5-триметил-1,3,5-тривинилциклотрисилазана с  $\alpha,\omega$ -дихлордиоргансилоксанами, в дальнейшем структурировались, что, возможно, объясняется частичной полимеризацией винильных групп и образованием разветвленной структуры.

Синтезированные соединения (LXXVIIa — з) для удаления низкомолекулярных продуктов вакуумировали при 200° и 5 мм рт. ст., после чего проводили анализ на содержание активного водорода. Идентификация полимеров (LXXVIIa — з) осуществлялась с помощью данных ПМР- и ИК-спектров.

В работе [126] получены полимеры в результате реакции анионной полимеризации трициклических соединений (LXXVIII), молекула которых состоит из двух силоксановых и одного дисилазанового циклов:



$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ,  $q = 2,3$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $q = 2$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $q = 2$

Реакция протекает в присутствии диаммонийной или дикалиевой соли полидиметилсилоксандиолов при различных температурах в растворе, в блоке или в твердой фазе. При этом соотношение растворимой и нерастворимой частей продукта зависит от молекулярной структуры исходного соединения (LXXVIII) и от его концентрации.

Аналогичной реакцией 1,3-бис(диметилгидроксисилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (XXXVI) с гексаметилциклотри- или с октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии силоксандиолята тетраметиламмония и при различном соотношении исходных реагентов получены полимеры с разветвленной структурой макромолекул [127, 128]. В обоих случаях имеют место внутримолекулярные перегруппировки с расширением как дисилазанового, так и силоксановых циклов. Это доказывается данными ПМР-спектров, в которых появляется новый пик метильных протонов в более сильном поле, чем пик метильных протонов циклодисилазанового фрагмента; этот новый пик относится к метильным протонам в трисилиламиногруппе расширенного цикла или разветвленной молекулы [126]. В ИК-спектрах таких полимеров найдены полосы поглощения в области 930—950  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{Si}-\text{N}$  и отсутствующие в спектре органоциклодисилазановых соединений, а также полосы в области 1165, 1180, 3385, 3420  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания группы NH и валентные колебания связи  $=\text{N}-\text{H}$  в группе  $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$  [128].

Влияние циклодисилазановых фрагментов на гидродинамические, конформационные и термомеханические характеристики полиорганосилазосилоксанов исследовано на продуктах совместной полимеризации 1,3-бис(диметилгидроксисилил)-2,2,4,4-тетраметилциклоксидилазана и гексаметилциклотрисилоксана или октаметилциклотрасилоксана, введенных в реакционную систему в мольных соотношениях 1 : 25, 1 : 50, 1 : 75 и 1 : 100 [127, 128]. Авторы ожидали, что введение в цепь полидиметилсилоксана циклодисилазановых фрагментов должно повлиять на гибкость макромолекулярной цепи и, в конечном счете, на механические свойства полиорганосилазосилоксанов.

Для установления гидродинамических, конформационных и молекулярных параметров все полимеры были расфракционированы из системы бензол — диоксан. Молекулярные массы измерялись в  $\text{CCl}_4$  на фотогониодифузометре «Sofica» (инкремент показателя преломления  $dn/dc = 0,05$ ;  $25^\circ$ ; длина волны  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ). Характеристические вязкости измерялись в толуоле при  $25^\circ$  и метилэтилкетоне при  $20^\circ$ . Уравнения Марка — Куна — Хаувинка для первых двух полиорганосилазосилоксанов (мольное соотношение 1 : 25 и 1 : 50) ( $[\eta] = 2,04 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,86}$  и  $[\eta] = 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,92}$ ) близки к аналогичному уравнению для полидиметилсилоксана ( $[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,92}$ ) в толуоле при  $25^\circ$ , а при  $20^\circ$  в метилэтилкетоне это уравнение имеет вид  $[\eta] = 9,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,49}$  для второго полиорганосилазосилоксана (1 : 50) и  $[\eta] = 8,90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,50}$  для полидиметилсилоксана.

Расчет невозмущенных размеров молекулы по уравнению Фиксмана — Штокмайера (которое позволяет исключить эффект дальнодействия) дал значение  $K_0$  для второго полиорганосилазосилоксана (1 : 50), совпадающее с  $K_0$  для полидиметилсилоксана [127]. Полученные конформационные параметры указывают на практически полное совпадение параметров гибкости полиорганосилазосилоксанов и полидиметилсилоксана. Авторы [127] для расчета конформационных параметров приняли следующие значения: длины связей Si—N 1,73, Si—O 1,65  $\text{\AA}$ , углы в дисилазановом цикле  $90^\circ$ . Следовательно, гибкость изученных полиорганосилазосилоксанов близка к гибкости полидиметилсилоксана, а выбранные соотношения циклодисилазановых и диметилсилоксановых фрагментов существенно не сказываются на свойствах полученных полимеров. Оценка гидродинамических и конформационных параметров полидиметилсилазасилоксанов по данным поведения их в разбавленном растворе показала, что их макромолекулы имеют преимущественно линейную структуру [128]. При соотношении 1 : 25 и 1 : 50 наблюдалось мономодальное распространение как на кривых распределения по молекулярным массам, полученных фракционированием, так и на кривых, полученных методом гель-хроматографии. Это свидетельствует о том, что образцы полимеров содержат один тип макромолекул. При соотношении 1 : 75 или 1 : 100 наблюдалось бимодальное распределение на кривой ММР, что уже обусловлено образованием двух типов макромолекул — линейной и разветвленной структуры.

## VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВ

Сравнительные испытания термостабильности ряда циклических и линейных силазанов и силиламинов показали, что только четырехчленные циклодисилазановые соединения устойчивы при температурах  $\sim 500^\circ$  [129]. Кроме того, органоциклоксидилазаны обладают хорошими разделительными свойствами и высокой растворимостью в органических растворителях. Физические свойства циклодисилазановых полимеров изменяются в зависимости от характера заместителей: некоторые поли-

меры обладают высокой упругостью, другие эластичны и каучукообразны, третьи прозрачны, четвертым присущи хорошие антиадгезионные свойства, облегчающие выемку литья из форм. Циклодисилазановые полимеры во многих областях промышленности могут найти такое же применение, как силоксаны, и, возможно, окажутся даже более эффективными [109, 130—134].

Подавляющее большинство работ, посвященных применению органоциклодисилазановых соединений, опубликовано в виде патентов. Значительная часть содержащейся в них информации весьма неопределенна, хотя и оптимистична: описан ряд ценных свойств, присущих этим соединениям.

Термостойкость и морозостойкость, высокие диэлектрические свойства, отсутствие прилипания и исключительная стойкость к воздействию атмосферных условий позволили использовать органоциклодисилазаны при производстве изоляционного материала для электрических кабелей, применяемых в таких важных областях промышленности, как самолетостроение, автомобильная, электротехническая и химическая промышленности.

Для материалов на основе органоциклодисилазанов характерно уникальное сочетание таких свойств, как гибкость при низкой температуре, термостойкость и стойкость к горячему моторному маслу. Благодаря этому не только улучшаются эксплуатационные характеристики, но и повышается надежность многих деталей, применяемых в моторах самолетов, автобусов и автомобилей (уплотнения, охлаждающие шланги, прокладки и т. п.).

Представляет интерес возможность использования органоциклодисилазанов в качестве покрытий для бумаги. Довольно большое количество такой бумаги необходимо при переработке и упаковке разнообразных липких материалов, таких как необработанный каучук или кондитерские изделия с большим содержанием сахара; но наиболее важной областью применения является изготовление изнанок ярлыков, декоративных покрытий и т. д.

Следует отметить еще некоторые возможности применения органоциклодисилазанов: 1) высокотемпературные жидкые теплоносители [64, 135—143]; 2) смазочные вещества и присадки к смазочным маслам [64, 137, 138]; 3) термостабильные пленкообразующие покрытия [99, 101, 105, 115, 116]; покрытия, улучшающие адгезию [117]; 5) пропитки для тканей для придания им термостабильности [99, 105]; 6) пропитки для придания термостабильности другим материалам [101, 113, 115, 116]; 7) составные части волокнообразующих материалов для придания им термостабильности [101, 113, 115, 116]; 8) реагенты для улучшения свойств бумаги и слюды [99, 113]; 9) вспомогательные материалы для кожевенной промышленности [113]; 10) смолы для литья [90]; 11) краски, устойчивые к действию тепла и атмосферных условий [99, 101, 105, 113, 115, 116]; 12) применение при производстве пластических масс [69, 91, 101, 113, 115, 116].

В некоторых работах встречаются упоминания о применении органоциклодисилазанов в качестве стабилизирующих, структурирующих и совулканизующих агентов. Помимо описанных выше возможностей применения органоциклодисилазанов в патентной литературе содержатся отдельные высказывания относительно широких перспектив их применения в других областях.

\* \* \*

За время подготовки статьи к печати был опубликован ряд работ по органоциклодисилазановым соединениям.

Авторы работы [144] определили, что 1,3-дифенил-2,2,4,4-тетрафенилциклодисилазан образует моноклинные кристаллы с параметрами решетки:  $a=10,471$  (2),  $b=15,487$  (3),  $c=19,996$  (6) Å;  $\beta=108,06^\circ$ ,  $V=3082,9$  (2,6) Å<sup>3</sup>,  $D_x=1,178$ ,  $Z=4$ , пространственная группа  $C2/c$ . Кристаллографическая двойная ось проходит через центр циклодисилазанового кольца. Четырехчленное циклодисилазановое кольцо не совсем плоское: двугранный угол, ось которого проходит между двумя эндоциклическими атомами Si, составляет  $1,2^\circ$ . N—Ph-Фрагменты практически копланарны с плоскостью циклодисилазанового кольца (двугранный угол между одной из половин циклодисилазанового кольца и фенильным радикалом составляет  $3,5^\circ$ ); это в свою очередь указывает на характерную особенность N-фенилированных циклодисилазановых производных, которая заключается в благоприятном частичном перекрытии  $\pi$ -электронной системы фенильного радикала с неподеленной парой  $p$ -электронов атома N.

Кристаллическая и молекулярная структура 1,3-бис(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана подробно рассмотрена в работе [145]. Основные структурные параметры молекулы хорошо согласуются с ранее предложенными.

ПМР-, ЯМР- и ИК-спектры мономерных органоциклодисилазанов, включающих различные радикалы (Me, Et, CH<sub>2</sub>=CH, изо-Pr, F, Cl), представлены в работах [146—150].

Были исследованы реакции гидридного присоединения 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана к пентаметилвинилциклотрисилоксану и гептаметилвинилциклотрасилоксану в присутствии платинохлористоводородной кислоты (0,1 M раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в тетрагидрофуране, 0,5·10<sup>-5</sup> г-ат. Pt на 1 л смеси) [151]; выделены продуктыmono- и диприсоединения.

Взаимодействием эквимолярных количеств гексаметилциклотрисилазана и диметилдихлорсилана получены, выделены и охарактеризованы  $\alpha,\omega$ -бис(диметилхлорсилил)замещенные циклодисилазановые олигомеры [152], содержащие от 2 до 5 циклодисилазановых фрагментов в цепи молекулы. Исследован гидролиз таких олигомеров [153] и гидролиз олигомеров, содержащих наряду с циклодисилазановым фрагментом и циклосилоксановое кольцо [154].

Реакцией термической конденсации тетракис(триметилсилиламино)силана [155], или 1,3-бис(диметилгидроксисилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана [156], или 1,3-бис(диметиламиносилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана [156], или  $\alpha,\omega$ -дихлордиоргансилоксанов с органоциклодисилазанами [157] получены олигомеры с различной длиной цепи молекулы. Интересная группа олигомеров получена в результате реакции анионной полимеризации олигооргансилазанов, включающих силоксановые циклы, в присутствии диаммонийной или дикалиевой солей полидиметилсилоксандиолов [158], а также путем взаимодействия олигоаминооргансилазанов с диметилсилоксановыми, дифенилсилоксановыми и бутадиеновыми олигомерами, содержащими концевые гидроксильные группы [159].

Подробно изучен аммонолиз и аминолиз хлорсодержащих органоциклодисилазанов, который приводит к мономерным и димерным продуктам реакции с функциональными аминогруппами [160, 161]. На состав и строение продуктов аммонолиза существенное влияние оказывает природа используемого растворителя и природа радикалов у атома Si.

Установлено, что взаимодействие метилциклодисилазанов с безводным хлористым водородом протекает с разрывом эндоциклических Si—N-связей и раскрытием циклодисилазанового кольца, в то время как взаимодействие фенилциклодисилазанов проходит только по функциональным группам с сохранением циклодисилазановой структуры [162].

При исследовании реакций алкоголиза и ацидолиза 1,3-бис(диорганикосилил)замещенных тетраорганикодисилазанов найдено, что на направление и скорость этих реакций существенное влияние оказывает электронная природа органических радикалов и функциональных групп у атомов Si, а также соотношение исходных реагентов [163, 164].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М. Синтез и применение полимеров циклодисилазановой структуры. М.: НИИТЭХИМ, 1977.
2. Fink W. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 803; Angew. Chem. Int. Ed., 1966, v. 5, p. 760.
3. Wannagat U. Pure Appl. Chem., 1966, v. 13, p. 263.
4. Wheatley P. J. J. Chem. Soc., 1962, p. 1721.
5. Yokoi M., Yamasaki K. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4139.
6. Yokoi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 30, p. 100; C. A., 1957, v. 51, 13485.
7. Sutton L. E. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special. Publ., 1958, № 11; Supplement, 1956—1959, J. Chem. Soc., Special. Publ., 1965, № 18.
8. Schmidbauer H. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2336.
9. Merrill E., Breed L. E. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 641.
10. Parkanyi L., Argay G. Y., Hencsei P., Nagy J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 299.
11. Smith G. S., Alexander L. E. Acta Cryst., 1963, v. 16, p. 1015.
12. Robiette A. G., Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. J. Mol. Struct., 1970, v. 5, p. 423.
13. Liquori A. M., Vaciago A. Gazz. Chim. Ital., 1956, v. 86, p. 769.
14. Chioccola G., Daly J. J. J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 1658.
15. Adamson G. W., Daly J. J. Ibid., 1970, p. 2724.
16. Шкловер В. Е., Адъяасурэн П., Стручков Ю. Т., Жданова Е. А., Свищунов В. С., Котрелев Г. В., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 377.
17. Гусев А. И., Гуркова С. Н., Алексеев Н. В., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремний-органических соединений». Иркутск, 1977, с. 54.
18. Гусев А. И., Гуркова С. Н., Алексеев Н. В. II Всесоюзн. совещ. по органической кристаллохимии и сессия секции кристаллохимии по проблеме «Современное состояние биоорганической кристаллохимии». Звенигород (Черноголовка), 1978, с. 81.
19. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 182.
20. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Там же, 1968, т. 9, с. 722.
21. Kannengiesser G., Damm F., Deluzarche A., Maillard A. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 894.
22. Fink W. Helv. Chim. Acta, 1969, B. 52, S. 2261.
23. Wolfsberger W., Schmidbauer H. J. Organometal. Chem., 1971, v. 28, p. 301.
24. Lienhard K., Rochow E. G. Z. anorg. allgem. Chem., 1964, B. 331, S. 316.
25. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Козакова В. В., Рогов И. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2600.
26. Breed L. W., Elliott R. L. J. Organometal. Chem., 1968, v. 11, p. 447.
27. Breed L. W., Budde W. L., Elliott R. L. Ibid., 1966, v. 6, p. 676.
28. Breed L. W., Elliott R. L., Wiley J. C. Ibid., 1971, v. 31, p. 179.
29. Geymayer P., Rochow E. G. Sci. Foundation Grant NSF-GP-2007, 1965, p. 44.
30. Bürger H., Mellies R., Wiegel K. J. Organometal. Chem., 1977, v. 142, p. 55.
31. Klingebiel U., Neemann J., Meller A. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 429, S. 63.
32. Schlingmann M., Wannagat U. Ibid., 1977, B. 429, S. 74.
33. Андрианов К. А., Делазари Н. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2748.
34. Bush R. P., Lloyd N. C., Pearce C. A. J. Chem. Soc. (A), 1970, p. 1587.
35. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 26.
36. Аносов В. П. Вестн. МГУ, 1978, сер. 2 химич., т. 19, с. 614.

37. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Моргунова М. М., Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я. Там же, 1978, т. 19, с. 668.

38. Аносов В. П., Пентин Ю. А., Христенко Л. В., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. И Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 24.

39. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Аносов В. П. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2089.

40. Lageot C., Maire J. C. J. Organometal. Chem., 1972, v. 37, p. 239.

41. Enterling D., Klingebiel U., Meller A. Z. Naturforsch., 1978, B, 33b, S. 527.

42. Roesky H., Diehl M., Banek M. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 1503.

43. Klingebiel U., Meller A. Z. Naturforsch., 1977, B, 32b, S. 537.

44. Kitazume T., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2040.

45. Klingebiel U., Hluchy H., Meller A. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 906.

46. Klingebiel U., Meller A. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B, 428, S. 27.

47. Klingebiel U. J. Organometal. Chem., 1978, v. 152, p. 33.

48. Wolfsberger W. Z. Naturforsch., 1977, B, 32b, S. 961.

49. Klingebiel U. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 2735.

50. Smith G. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 174.

51. Андрианов К. А., Копылов В. М., Чернышев А. И., Школьник М. И., Жинкин Д. Я., Ястребов В. В., Сырцова Ж. С. И Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 19.

52. Андрианов К. А., Чернышев А. И., Жинкин Д. Я., Ястребов В. В., Копылов В. М., Школьник М. И., Сырцова Ж. С. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2060.

53. Klein D. W., Connolly J. W. J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, p. 311.

54. Кириченко Э. А., Ермаков А. И., Самсонова И. Н. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2506.

55. Кириченко Э. А., Ермаков А. И. Там же, 1976, т. 50, с. 2381.

56. Пат. ФРГ 1291338 (1969); Auszüge Patentanmeld., 1969, B, 15, Nr. 13, S. 885.

57. Lienhard K., Rochoś E. G. Angew. Chem., 1963, B, 75, S. 638.

58. Fink W. Helv. Chim. Acta, 1969, B, 52, S. 1841.

59. Fink W. Ibid., 1968, B, 51, S. 954.

60. Fink W. Ibid., 1968, B, 51, S. 1743.

61. Fink W. Ibid., 1968, B, 51, S. 1011.

62. Wannagat U., Bogusch E., Geymayer P. Monatsh. Chem., 1971, B, 102, S. 1825.

63. Breed L. W., Elliott R. L., Wiley J. C. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 315.

64. Англ. пат. 1203621 (1970); С. А., 1970, v. 71, 50203.

65. Андрианов К. А., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Нестерова Т. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 85.

66. Андрианов К. А., Школьник М. И., Копылов В. М., Приходько П. Л. Там же, 1976, т. 227, с. 352.

67. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Аугустинене Т. К. Химия гетероциклических соединений. 1972, с. 751.

68. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Аугустинене Т. К. В сб.: Химия и химическая технология. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 1972, с. 234.

69. Андрианов К. А., Школьник М. И., Сырцова Ж. С., Петров К. И., Копылов В. М., Зайцева М. Г., Королева Е. Н. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 347.

70. Breed L. W., Wiley J. C. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1634.

71. Fink W. Angew. Chem., 1969, B, 81, S. 499.

72. Англ. пат. 1265001 (1972); С. А., 1972, v. 76, 141013.

73. Пат. США 3518290 (1970); С. А., 1970, v. 73, 67339.

74. Пат. США 3575922 (1971); С. А., 1971, v. 75, 64646.

75. Пат. США 3580941 (1971); С. А., 1971, v. 75, 140970.

76. Пат. ФРГ 1955906 (1971); С. А., 1971, v. 75, 64633.

77. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Бочкарев В. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2455.

78. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Бочкарев В. Н. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. М., 1975, т. 1, ч. 2, № 144, с. 28.

79. Гусев А. И., Лось М. Г., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 378.

80. Fink W. Helv. Chim. Acta, 1969, B, 52, S. 1833.

81. Бочкарев В. Н., Бернадский А. А., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 31.

82. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. общ. химии, 1971, т. 47, с. 1536.

83. Воронков М. Г., Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М., Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 102.

84. Пат. ФРГ 1813553 (1969); С. А., 1969, v. 71, 124642.

85. Пат. ФРГ 1813171 (1969); С. А., 1969, v. 71, 102005.

86. Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Стрелкова Т. В., Панков Н. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 349.

87. Wannagat U., Braun R., Gerschler L. Z. anorg. allgem. Chem., 1971, B. 381, S. 168.

88. Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Козакова В. В., Тебенева Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 353.

89. Bush R. P., Lloyd N. C., Pearce C. A. Chem. Commun., 1967, v. 24, p. 1269.

90. Франц. пат. 1425306 (1965); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1966, № 4.

91. Англ. пат. 1085012 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 42, 1.5.

92. Яп. пат. 13760/68 (1968); Derwent Japanese, 1968, v. 7, № 23, part 1.8.

93. Заявка ФРГ 1570907 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 1969, B. 2, S. 2766.

94. Англ. пат. 1130375 (1968); Brit. Pat. Abstrs, 1968, v. 8, № 45, 1.2.

95. Пат. США 3414584 (1968); C. A., 1969, v. 70, 87947.

96. Пат. США 3431222 (1969); C. A., 1969, v. 70, 88453.

97. Швейц. Заявка 12731/63 (1963); Industrial Property 1963.

98. Франц. пат. 1418315 (1965); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1965, № 47.

99. Англ. пат. 1085703 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 43, 1.2.

100. Яп. пат. 21759/68 (1968); Derwent Japanese, 1968, v. 7, № 37, part 1.6.

101. Заявка ФРГ 1570912 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 1969, B. 2, № 35, S. 2209.

102. Англ. пат. 1179247 (1970); The Official Journal (Patents), 1970.

103. Пат. США 3578691 (1971); РЖХим., 1972, 5Н133.

104. Пат. ФРГ 1813172 (1969); C. A., 1969, v. 71, 124643.

105. Франц. пат. 1501551 (1967); C. A., 1968, v. 69, 97362.

106. Пат. США 3803086 (1974); C. A., 1974, v. 81, 79104.

107. Пат. США 3702317 (1972); РЖХим., 1973, 17С368.

108. Заявка ФРГ 1645047 (1969); Patentblatt, 1969.

109. Fink W. J. Paint. Technol., 1970, v. 42, № 543, p. 220.

110. Франц. пат. 1546594 (1968); C. A., 1969, v. 71, 50203.

111. Андранинов К. А., Тебенева Н. А., Петрова И. М., Котрелев В. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 1101.

112. Декяк Б., Кульпински Ю., Лясоцки З., Пехуцки С. Труды V Междунар. симп. «Поликонденсационные процессы», Варна, 1975; София, БАН, 1976, с. 213.

113. Франц. пат. 1505664 (1967); Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 1967, 15 décembre, № 50 du.

114. Швейц. заявка 16649/65 (1965); Industrial Property, 1965.

115. Англ. пат. 1171786 (1969); Brit. Pat. Abstrs, 1969, v. 9, № 51, 1.2.

116. Пат. США 3498949 (1970); Offic. Gaz. U. S., 1970, 3 мая, v. 872, № 1.

117. Заявка ФРГ 1645050 (1970); C. A., 1970, v. 69, 107671.

118. Андранинов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Копылов В. М., Сырцова Ж. С., Хорошилова Е. Г. Высокомол. соед., 1977, т. 19, А, с. 2305.

119. Заявка ФРГ 1668373 (1970); C. A., 1970, v. 71, 50203Е.

120. Швейц. заявка 4756/66 (1966); Industrial Property, 1966.

121. Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Стрелкова Т. В., Оболонко-ва Е. С., Мартirosов В. А., Панков Н. И. Высокомол. соед., 1978, т. 20, А, с. 2355.

122. Авт. свид. СССР 574453 (1977); Бюлл. изобр., 1977, № 36.

123. Андранинов К. А., Школьник М. И., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Приходь-Высокомолек. соед., 1977, т. 19, А, с. 2300.

124. Авт. свид. СССР 657038 (1978); Бюлл. изобр., 1979, № 14.

125. Жинкин Д. Я., Шрагин И. С., Копылов В. М., Сырцова Ж. С., Ястребов В. В., Зайцева М. Г. Высокомол. соед., 1980, т. 22, А, с. 1541.

126. Жданова Е. А., Свистунов В. С., Котрелев Г. В. Высокомол. соед., 1980, т. 22, А, с. 1973.

127. Андранинов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Хорошилова Е. Г. Высокомолек. соед., 1977, т. 19, А, с. 2300.

128. Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Твердохлебо-ва И. И., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г. Там же, 1978, т. 20, А, с. 692.

129. Papers presented at the 157th Meeting, Minneapolis, 1969; Am. Chem. Soc., Div. of Organic Coatings and Plastics Chem., 1969, v. 29, № 1, p. 125.

130. Plastics, 1968, v. 33, № 368, p. 611.

131. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 13, p. 95.

132. Oil, Paint a. Drug. Reporter, 1968, v. 193, № 24, p. 7.

133. Chemical Age, 1968, v. 98, № 2552, p. 14.

134. Farbe und Lack, 1969, B. 75, № 11, S. 1075.

135. Англ. пат. 1063086 (1967); Brit. Pat. Abstrs, 1967, v. 7, № 16, 5.1.

136. Англ. пат. 1228874 (1971); C. A., 1971, v. 75, 36330.

137. Англ. пат. 1203622 (1970); C. A., 1970, v. 72, 32015.

138. Пат. США 3539609 (1970); Offic. Gaz. U. S., 1970, 10 nov., v. 880, № 2.

139. Пат. ФРГ 2226069 (1973); С. А., 1973, v. 78, 159838.

140. Швейц. заявка 11547/66 (1966); Industrial Property, 1966.

141. Пат. США 3553242 (1971); С. А., 1971, v. 75, 20604.

142. Пат. США 3565934 (1971); С. А., 1971, v. 75, 36325.

143. Пат. ФРГ 1811497 (1970); С. А., 1970, v. 73, 26077.

144. Parkanyi L., Dunaj-Jurco M., Bihatsi L., Hencsei P. Cryst. Struct. Communs, 1980, v. 9, p. 1049.

145. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 173.

146. Wannagat U., Klemke S. Monatsh. Chem., 1979, B, 110, S. 1089.

147. Wannagat U., Klemke S., Mootz D., Reski H. D. J. Organometal. Chem., 1979, v. 178, p. 83.

148. Skoda L., Klingebiel U., Meller A. Chem. Ber., 1980, B, 113, S. 2342.

149. Skoda L., Klingebiel U., Meller A. Z. anorg. allgem. Chem. 1980, B, 467, S. 131.

150. Зайцева М. Г., Кравченко В. В., Школьник М. И. В Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 2, № 470.

151. Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Школьник М. И., Зайцева М. Г., Шрамл Я., Соучек И., Хваловский В. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1565.

152. Варежкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М. Высокомол. соед., 1980, т. 22, Б, с. 453.

153. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Костикова В. Л., Жинкин Д. Я. Там же, 1981, т. 23, А, с. 1171.

154. Котрелев Г. В., Жданова Е. А. В Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 1, № 178.

155. Андреанов К. А., Таланов В. Н., Ильин М. М. Там же, 1980, т. 1, № 228.

156. Варежкин Ю. М. Там же, 1980, т. 1, № 253.

157. Шрагин И. С., Сырцова Ж. С. Там же, 1980, т. 1, № 251.

158. Жданова Е. А., Свистунов В. С. Там же, 1980, т. 1, № 290.

159. Сырцова Ж. С., Шрагин И. С. Там же, 1980, т. 1, № 233.

160. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1083.

161. Жинкин Д. Я., Варежкин Ю. М., Моргунова М. М. В Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 1, № 71.

162. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Ж. общ.. химии, 1980, т. 50, с. 1355.

163. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Там же, 1980, т. 50, с. 2487.

164. Варежкин Ю. М., Моргунова М. М., Жинкин Д. Я. Там же, 1981, т. 51, с. 425.