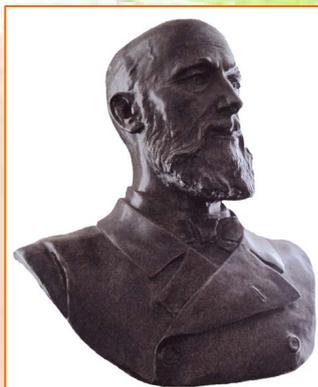
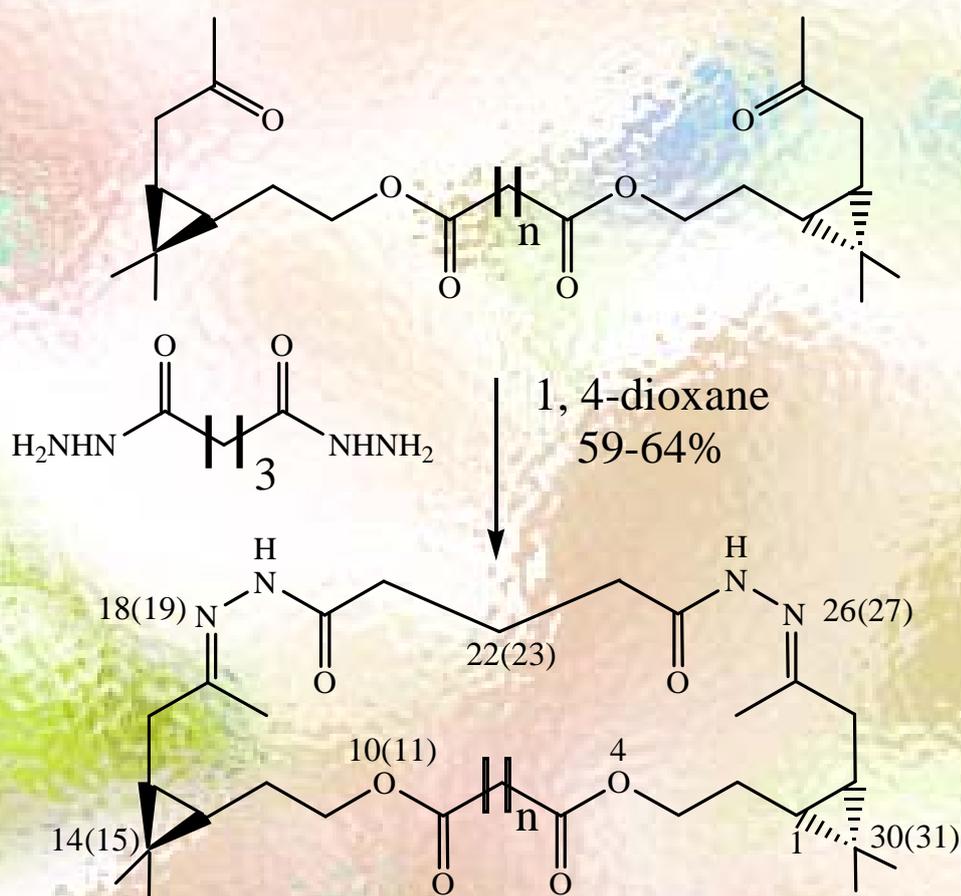


Бутлеровские сообщения

№13, том 23. 2010



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



Тематический раздел: Препаративная химия.
Подраздел: Элементоорганическая химия.

Полная исследовательская публикация

Регистрационный код публикации: 10-23-13-1

Публикация доступна для обсуждения в интернет как материал "Всероссийской рабочей химической конференции "Бутлеровское наследие-2011". <http://butlerov.com/bh-2011/>
Поступила в редакцию 20 ноября 2010 г. УДК 547.18.

Тематическое направление: Аморфный кремнезем опал-кристаллитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 1.

Бесхлорные методы синтеза кремнийорганических соединений. Винилсиланы.

© Логинов Сергей Витальевич,¹ Шелудяков Виктор Дмитриевич,²
Стороженко Павел Аркадьевич³ и Офицеров Евгений Николаевич^{4*+}

¹⁻³⁾ ФГУП ГНЦ ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений.

Ул. Шоссе Энтузиастов, 38. г. Москва, 111123. Россия.

E-mail: ¹⁾ florasilik@yandex.ru, ²⁾ eos@eos.incotrade.ru, ³⁾ gniichteos@mail.ru

⁴⁾ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9.
г. Москва, 125047. Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: опал-кристаллитовые породы, кремнезем, синтез кремнийорганических соединений, винилсиланы, "зеленая химия", силикоз.

Аннотация

На основе аморфного кремнезема опал-кристаллитовых пород возможен синтез большого числа разнообразных кремнийорганических соединений, что можно рассматривать как одно из направлений "зеленой" химии, позволяющее внедрить в промышленность бесхлорный метод синтеза целевых продуктов. В статье рассмотрен один из возможных вариантов – синтез кремнийорганических соединений на основе тетравинилсилана.

Введение

Основными тенденциями технологического развития являются интенсификация процессов производства, расширение сырьевой базы, повсеместное внедрение экологически чистых, безотходных, энергосберегающих технологий. В области кремнийорганических соединений этим тенденциям может отвечать создание производств комбинационных кремнийбиоорганических материалов на основе достижений *Green Chemistry* ("зеленой химии") и нанобиотехнологии кремния.

Развитие последнего направления интенсивно идет на Западе с 1999 года (лидеры США и Германия). К сожалению, в России работ в этом направлении, как в академических, так и образовательных учреждениях не ведется, несмотря на то, что они имеют колоссальное значение для производства.

Логинов Сергей Витальевич – начальник лаборатории ФГУП ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» (г. Москва), кандидат химических наук, член-корр. Российской Академии Естественных Наук.

Область научных интересов: Разработка и производство физиологически активных соединений кремния с целью их использования в сельском хозяйстве; разработка и производство натуральных косметических и космецевтических средств с использованием растительных компонентов и соединений биологически активного органического кремния; разработка и производство биологически активных добавок к пище и лекарственных препаратов, обладающих как иммуномоделирующим, так и иммуностимулирующим действием.

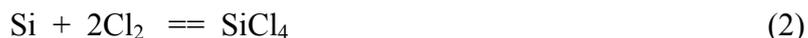


В связи с этим поиск новых источников сырья для синтеза кремнийорганических соединений, так и новых реакций, удовлетворяющих высоким экологическим требованиям и отличающихся низким расходом энергии и сырья, является актуальным направлением.

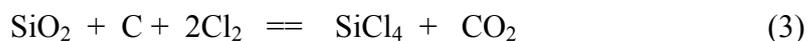
В настоящее время во всем мире для промышленного получения органических производных кремния используется следующая схема: сначала получают кремний восстановлением кварцевого песка в электрических печах углем при температуре 1600 °С:



Полученный по этому способу кремний используют как исходное сырье для получения целой гаммы самых разнообразных продуктов на основе четыреххлористого кремния



или можно добиться этого результата одностадийным способом:



Однако это не снимает проблемы энергоемкости и использования хлора.

Материалы, производимые на основе кремния (полупроводниковые материалы, элементы солнечных батарей, биологически активные соединения, полисилоксаны или кремнийорганические полимеры, связующие, кирпич, бетон, огнеупоры, ситаллы, грубая и тонкая керамика, фарфор и фаянс, стекло, эмали, порошки-наполнители для химической промышлен-



Шелудяков Виктор Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, начальник лаборатории ФГУП ГНЦ ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений.

Область научных интересов: национальные и международные проекты, касающиеся методов синтеза и технологий бор-, олово- и кремнийсодержащих мономеров и блок-сополимеров, субстанций лекарств и других продуктов тонкого органического синтеза, включая кремнийорганические синтоны в обеспечение потребностей авиационной, аэрокосмической, медицинской промышленности, для электроники, электротехники, машиностроения, строительной индустрии.

Тел.: (495) 273-72-09
Факс: (495) 273-71-24



Стороженко Павел Аркадьевич – генеральный директор ГНЦ РФ «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений Московского института тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, член-корр. РАН, вице-президент Ассоциации государственных научных центров РФ.

Область научных интересов: фундаментальные исследования в области нанотехнологий, как основа создания промышленного направления получения чистых нанопорошков и использование их для создания ряда принципиально новых высокоэффективных составов и композиций для специальной техники.

БЕСХЛОРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВИНИЛСИЛАНЫ. ___ 1-17
ности, теплоизоляционные материалы и т.п.), играют огромную роль в жизни современного общества и по масштабам производства стоят на первом месте по сравнению с продуктами других отраслей.

Однако, за последние 50 лет накопилась большая статистика по профессиональным заболеваниям рабочих стекольной, металлургической и литейной промышленности, которая делает невозможным использование кристаллического кварца в химической, стекольной, металлургической, керамической и строительной отраслях.

Глубоко проникая в органы дыхания, пыль кристаллического кремнезема вызывает в легких развитие соединительной ткани – фиброз легких. По фиброгенному действию наиболее опасной является пыль кварцевого песка. Ее относят к кремнеземсодержащей пыли, в которой содержание диоксида кремния не менее 95%. Утвержденное значение ПДК пыли песка для РФ составляет 1 мг/м^3 , то есть на уровне самых токсичных твердых веществ.

В 1999 году под давлением огромного количества неопровержимых фактов профессиональных заболеваний и мирового медицинского сообщества Международное агентство по изучению рака включило кристаллический кремнезем (SiO_2) в группу канцерогенных веществ, положив запрет на его использование в промышленности.

После того, как в США диоксид кремния был квалифицирован в качестве канцерогена 1-ой группы, многие государственные организации в настоящее время пересматривают действующие до сих пор лимиты экспозиции людей по отношению веществ, содержащих кристаллический SiO_2 . Активно в эту работу включились Управление по безопасности труда и здоровья страны США и Центр контроля заболеваний совместно с Институтом безопасности труда и здоровья.

В отличие от США, в России эта проблема не стоит на повестке дня в силу полной неинформированности как населения, так и научной общественности.

Есть ли выход из создавшегося положения?

Да, и он заключается в разработке и внедрении комбинационных кремнийсодержащих биоорганических материалов на основе достижений бионанотехнологии кремния.

В основе бионанотехнологии лежит использование как биогенного кремнезема опал-кристобалитовых пород, растительных крупнотоннажных отходов, типа рисовой шелухи, зола которой содержит до 85% аморфного кремнезема, так и живых организмов или ферментов, участвующих в разрушении и синтезе связей кремний-кислород-кремний (Si-O-Si) и кремний-кислород-углерод (Si-O-C).

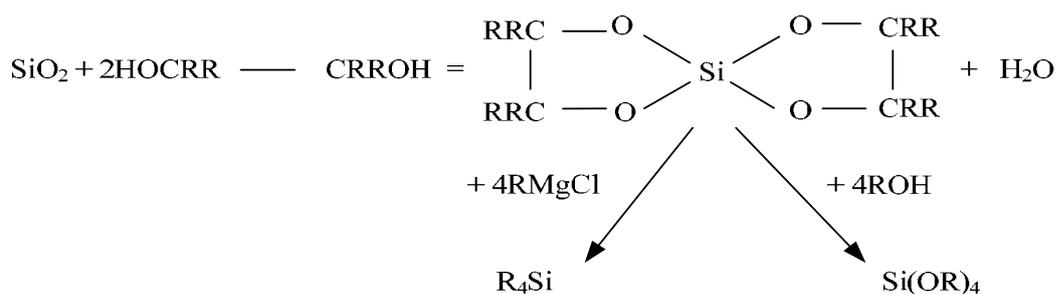
Впервые такие ферменты и их локализация у микроорганизмов были обнаружены во второй половине 80-х годов прошлого века Офицеровым Е.Н. и Фаттаховой А.Н. [1]. Ими же были изучены их свойства и метаболизм ряда биологически активных кремнийорганических соединений [2-5]. Полученные результаты были включены в Сборники важнейших достижений АН СССР.

Через 10 лет после открытия ферментов у микроорганизмов, гидролизующих связь кремний-кислород, аналогичные ферменты были найдены у морских губок. За прошедшее время на основе большого количества полученных результатов по исследованию нового класса ферментов-силикатеинов сформировалось новое мощное направление бионанотехнологии. В последние годы выдано большое количество патентов в области бионанотехнологии производных кремния. Например, Шредером Г. запатентованы силикатеин-контролируемые синтезы кремниевых нанобиоматериалов и их применение [6-8], а также новые полифункциональные материалы с использованием хитозана и полифосфатов [9-11].

В дальнейшем были разработаны принципиально новые экологически приемлемые и малоэнергоёмкие способы получения кремнийорганических соединений на основе биогенного аморфного кремнезема опал-кристобалитовых пород. В качестве примера можно привести работы [12-14].

В этом случае путь синтеза органических производных кремния будет выглядеть следующим образом (схема 1):

Схема 1



Исходя из этого можно заключить, что нет принципиальных проблем, которые делают невозможным бесхлорный синтез кремнийорганических соединений и предложенный путь может быть после соответствующих доработок реализован в промышленности. Экологичность бесхлорного метода синтеза органических производных кремния на основе аморфного кремнезема опал-кристаллитовых пород налицо.

Россия располагает практически неисчерпаемыми ресурсами кремнесодержащих, так называемых, опал-кристаллитовых пород, исходного сырья для развития производства комбинационных кремнийбиоорганических материалов на основе достижений нанобиотехнологии кремния.

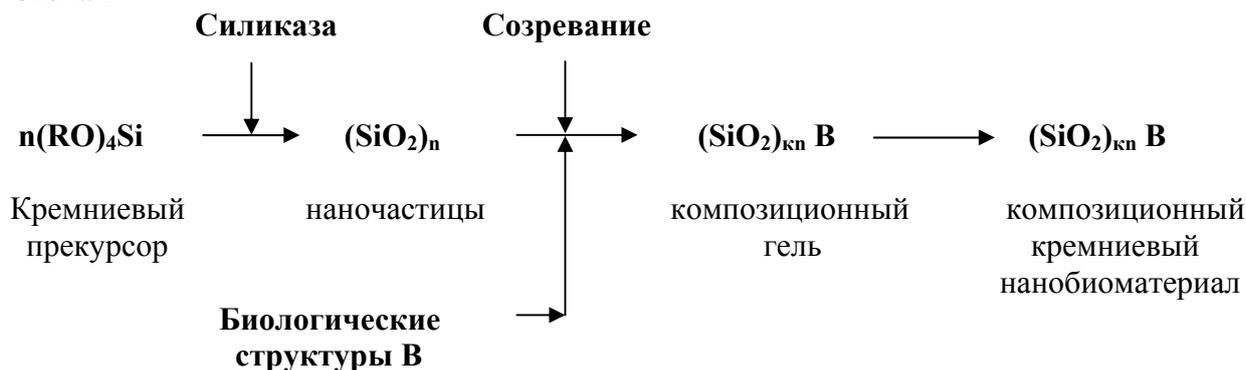
Безопасность аморфного кремнезема была доказана многочисленными опытами еще в середине 60-х годов прошлого века. Поэтому необходимо сосредоточить силы и финансовые средства на разработке технологий, базирующихся не на кристаллическом кремнеземе, а на аморфном кремнеземе опал-кристаллитовых пород или аморфном кремнеземе фитоцитов, и при соответствующем подходе РФ может оказаться лидером по их использованию в самых современных технологиях, начиная от воссоздания почвы, кончая «зелеными шинами» и нанотехнологиями, основанными на золь-гель-процессе.

Развитие производства комбинационных кремнийбиоорганических материалов на основе достижений нанобиотехнологии кремния позволит создать целенаправленно новые продукты с утилитарными свойствами для:

- сельского хозяйства (пестициды, удобрения, подкормки, почвогрунты, регуляторы роста и развития растений и животных),
- нефтедобычи (буровые растворы, ингибиторы коррозии, антикоррозионные покрытия, деэмульгаторы, ремедиаторы антропогенно нарушенных почв, реагенты для повышения нефтеотдачи обводненных пластов, обработки призабойных зон, понижения содержания серы),
- нефтехимии (катализаторы крекинга, риформинга, метатезиса, обессеривания, носители активных фаз, ионообменники, изоляционные материалы, и т.д.),
- металло-керамики (ингредиенты, уплотнители, новые типы покрытий, в т.ч. декоративные и проч.),
- водоподготовки и оборотного водоснабжения (реагенты, покрытия, антикоррозионные добавки-ингибиторы коррозии),
- строительства (строительные материалы, краски, мастики, керамика, изоляция и уплотнения и т.д.),
- медицины и косметики,
- экологии (адсорбенты, утилизация ядохимикатов и нефтешламов, реабилитация почв, очистка сточных вод, и т.п.),
- электро-дуговой сварки металлов,
- других областей народного хозяйства, для которых в литературе существуют достаточно полные и подробные исследования и проработки.

Общая схема получения новых продуктов на базе кремнийорганических прекурсоров, в первую очередь на тетраалкоксисиланах, приведена ниже (схема 2):

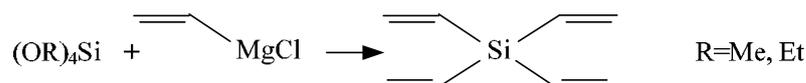
Схема 2



Однако более предпочтительными для получения кремнийорганических мономеров являются тетраалкоксисиланы и их циклические аналоги, синтез которых возможен в соответствии с работами [12-14].

Использование тетраалкоксисиланов в качестве прекурсоров позволяет получать широкую гамму кремнийорганических соединений с Si-C-связями, в частности, винилсиланов, синтезу которых и посвящена данная работа. На этапе получения тетравинилсилана (SiVin₄), нами осуществлен синтез тетравинилсилана взаимодействием хлористого винила с магнием и тетраэтоксисиланом в среде тетрагидрофурана при повышенной температуре 60-80 °С и соотношении компонентов 1-1.1 : 1 : 0.15-0.2 (схема 3). Выход продукта достигает 95% [22].

Схема 3



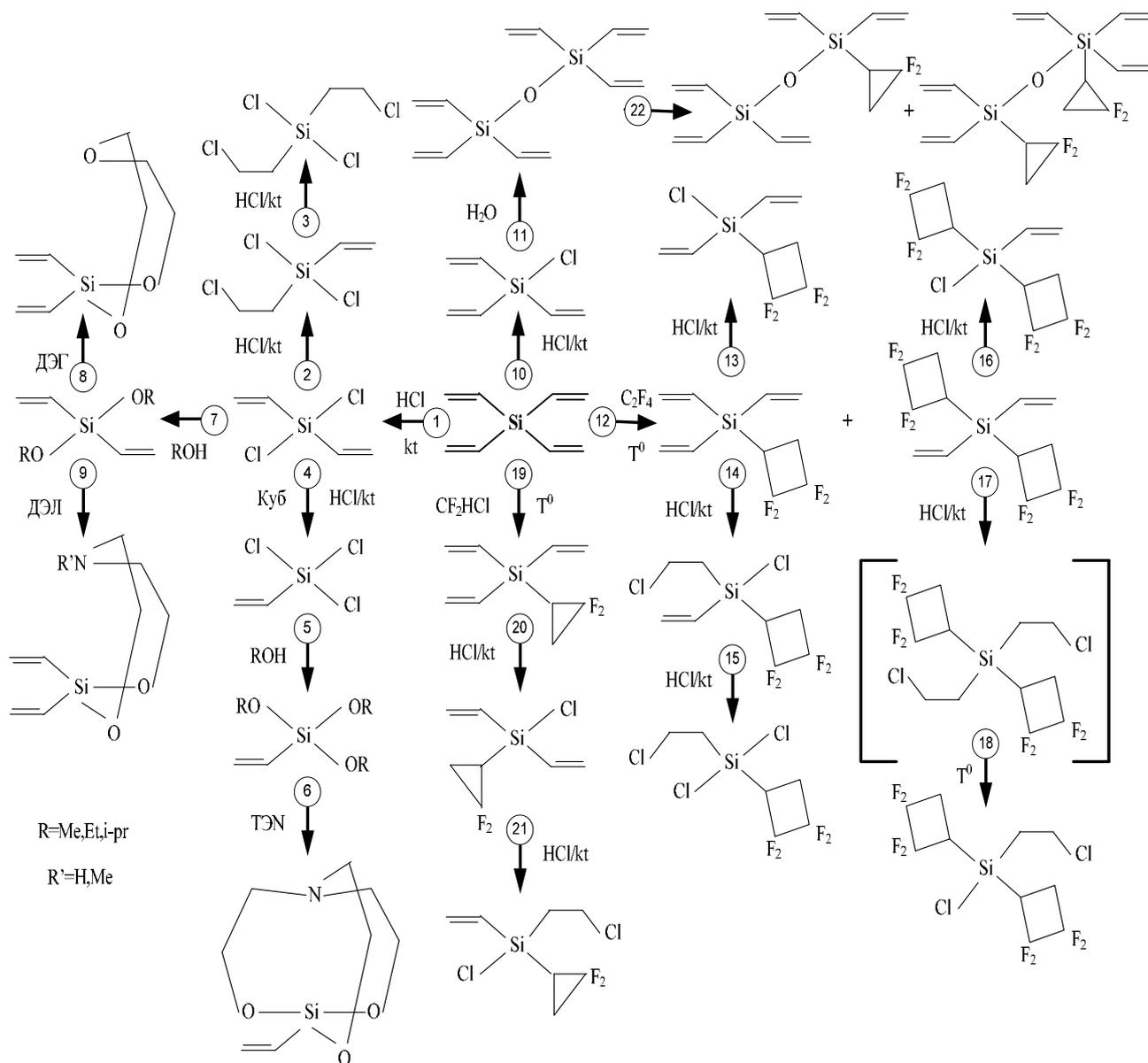
Поскольку онтогенез высших растений регулируется эндогенными фитогормонами (ауксины, цитокинины, гибберелины, абсцизовая кислота, этилен), то введение в ответственные периоды онтогенеза экзогенных фитогормонов способно не только интенсифицировать процесс, но и стимулировать выработку эндогенных фитогормонов, поэтому синтез кремнийорганических соединений, которые являются предшественниками или донорами физиологически активных соединений, экзогенных регуляторов (например, этилена), является актуальным.

Этилен влияет на многие физиологические процессы онтогенеза высших растений. Наряду с влиянием на рост и развитие, этилен стимулирует опадение, старение, созревание, отделительные процессы у плодов и листьев, опадение плодов и цветков и эффективен даже в концентрации 0.1 нл/л [23]. Органическими этиленпродуцентами (ЭП), уже зарекомендовавшими себя в производстве, являются: β-хлорэтилфосфоновая кислота (ХЭФК) и ее препаративные формы (гидрел, этрел, этефон, кампозан и т.д.), глиоксим – HO-N=CH-CH=N-OH, хлор-холинхлорид – хлористый(2-хлорэтил)триметиламмоний [ClCH₂CH₂N(CH₃)₃]⁺Cl⁻ и др.

Необходимо отметить, что экзогенный этилен, образующийся после распада ЭП, взаимодействует с гормональной системой растений и стимулирует синтез эндогенного этилена, прекурсором которого является аминоклопропилкарбоновая кислота [24]. Из кремнийорганических ЭП используется препарат алсол – 2-хлорэтилтрис-(2-метоксиэтокси)силан [ClCH₂CH₂Si(OCH₂-CH₂-OCH₃)₃]. Его физиологическая активность основана на способности элиминировать этилен при деградации в растительных тканях. Аксол особенно эффективен при уборке маслин [23].

Способность β-хлорэтилсиланов к β-распаду с выделением этилена использована нами при разработке способа синтеза β-хлорэтилвинилсиланов, как прекурсоров экзогенного этилена. Используя в качестве исходного сырья тетравинилсилан, полученный по схеме 3, можно получить большой ряд потенциальных продуцентов этилена путем создания различных комбинаций органических групп у атома кремния (схема 4):

Схема 4



Аналитическое исследование, результаты и их обсуждение

Принято считать, что присоединение галоидоводородов к непредельным соединениям в присутствии катализаторов ионного типа протекает в направлении образования на промежуточном этапе более устойчивого карбокатиона. Однако, как следует из наших квантово-химических исследований, результаты которых публикуются одновременно с этой статьей, все определяется не стабильность карбокатиона, а энергетической предпочтительностью того или иного направления реакции с участием бимолекулярного ассоциата из галоидоводородов.

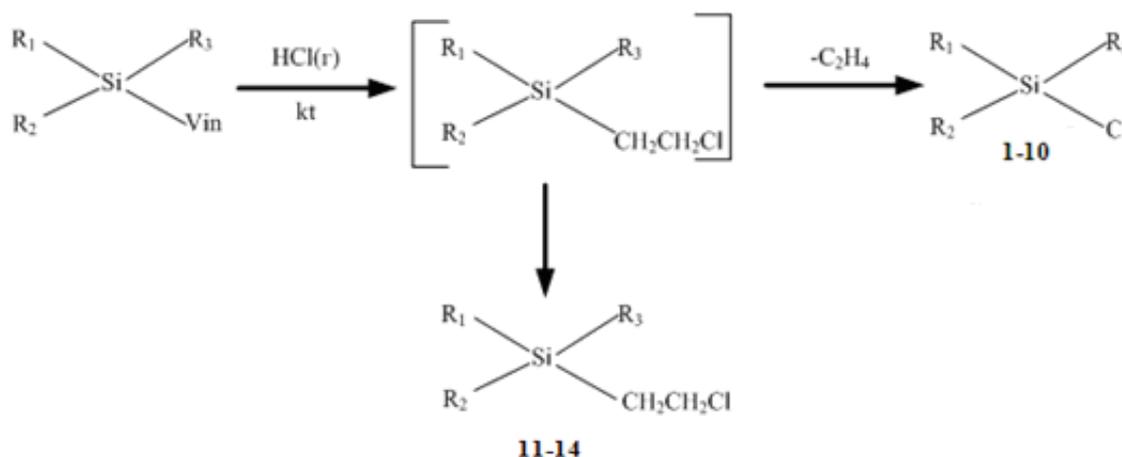
В случае винилсиланов конечные продукты могут быть различными в зависимости от природы взаимодействующих агентов и направления присоединения [25]. До наших исследований отсутствовали эффективные и экономичные способы получения винилхлорсиланов с несколькими винильными группами у атома кремния. Магнийорганическое винилирование хлор- или алкоксисиланов мало эффективно вследствие увеличения скорости каждого из последующих актов винилирования по сравнению с предшествующим, и в результате образуется трудноразделимая смесь продуктов. Фотохимическое гидробромирование метилтривинилсилана не избирательно и приводит к смеси веществ, среди которых преобладают продукты присоединения HBr по двум и трем винильным группам [26].

Поэтому разработка препаративного способа синтеза хлорэтилвинил-, и винилхлорсиланов с несколькими винильными группами у атома кремния путем присоединения хлористого водорода по винильным группам тетравинилсилана (SiVin₄) и определение склонности тетравинилсилана к образованию β-хлорэтилвинилсиланов и их устойчивости в реакции элиминирования этилена (β-распада) является актуальным направлением кремнийорганической химии.

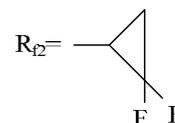
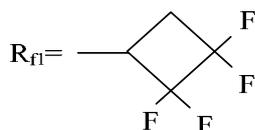
Для получения хлорсиланов с несколькими винильными группами у атома кремния нами разработан способ получения винилхлорсиланов [27] и определены условия их синтеза [28]. В отсутствие катализаторов и в присутствии катализаторов радикального типа (перекись бензоила, азобисизобутиронитрил) реакция не идет.

Эффективными катализаторами процесса являются хлориды: алюминия, железа(III), олова, сурьмы и цинка, взятые в количестве 0.006-2.00 мол. % от используемого винилсилана:

Схема 5



Заместители	Выход	Заместители	Выход
(1) R ₁ = R ₂ = R ₃ = Vin	88%	(8) R ₁ = R ₂ = Vin; R ₃ = R _{f1}	90%
(2) R ₁ = H; R ₂ = R ₃ = Vin	66.4%	(9) R ₁ = R ₂ = Vin; R ₃ = R _{f2}	85%
(3) R ₁ = Cl; R ₂ = R ₃ = Vin	73%	(10) R ₁ = R ₂ = R _{f1} ; R ₃ = Vin	80.5%
(4) R ₁ = Me; R ₂ = R ₃ = Vin	80%	(11) R ₁ = R ₂ = R ₃ = Cl	85%
(5) R ₁ = R ₂ = R ₃ = Me	95%	(12) R ₁ = Cl; R ₂ = Vin; R ₃ = R _{f1}	85%
(6) R ₁ = R ₂ = Me; R ₃ = Vin	75%	(13) R ₁ = Cl; R ₂ = Vin; R ₃ = R _{f2}	75%
(7) R ₁ = R ₂ = Cl; R ₃ = Vin	69%	(14) R ₁ = R ₂ = Cl; R ₃ = Vin	19.5%



На схеме 5 показаны полученные продукты β-распада (1-10), и, не претерпевшие β-распад в заданных условиях реакции, хлорэтилвинилсиланы (11-14).

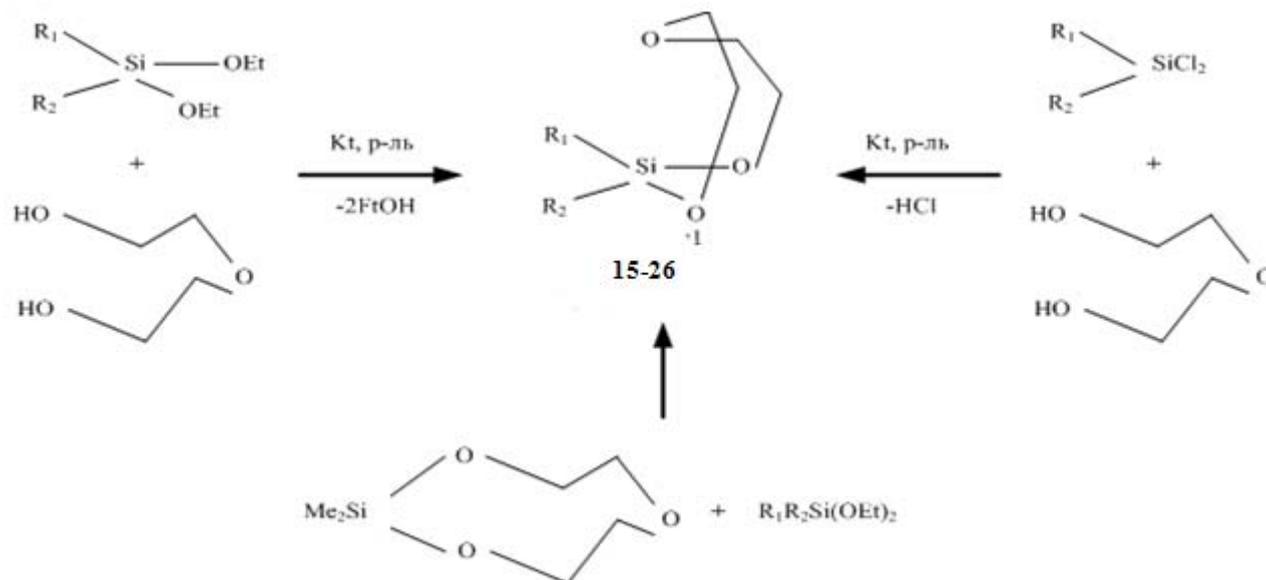
Предлагаемая нами схема 4 получения физиологически активных соединений кремния, позволяет получать и дивинилсодержащие 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктаны и 1,3,6-триокса-2-силациклооктаны (силоканы). При этом необходимо отметить, что получение дивинилпроизводных силоканов стало возможным после разработки нами препаративного способа синтеза дивинилдихлорсилана.

Несмотря на то, что 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктаны и 1,3,6-триокса-2-силациклооктаны были получены раньше силатранов (Воронков, 1958 г), их биологическая активность стала изучаться позднее. Силоканы – относительно новый класс биологически активных соединений кремния. Ярким отличием от силатранов стала их быстрая биodeградебельность в воде, почве и безвредность для фауны и флоры. В синтетическом плане получать их также сложнее. На схеме 6 показаны пути синтеза этих соединений различными способами:

- этерификация дихлорсиланов диэтиленгликолем,
- переэтерификация диалкоксисиланов и перерециклизация силоканов.

Наиболее предпочтительным способом получения является классическая реакция переэтерификации алкоксисиланов.

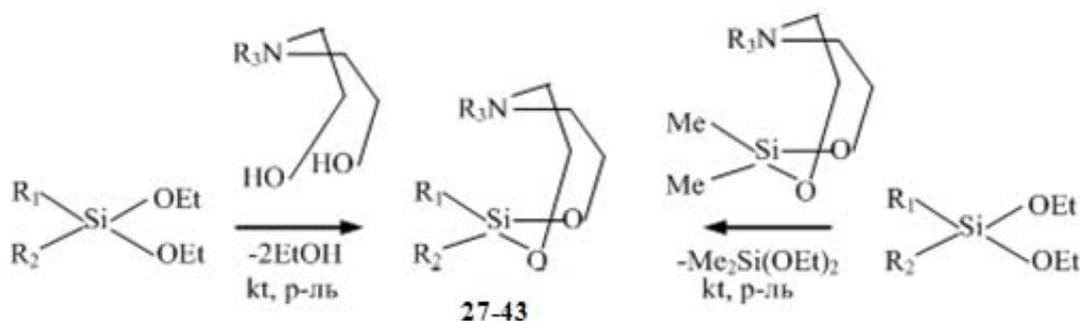
Схема 6



- | | |
|--|--|
| (15) $R_1 = R_2 = \text{Vin}$ | (21) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Cl}(\text{CH}_2)_3$ |
| (16) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Vin}$ | (22) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Cl}$ |
| (17) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$ | (23) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{F}_3 \text{C}(\text{CH}_2)_2$ |
| (18) $R_1 = R_2 = \text{Me}$ | (24) $R_1 = R_2 = \text{Et}$ |
| (19) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{CH}_2\text{Cl}$ | (25) $R_1 = R_2 = \text{Ph}$ |
| (20) $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{CHCl}_2$ | (26) $R_1 = \text{Et}, R_2 = \text{Ph}$ |

Из возможных путей синтеза биологически активных 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов также наиболее препаративно удобной оказалась переэтерификация алкоксисиланов диэтаноломином (схема 7).

Схема 7



- | | |
|---|---|
| (27) $R_1 = R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{H}$ | (36) $R_1 = R_2 = \text{Vin}; R_3 = \text{Ph}$ |
| (28) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{Me}$ | (37) $R_1 = \text{Vin}; R_2 = R_3 = \text{Ph}$ |
| (29) $R_1 = R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{Ph}$ | (38) $R_1 = R_2 = \text{Et}; R_3 = \text{Me}$ |
| (30) $R_1 = \text{Me}; R_2 = \text{Ph}; R_3 = \text{H}$ | (39) $R_1 = \text{Et}; R_2 = \text{Ph}; R_3 = \text{Me}$ |
| (31) $R_1 = \text{Vin}; R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{H}$ | (40) $R_1 = \text{Et}; R_2 = R_3 = \text{Ph}$ |
| (32) $R_1 = \text{Vin}; R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{Me}$ | (41) $R_1 = \text{Ph}; R_2 = R_3 = \text{Me}$ |
| (33) $R_1 = R_2 = \text{Vin}; R_3 = \text{H}$ | (42) $R_1 = R_2 = \text{Ph}; R_3 = \text{Me}$ |
| (34) $R_1 = \text{Vin}; R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{Ph}$ | (43) $R_1 = \text{Vin}; R_2 = \text{Ph}; R_3 = \text{Me}$ |
| (35) $R_1 = R_2 = \text{Vin}; R_3 = \text{Me}$ | |

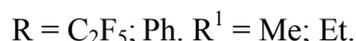
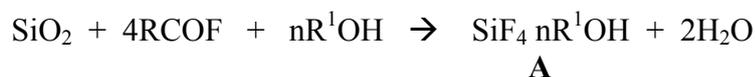
Изучена гидролитическая и биологическая активность некоторых из них [29]. Установлено, что гидролитическая устойчивость полученных соединений (15-43) падает в ряду: силатраны – силоканы – ациклические производные аминспиртов. Ряд соединений, полученных переэтерификацией алкоксисиланов диэтиленгликолем (1,3,6-триокса-2-силациклооктаны, схема б) оказывает стимулирующее действие на пролиферативно-репаративную функцию соединительной ткани. По-видимому, биологическая активность обусловлена промежуточными соединениями, образующимися при гидролизе связи Si-O-C [30].

На базе Рижского института травматологии и ортопедии, совместно с профессором Л.И. Слуцким, изучено влияние (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана (К-2) и (метакрилоксиметил)метилсилокана на пролиферативно-репаративные процессы соединительной ткани кожи крыс при не осложненных раневых дефектах различного происхождения. Установлено, что при механической травме отпадение вторичного струпа наступало при использовании плацебо на 22-24 сутки после ранения; при использовании линимента К-2 процесс ускорялся в среднем на 4-5 дней, а при применении (метакрилоксиметил)метилсилокана вторичный струп отпадал на 17-20 день.

Использование средств при глубоком термическом ожоге показало, что действие силоканов проявляется и в этом случае. Так, по сравнению с мазью "Солкосерил", заживление ожогов происходило на 2-3 суток раньше. При выяснении биохимических основ ранозаживляющего феномена силоканов было выявлено, что ускорение роста грануляционно-фиброзной ткани обусловлено уменьшением структурной стабильности коллагенов, что создаёт благоприятные обстоятельства для морфогенеза раневого рубца и, в частности, – для мезенхимально-эпителиальных взаимодействий в соединительной ткани, составляющей основу кожного покрова организма [29].

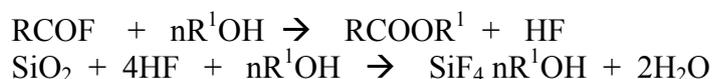
Другое оригинальное направление, приводящее к образованию силатранов и силоканов, разрабатывается Лермонтовым С.А. и Малковой А.Н. Оно направлено на поиск удобных способов активации кремнезема за счет взаимодействия с различными фторпроизводными. Так в работах [15-17] предложен, как пишут авторы, новый способ деполимеризации и растворения кремнезема в спиртовых растворах фторангидридов карбоновых кислот с образованием стабильных комплексов А (схема 8):

Схема 8



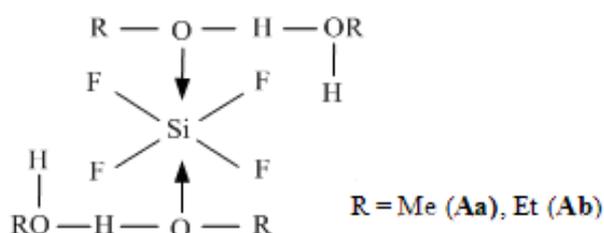
Реакция протекает в избытке спирта при комнатной температуре. Авторы предложили следующую схему образования комплексов А:

Схема 9



Образование устойчивых комплексов SiF₄ с низшими алифатическими спиртами известно в литературе. Для них предложена *транс*-октаэдрическая конфигурация, где две внешнесферные молекулы спирта связаны с первой координационной сферой межмолекулярными водородными связями (схема 10) [18]:

Схема 10



В процессе растворения кремнезема выделяется вода, которая могла бы гидролизовать образующийся SiF_4 . Однако, судя по результатам, в мягких условиях вода вытесняется из первой координационной сферы фторида кремния избытком спирта, что не позволяет ей вступать в реакцию с SiF_4 .

Используя данный подход можно извлекать кремний из разнообразных кремнеземсодержащих субстанций – песка, разнообразных опал-кristобалитовых пород, таких отходов сельского хозяйства, как рисовая шелуха. Авторы установили, что кремний может быть практически полностью извлечен из рисовой шелухи за 4 часа при перемешивании в спиртовом растворе RCOF.

Образующиеся спиртовые комплексы **Aa** и **Ab** можно использовать для получения кремнийорганических соединений. Так они способны к обмену лигандами с образованием *цис*-комплексов кремния **Va** и **Vb** при обработке раствором хелатирующего лиганда [19-20]:

Схема 11



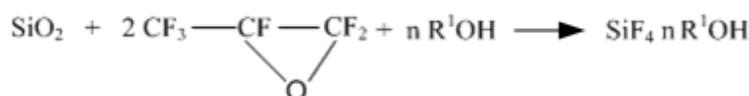
Va, L = 1,10-фенантролин

Vb, L = 2,2-дипиридил

Соединения **V** представляют собой бесцветные, устойчивые кристаллические вещества, растворимые в полярных растворителях типа ДМСО и ДМФА.

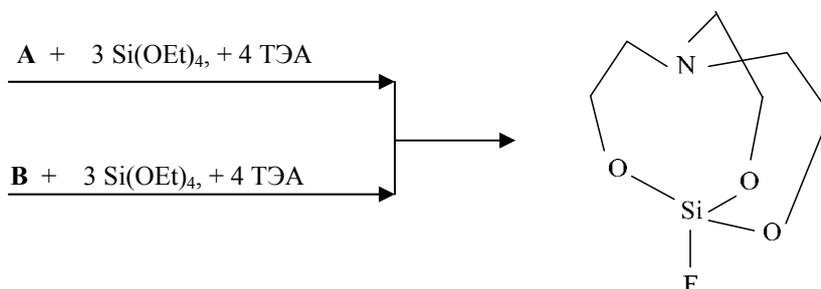
Лермонтовым С.А. и Малковой А.Н. для активации и деполимеризации кремнезема предложен так же и другой реагент – спиртовой раствор окиси перфторпропилена [21]:

Схема 12



Как комплекс **A**, так и комплексы **B** могут быть использованы для синтеза целой гаммы кремнийорганических соединений. Авторы [21] на основе этих комплексов синтезировали труднодоступный 1-фторсилатран (схема 13) – аналог широко известного в мире 1-хлорметилсилатрана или Мивала, биологически активного вещества, используемого в сельском хозяйстве в качестве ретарданта, стимулятора роста и в медицине для лечения алопеции.

Схема 13



1-Фторсилатран может использоваться в качестве прекурсора для синтеза разнообразных 1-замещенных силатранов в реакциях нуклеофильного замещения с *C*- и *O*-нуклеофилами.

Предложенный Лермонтовым С.А. и Малковой А.Н. подход не универсален. Во-первых, для его реализации необходим тетраалкоксисилан, а, во-вторых, он не позволяет использовать для синтеза соединений с Si-C-связями металлорганические соединения, в частности, магнийорганические производные, широко используемые в практике.

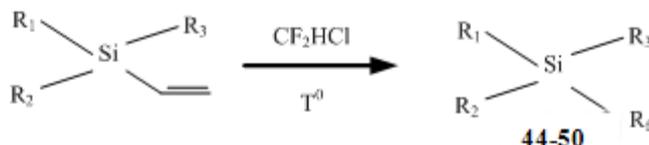
Поскольку атомы фтора повышают акцепторные свойства кремния, и в литературе отмечены соединения с наличием фтора в молекуле, обладающие росторегулирующей и гамето-

БЕСХЛОРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВИНИЛСИЛАНЫ. ___ 1-17
цидной активностью, нами также детально изучена высокотемпературная конденсация винилсиланов с источниками фторкарбенов: C_2F_4 , CF_2HCl , $CF_3-CF=CF_2$ (схемы 14-16).

Например, известен ускоритель созревания сахарного тростника, ретардант роста, гербицид Мефлюидид, МВР-12325, *N*-[2,4-диметил-5-(трифторметил)сульфонил]аминофенилацетамид. Флюоридамид, МВР-6033, гербицид 3-трифторметил-сульфонамид-*n*-ацетотолуидид [31]. Гаметоцидным действием обладают: 4-фтор-2,6-дихлорфеноксисукусная кислота (рожь), 2,4-дихлор-5-фторфеноксисукусная кислота (рожь) [32], *N*-(*m*-фторбензил)фталимид (кукуруза) [33].

В реакциях винилсиланов с дифторкарбеном выход целевого продукта уменьшается по мере удаления силильной группировки от двойной связи:

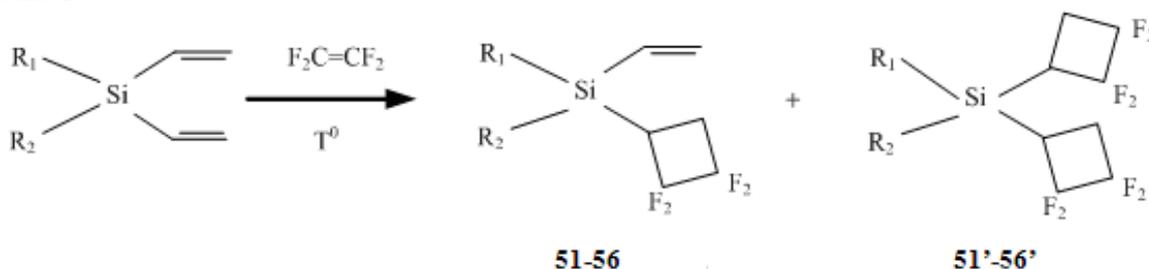
Схема 14



Заместители	R_f	Выход
(44) $R_1 = R_2 = R_3 = Me$; $R_4 = Vin$		18.6%
(45) $R_1 = R_2 = R_3 = Cl$; $R_4 = Vin$		15.1%
(46) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = Vin$		23.9%
(47) $R_1 = R_2 = R_3 = Me$; $R_4 = CH_2Vin$		7.4%
(48) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_2Vin$		20%
(49) $R_1 = R_2 = R_3 = Cl$; $R_4 = CH_2Vin$		2.5%
(50) $R_1 = R_2 = R_3 = Me$; $R_4 = (CH_2)_2Vin$		2.0%

Реакция с тетрафторэтиленом детально рассмотрена нами в работе [34]. Установлено, что по мере удаления силильной группировки от двойной связи выход циклоаддуктов увеличивается:

Схема 15

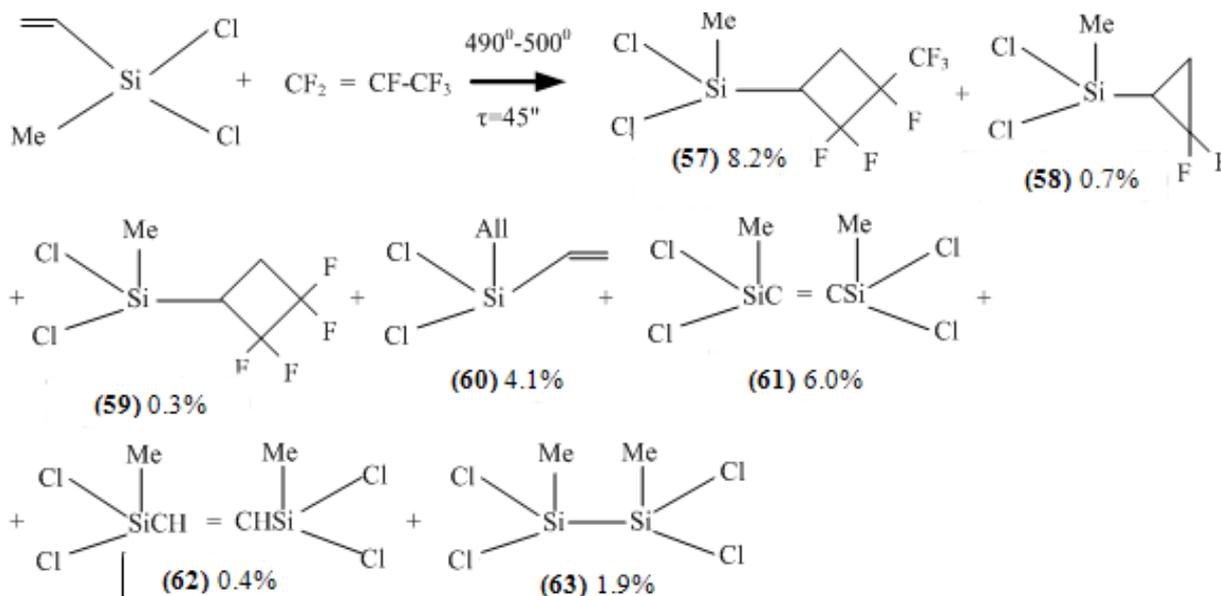


Заместители	Выход 51-56	Выход 51'-56'
(51) $R_1 = Vin$; $R_2 = Me$	44.2%	10.2%
(52) $R_1 = R_2 = Me$	24.3%	3.2%
(53) $R_1 = R_2 = Vin$	74.5%	16.8%
(54) $R_1 = H$; $R_2 = Vin$	12.3%	4.5%
(55) $R_1 = R_2 = Cl$	10.2%	8.4%
(56) $R_1 = Cl$; $R_2 = Vin$	31.5%	12.3%

Интересен случай влияния атомов хлора на реакционную способность винилсиланов. Так в реакции метилвинилдихлорсилана с гексафторпропиленом образуется гамма продуктов циклоприсоединения и продуктов их перегруппировок (схема 17).

Химические свойства β -хлорэтилвинилсиланов, связанные с элиминированием этилена и гидролизом хлорвинилсиланов представлены на схемах 18-21.

Схема 17



Как следует из схемы, β -хлорэтилтривинилсилан (**64**) элиминирует этилен в очень мягких условиях при 30-40 °С, легко подвержен гидролизу и с высоким выходом образует гексавинилдисилоксан (**65**). Введение тетрафторциклобутильного радикала в **66** требует более высокой температуры, однако гидролиз хлорсилана **67** также проходит с высоким выходом с образованием соответствующего дисилоксана **68**, схема 13.

Схема 18

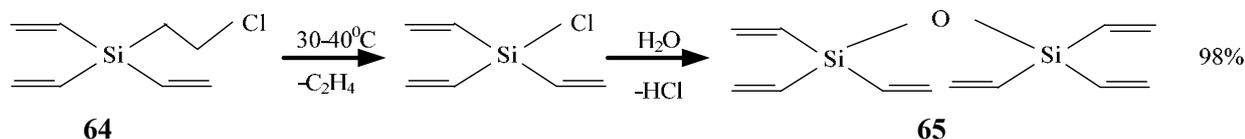
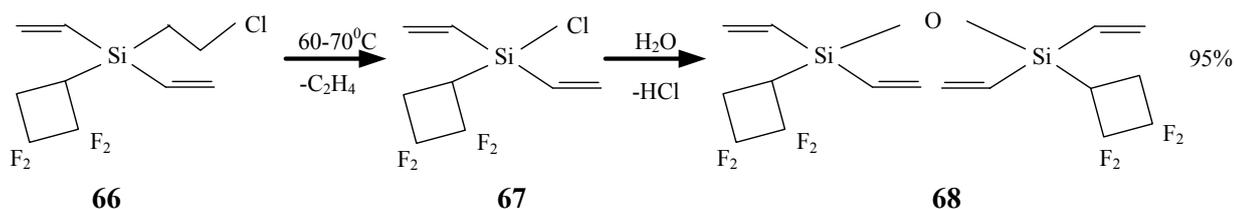
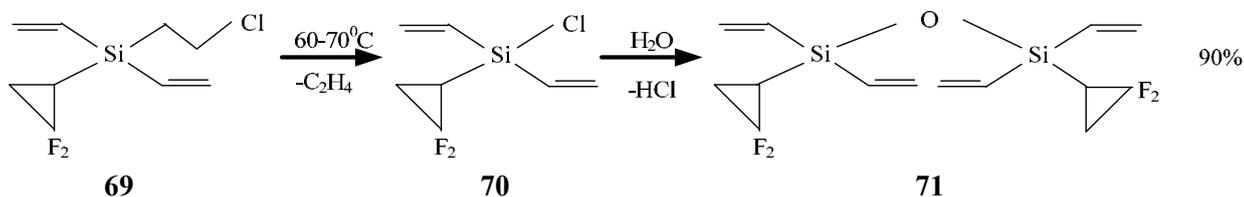


Схема 19



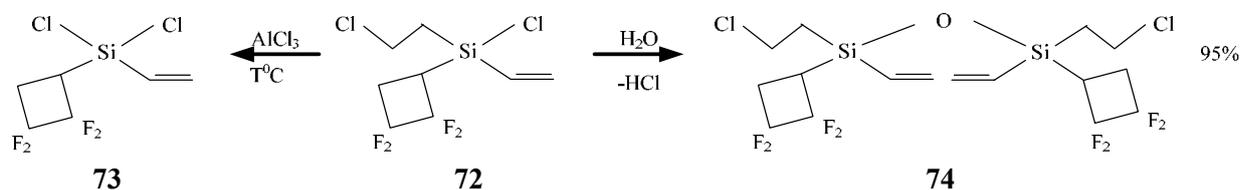
Как оказалось, *гем*-дифторциклопропильный радикал в соединении **70** снижает несущественно выход дисилоксана **71** при гидролизе, а элиминирование этилена у соединения **69** в случае распада проходит в тех же условиях, что и у **66**, хотя акцепторность радикала падает (схема 20).

Схема 20



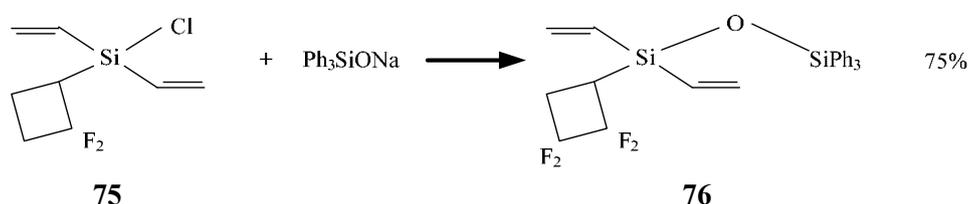
Замена винильного фрагмента у кремния на атом хлора существенно сказывается на устойчивости нового соединения. Так, соединение **72** при 60-70 °С стабильно и β-распад идет только при нагревании в присутствии хлористого алюминия с образованием **73** (схема 21). При этом соединение **72** легко гидролизуетеся и образует дисилоксан **74**:

Схема 21



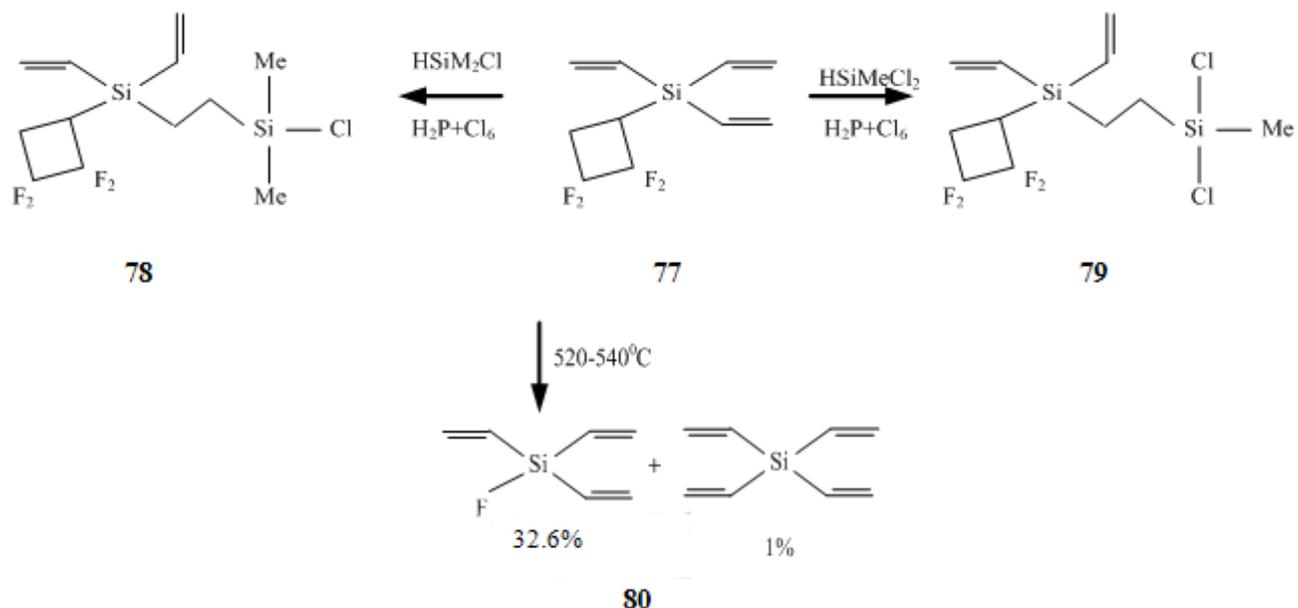
Химические свойства непредельных карбофторхлорвинилсиланов представлены на схемах 16-18. Так, 2,2,3,3-тетрафторциклобутилдивинилхлорсилан (**75**) реагирует с трифенилсилолятом натрия с образованием соответствующего силоксана **76** (схема 22):

Схема 22



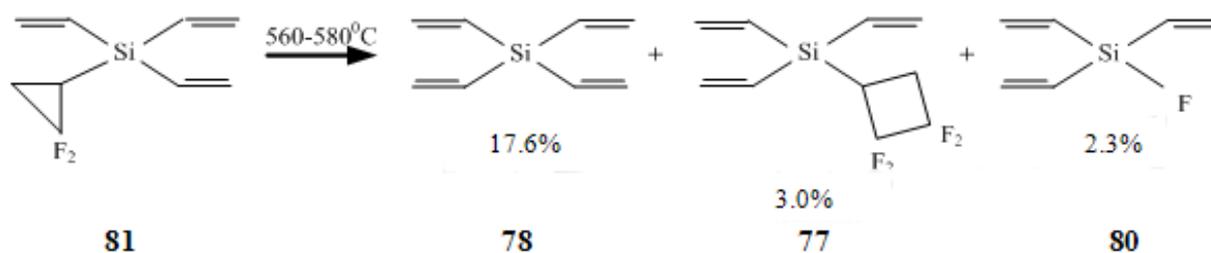
Имеются особенности в реакционной способности и у 2,2,3,3-тетрафторциклобутилтривинилсилана (**77**).

Схема 23



Последний вступает в каталитическую реакцию гидросилилирования с диметилхлорсиланом с образованием продукта **78** с 95% выходом, а с метилдихлорсиланом образует продукт **79**. При нагревании до температуры 520-540 °С он разлагается до тривинилфторсилана и тетравинилсилана. Путь образования последнего не представляется очевидным (схема 24).

Схема 24



Имеются особенности в реакционной способности и у 2,2,3,3-тетрафторцикло-бутил-тривинилсилана (77). Последний вступает в каталитическую реакцию гидроксисилилирования с диметилхлорсиланом с образованием продукта 78 с 95% выходом, а с метилдихлорсиланом образует продукт 79. При нагревании до температуры 520-540 °С он разлагается до тривинилфторсилана и тетравинилсилана. Путь образования последнего не представляется очевидным (схема 24).

Заключение

Таким образом, используя полученный из тетраалкоксисиланов тетравинилсилан можно синтезировать большое число разнообразных кремнийорганических соединений, в том числе и важных с точки зрения практического использования.

Экспериментальная часть

1. Гидрохлорирование непредельных силанов

1.1 Гидрохлорирование тривинилсилана. В 4-х горлую колбу (V = 250 мл), снабжённую мешал-кой, холодильником, термометром и барботером, помещали 0.008 моля (M) (1.3 г) FeCl₃ и через холодильник прибавляли 0.5 M (55 г) тривинилсилана. Через расходомер в колбу подавали хлористый водород в течение 2-х часов при постоянном перемешивании реакционной массы. При подаче хлористого водорода температура в колбе постоянно возрастала и достигала 52 °С. К концу опыта температура падала до 40 °С. После ввода расчётного количества хлористого водорода – 20 г, прекращали его подачу. Барботер заменяли насадкой Вюрца и отгоняли из колбы реакционную смесь от катализатора, при пониженном давлении (20 мм рт. ст.). При ректификации отгона выделены Vin₂ClSiH (выход 61.5%); VinCl₂SiH (выход 26.6%). Примечания:

- 1) Перед началом синтеза прибор сушиться в токе азота.
- 2) Исходный тривинилсилан перед синтезом подвергали ректификации и сушке над CaCl₂, % содержание Vin₃SiH составляло 98.5%.
- 3) Содержание ТГФ в исходном Vin₃SiH не должно превышать 0.05%.

1.2 Гидрохлорирование тривинилметилсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали 0.5 M тривинилметилсилана (62 г), 0.008 M (1.3 г) FeCl₃, расход HCl – 6 л/ч. За два часа получены с выходом 74% – MeClSiVin₂, с выходом 12% – MeCl₂SiVin.

1.3. Гидрохлорирование тривинилхлорсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали 0.5 M тривинилхлорсилана (145 г), 0.04 M (6.4 г) FeCl₃, расход HCl – 8 л/ч. В ходе синтеза температура возрастала до 70 °С. После введения расчётного количества хлористого водорода (0.6 м), ректификацией выделен Vin₂SiCl₂ (выход 78%).

1.4. Гидрохлорирование тетравинилсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали 0.5 M тетравинилсилана (68 г), 0.008 (13 г) FeCl₃, расход HCl(г) – 6 л/ч. В течении 2х часов температура в колбе поднималась с 30 до 60 °С. Получены Vin₃SiCl (выход 88%); Vin₂SiCl₂ (выход 1%).

1.5. Гидрохлорирование 2,2,3,3-тетрафторциклобутилтривинилсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали 0.5 М 2,2,3,3-тетрафторциклобутилтривинилсилана, 0.02 М (3.2 г) FeCl₃, расход хлористого водорода – 6 л/ч. За время синтеза (2ч) температура возрасла до 55 °С. С выходом 90% получен 2,2,3,3-тетрафторциклобутилтривинилсилан.

1.6. Гидрохлорирование *гем*-дифторциклопропилтривинилсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали 0.25 М (46.5 г) *гем*-дифторциклопропилсилана, 0.02 М (3.2 г) FeCl₃, расход хлористого водорода – 3 л/ч. Температура возрастает за время подачи расчётного количества хлористого водорода (0.4 М) до 60 °С. С выходом 85% получен *гем*-дифторциклопропилдвинилхлорсилан.

1.7. Гидрохлорирование диметилдвинилсилана. В 4х горлую колбу (V = 100 мл), снабжённую мешалкой, холодильником, термометром и барботером загружали 1 г FeCl₃ и 28 г. Me₂SiVin₂. При перемешивании пропускали хлористый водород со скоростью 3 л/ч. Температура в колбе возрасла до 50 °С, затем к концу синтеза спадала. Окончание опыта определяли по данным хроматографического анализа реакционной смеси. После отгонки от катализатора и ректификации отгона выделены Me₂VinSiCl и Me₂VinSiCl₂ с выходами 75.0% и 5% соответственно.

1.8. Гидрохлорирование дивинилдихлорсилана. Прибор для синтеза, методика проведения эксперимента, примечания, аналогичны п.1.1.

Загружали Vin₂SiCl₂ – 38 г, FeCl₃ – 0.06 М (9.7 г). Расход хлористого водорода 6 л/ч. Подано 0.5 М хлористого водорода. После отгонки от катализатора и ректификации отгона получены Cl₂VinSiCH₂-CH₂Cl (выход 60%), и Cl₂Si(CH₂CH₂Cl)₂ (выход 9%).

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) реакционных смесей проводил на колонке длиной 2 м, фаза – 5% SE-30 на Хроматоне-Н. Газ-носитель – гелий, расход-30 мл/мин, Tдет = 280 °С; Tисп = 275 °С; Tкол = 30-250 °С; WT = 120 с/мин.

2. Термоконденсации алкенилсиланов с органофторидами

2.1. Термоконденсация алкенилсиланов с тетрафторэтиленом. Реактор для термоконденсации представляет собой кварцевую трубу диаметром 28 мм и длиной 400 мм, снабжённую электрообогревателем и теплоизоляционным кожухом. По всей длине реактора располагается карман для термодары, позволяющий изменять температуру в любой точке реакционной зоны. Через кварцевый реактор, пропускали смесь винил- или алкенилсилана и тетрафторэтилена в мольном соотношении (1:1 : 1:4) при температуре 380-600 °С и времени контакта от 30 до 120 с. Продукты реакции конденсировали и разделяли путём ректификации. Анализ реакционных смесей, промежуточных фракций и целевых продуктов осуществляется методом ГЖХ, твёрдая фаза – «Хроматрон-NAW», жидкая фаза – 5% «Silicon-SE-30», газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, Tдет = 280 °С.

Примечание: При разогреве реактора и охлаждении его после синтеза необходима продувка всей системы азотом. На выход из системы в течение всего синтеза подаётся азот.

2.2. Термолиз карбофторсиланов. Исследуемый непредельный карбофторсилан в токе азота пропускали через кварцевый реактор, разогретый до требуемой температуры. Продукты реакции конденсировали, хроматографировали и выделяли для идентификации. При изучении влияния :CF₂ на ход процесса циклообразования, через реактор пропускали дифторхлорметан в заданном соотношении (1:1)

3. β-Распад β-хлорэтилвинилсиланов

В колбу, снабжённую термометром и прямым холодильником помещали исследуемый β-хлорэтилвинилсилан и нагревали до заданной температуры, при необходимости добавляли катализатор: FeCl₃, AlCl₃. Через определенные промежутки времени хроматографировали отгон и исходную смесь. Образование хлорсилана определяли методом ГЖХ.

4. Гидролиз карбофторсиланов

4.1. Получение соединения (68). В 4х горловую колбу, объемом 150 мл, снабжённую холодильником, капельной воронкой, мешалкой и термометром помещали 50 мл воды и при перемешивании прибавляли 67. После прибавления всего количества хлорсилана (23 г), перемешивание продолжали в течении 30 минут, после расслоения реакционной массы. Органический слой (нижний) отделили на воронке и сушили над CaCl₂ в течение 12 часов. Затем органический слой подвергали вакуумной разгонке и получили с 95% выходом дисилоксан 68. Tкип. = 54-550/1мм рт.ст.; n_D²⁰ = 1.4405; d₄²⁰ = 1.2528.

4.2. Получение соединения (71). Прибор и методика проведения аналогична п.4.1. В качестве хлорсилана использовали 70. С 90% выходом получен дисилоксан 71. Tкип. = 90/1.5 мм рт.ст.; n_D²⁰ = 1.4405; d₄²⁰ = 1.0967.

4.3. Получение соединения (74). Прибор и методика проведения аналогична п.4.1. В качестве хлорсилана использовали 72. С 85% выходом получен дисилоксан 74. Tкип. = 145/12мм рт. ст.; n_D²⁰ = 1.4425; d₄²⁰ = 1.3610.

4.4 Синтез соединения (76).

а) Получение силанолята Ph_3SiONa . В 4х горловую колбу ($V = 250$), снабжённую обратным холодильником с головкой для отбора фракций, мешалкой, термометром, воронкой, загружали: 3.4 г (0.08 М) NaOH , 10 мл толуола и 2.7 г (0.08 М) метанола. При перемешивании прибавляли из капельной воронки Ph_3SiH в количестве 19 г (0.07 М), растворённого в 20 мл толуола. По мере прибавления раствора Ph_3SiH в толуоле температура в колбе растёт, выделяется H_2 . После прибавления расчётного количества силана, температура в колбе равна 35°C . Реакционная масса прогревается до полного прекращения выделения H_2 и выдерживается в течение 30 минут.

б) К полученному в п. 4.4 (а) силаноляту ($T = 20\text{-}24^\circ\text{C}$) по каплям прибавляли хлорсилан **75**, в количестве 17 г. При прибавлении температура возрастает на 10°C . После прибавления хлорсилана реакционную массу выдержали 20 минут при комнатной температуре и затем разлагали 150 мм воды. Экстрагировали органику эфиром, промывали экстракт водой, сушили над CaCl_2 в течении 20 часов. Эфир и толуол отгоняли простой перегонкой, остаток подвергали вакуумной разгонке. С 75% выходом получили дисилоксан **76**.

Ткип. = $208\text{-}209^\circ\text{C}/2$ мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1.5430$; $d_4^{20} = 1.1909$.

4.5. Гидросилилирование соединения (77). В 3-х горловую колбу ($V = 100$ мл), снабжённую обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали 47.2 г (0.2 М) **77** и 19 г диметилхлорсилана, затем прибавляли через холодильник три капли катализатора Спайера. Реакция протекает бурно, в течение нескольких секунд. Разгонкой под вакуумом с 95% выходом выделен бис-силлилэтан **78**. Ткип. $^\circ\text{C} = 136^\circ/10$ мм.рт.ст.; $n_D^{20} = 1.4490$; $d_4^{20} = 1.1409$. По аналогичной методике получен и другой бис-силлилэтан **79**, где в качестве гидросилана использован MeCl_2SiH . Ткип. $^\circ\text{C} = 147/10$ мм.рт.ст.; $n_D^{20} = 1.4570$; $d_4^{20} = 1.2341$.

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре *T-60A (Varian)* с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон CHCl_3 . Спектры ЯМР ^{13}C для 30%-ных растворов в CDCl_3 получены на импульсном Фурье-спектрометре *WP-80 («Bruker»)* на частоте 20.1 МГц.

Выводы

1. Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырьё может служить исходным веществом для получения базовых прекурсоров кремнийорганической химии.
2. Системный подход к разработке методов синтеза и технологий моно-, ди-, три-, тетравинилсиланов и их производных (реакции винилирования, *гем*-дифторциклопропилирования, тетрафторциклобутилирования, гидрохлорирования/ β -элиминирования, гидролиза и т.д.), делает эти соединения доступными для углубленного научно-прикладного изучения.
3. Склонность бетаэтилсиланов к β -расщеплению определяется характером заместителей у атома кремния: введение винильных групп ускоряет процесс.

Литература

- [1] Fattachova A.N., Ofitserov E.N., Dijakov V.M. *FEMS Letters*. **1987**. Vol.48. P.317-320.
- [2] Fattachova A.N., Ofitserov E.N., Garusov A.V. *Biodegradation*. **1991**. Vol.2. P.107-113.
- [3] Офицеров Е.Н., Фаттахова А.Н., Чирко Е.П. *Биологические науки*. **1992**. Вып.4 (340). С.100-105.
- [4] Фаттахова А.Н. *Диссертация к.б.н. Казань*. **1987**.
- [5] Ofitserov E.N., Dyakov V.M., Feduykhina E.G., Ubaskina Yu.A. *Abstracts. 4th European silicon days. UK*. **2007**. P.170.
- [6] *Патент DE 100 372 70.8-41*. Silicatein-vermittelte Synthese von amorphen Silikaten und Siloxanen und ihre Verwendung. Anmelder und Erfinder: W.E.G. Müller, B. Lorenz, A. Krasko und H.C. Schröder.
- [7] *Патент PCT/EP01/08423*. Silicatein-mediated synthesis of amorphous silicates and siloxanes and use thereof. Anmelder und Erfinder: W.E.G. Müller, B. Lorenz, A. Krasko und H.C. Schröder.
- [8] *Патент DE 102 461 86.4*. Abbau und Modifizierung von Silicaten und Siliconen durch Silicase und Verwendung des reversiblen Enzyms. Erfinder: W.E.G. Müller, A. Krasko und H.C. Schröder.
- [9] *Патент DE 197 03 025 (Patent erteilt)*. Verfahren zur Messung von Konzentrationen sowie zur kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Messung des Umsatzes und der Geschwindigkeit enzymatischer oder nicht-enzymatischer Reaktionen von Pyrophosphaten und/oder linearen Polyphosphaten unter Ausschluß von zyklischen Polyphosphaten

- БЕСХЛОРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВИНИЛСИЛАНЫ.* ____ 1-17
als auch von Orthophosphaten in einer Probe sowie Anwendung des Verfahrens. Anmelder und Erfinder: B. Lorenz, W.E.G. Müller und H.C. Schröder
- [10] *Патент* DE 43 09 248 A 1. Modifikation von Metalloxiden mit Polyphosphaten oder ähnlichen Verbindungen und ihre Anwendung. Anmelder und Erfinder: B. Lorenz, S. Marmé, K. Unger, H.C. Schröder und W.E.G. Müller.
- [11] *Патент* DE 102 10 571.5. Zusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von modifiziertes fibrilläres Chitin und potenzierende Zusatzstoffe enthaltenden, biologisch hochaktiven Präparaten und ihre Anwendung als Protektions- und Nahrungsergänzungsmittel während der prä- und postnatalen Entwicklung und adulter Lebensphasen bei Mensch und Tier. Anmelder und Erfinder: W.E.G. Müller, H.C. Schröder, B. Lorenz, O.F. Senyuk und L.F. Gorowo.
- [12] Офицеров Е.Н. Химия и технология продуктов круговорота кремнезема. Обзор. Сб. Изучение и применение трепелов и диатомитов. *Чебоксары. 2000.* С.9-29.
- [13] Офицеров Е.Н., Убаськина Ю.А. Роль гидроксидорганических соединений в биогеохимическом круговороте кремния. Обзор. Сб. Исследования и прикладные применения кремнистых пород. *Чебоксары. 2002.* С.12-27.
- [14] Лисин А.Ф., Крончева О.А., Красноперова О.Г., Офицеров Е.Н. Оптимизация условий получения жидкого стекла на основе диатомита. Обзор. Сб. Изучение и применение трепелов и диатомитов. *Чебоксары. 2000.* С.120-128.
- [15] *Патент* RU N 2319665 "Способ переработки неорганических силикатов и кремнеземсодержащего сырья". Лермонтов С.А., Малкова А.Н. 26.05.06.
- [16] Лермонтов С.А., Малкова А.Н. *Изв. РАН, сер. хим. 2007.* №3. С.421-423.
- [17] Малкова А.Н., Лермонтов С.А. Удобный способ растворения двуокси кремния во фторангидридах карбоновых кислот. *Электронный журнал "Структура и динамика молекулярных систем". 2008.* №3. С.138-141.
- [18] Гаврилова Л.А. и др. *Координационная химия. 1986.* Т.12. С.489-492.
- [19] Чехлов А.Н., Ткачев В.В., Лермонтов С.А. *Ж. стр. химии. 2003.* Т.44. С.1165-1168.
- [20] Adley A.D., Bird P.H., Traser A.R., Onyszchuk M. *Inorg. Chem. 1972.* Vol.11. P.1402-1409.
- [21] Малкова А.Н., Лермонтов С.А. Новый подход к синтезу кремнийорганических соединений. *Электронный журнал "Структура и динамика молекулярных систем". 2008.* №1. С.129.
- [22] *АС СССР. №12991150, 1985г.*
- [23] Дёрфлинг К. Гормоны растений. Системный подход: пер. с англ. М.: Мир. 1985. 304с.
- [24] Муромцев Г.С., Чкаников Д.И., Кулаева О.Н., Гамбург К.З. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений. М.: Агропромиздат. 1987. 383с.
- [25] Петров А.Д. и др. «Синтез кремнийорганических мономеров». М. изд. А.Н. СССР. 1961. 551с.
- [26] Ciba-Geigy A.G. Haloalkylsilanes and plant growth regulating compositions containing them. *Israeli. 41.578. С.А. 1979.* Vol.90. 168725X.
- [27] *АС СССР. №1193153, 1985 г.*
- [28] Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Логинов С.В. Особенности гидрохлорирования винилсиланов с несколькими винильными группами при атоме кремния. *ЖОХ. 1985.* Т.55. Вып.6. С.1345-1350.
- [29] Loginov S.V., Dyakov V.M., Ofitserov E.N. Hydroxy Amine-Based Bioactive Silicon Compounds. Abstracts 4st European Silicon Days 2007, Bath, England.
- [30] Loginov S.V., Dyakov V.M., Voronkov M.G. Wound Healing Effects of Some Silocanes and Silatranes/Abstracts 2st European Silicon Days 2003, Munich, P.130.
- [31] Nickell L.G. (1976) *Outlook on Agri* 9, 57
- [32] Fedin M.A., Gyska M.N., Penyazkova N.V., Sochilin E.C., Al'sing T.K.: *USSR 640 710 (1.9.75/5.1.79)*
- [33] Bollinger F.J., D'Amico J.J., Hansen D.J.: *US 4 124375 (12.10.77/7.11.78)*
- [34] Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Логинов С.В., Щербинин В.В. Взаимодействие винилсиланов с тетрафторэтиленом. *ЖОХ. 1984.* Т.54. Вып.10. С.2302-2306.