

О некоторых этапах развития химии азотсодержащих кремнийорганических соединений в России и ее роли при создании новых продуктов и материалов

On some stages of the development of the chemistry of nitrogen-containing organosilicon compounds in Russia and its role in the creation of new products and materials

А.Д. КИРИЛИН, Л.О. БЕЛОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

A.D. KIRILIN, L.O. BELOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

belova.lya@inbox.ru

Представлен анализ достижений в области химии и технологии элементоорганических соединений за период с 1959 года по настоящее время.

Показано, что совместный аммонолиз различных органохлорсиланов позволяет получать полиорганосилазаны, которые используются в качестве теплоустойчивого клея холодного отверждения для силиконовых резин; что соединения, содержащие Si–N-связи, позволяют создавать материалы, способные работать при высоких температурах и обладающие повышенными термической и химической стойкостью, большой механической прочностью, высокими электроизоляционными, полупроводниковыми и другими ценными свойствами. Получаемые эластомеры применяются в радиоэлектронике, электротехнике, транспортном машиностроении, строительстве и медицине, а синтезированные карбаминосиланы находят широкое применение как аппреты для стекловолокна в производстве стеклопластиков, вулканизирующих агентов и катализаторов отверждения силиконовых композиций, отвердителей эпоксидных смол, гидрофобизаторов, а также как сырье при создании материалов, пригодных для использования в газоразделяющей мембранной технике.

Результатом последних исследований стали: разработка нового, экологически чистого метода синтеза кремний-производных аминокислот и создание термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

Ключевые слова: химия и технология элементоорганических соединений, азотсодержащие кремнийорганические соединения, герметизирующие заливочные композиции

This article presents an analysis of the achievements in the field of chemistry and technology of organoelement compounds for the period from 1959 to the present.

It is shown that the combined ammonolysis of various organochlorosilanes allows to obtain polyorganosilazanes, which are used as heat-resistant cold-curing adhesives for siloxane rubbers; that compounds containing Si–N bonds allow to create materials capable of operating at high temperatures, possessing increased thermal and chemical resistance, high mechanical strength, high electrical insulation, semiconductor and other valuable properties. The resulting elastomers are used in radio electronics, electrical engineering, transport engineering, construction and medicine, and the synthesized carbaminosilanes are widely used as coupling agents for glass fiber in the production of fiberglass, vulcanizing agents and catalysts for curing silicone compositions, hardeners for epoxy resins, water repellents and as raw materials in the creation of materials suitable for use in gas-separating membrane technology.

The results of recent studies were: the development of a new, environmentally friendly method for the synthesis of silicon derivatives of amino alcohols and the creation of heat- and fire-resistant casting compositions for sealing high-voltage and high-frequency equipment.

Keywords: chemistry and technology of organoelement compounds, nitrogen-containing organosilicon compounds, sealing casting compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-35-39

В России развитие химии азотсодержащих кремнийорганических соединений как самостоятельного направления химии элементоорганических соединений с момента ее возникновения и до настоящего времени неразрывно связано с Институтом тонких химических технологий «МИРЭА – Российский технологический университет».

В 1959 г. в Московском институте тонких химических технологий была создана единственная в СССР кафедра синтеза элементоорганических и неорганических полимеров (СЭО и НП), где под руководством академика К.К. Андрианова были начаты работы по химии азотсодержащих кремнийорганических соединений. Первые итоги этих исследований были подведены в докторской диссертации Д.Я. Жинкина «Получение и свойства органо-аминосиланов и органосилазанов» в 1968 г. [1].

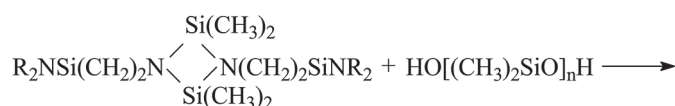
Было установлено, что, как и в случае гидролитической конденсации органохлорсиланов или их смесей, аминирование органо-

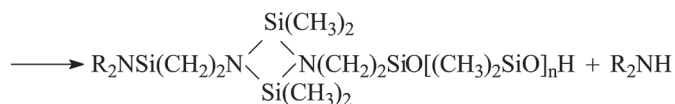
хлорсиланов приводит к образованию смеси продуктов, содержащей соединения аминной, силизановой и смешанной аминосилазановой структуры.



Состав смеси зависит от строения исходных органохлорсиланов и условий проведения реакций.

Кроме того, К.А. Андриановым было показано, что конденсация N,N'-бис(диалкиламинодиметилсилил)циклодисилазанов с полидиметилсилоксан- α,ω -диолами протекает по следующей схеме [2]:



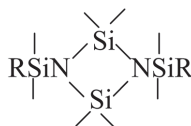


R = H, Me, Et

Гидролиз полиорганосилазанов в нейтральной и щелочной средах проходит медленно, однако при выдержке их на воздухе через 24–48 часов происходит замена на силоксановые 80–85% силановых связей, а образующиеся при таком гидролизе полиорганосилоксаны являются стабильными и обладают, по сравнению с полиорганосилоксанами, полученными обычными методами, более высокими физико-механическими характеристиками и лучшей адгезией к различным материалам.

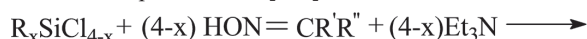
Установлено также, что совместный аммонолиз различных органохлорсиланов позволяет получать полиорганосилазаны, которые используются в качестве теплостойкого клея холодного отверждения для силоксановых резин. Клеевое соединение имеет высокую прочность, устойчиво в интервале температур от минус 60°C до плюс 250°C, выдерживает длительное старение и является водостойким.

С 1978 по 1980 гг. Дмитрий Яковлевич Жинкин возглавлял кафедру СЭО и НП. Именно в этот период под его руководством был опубликован обзор «Успехи химии соединений циклосилазановой структуры» [3].



В этом обзоре впервые сделана попытка создания четкой номенклатуры четырехчленных циклических силановых систем, описаны способы их получения и свойства, а также области практического использования. Именно здесь было показано, что соединения, содержащие Si–N-связи, позволяют создавать материалы, способные работать при высоких температурах, обладающие повышенными термической и химической стойкостью, большой механической прочностью, высокими электроизоляционными, полупроводниковыми и другими ценными свойствами.

В 1960–1961 гг. в институте химии силикатов и Ленинградском государственном университете З.И. Сергеевой и М.Г. Воронковым были впервые получены кремнийорганические эфиры гидроксисиламина и его производных [4–6].



Позже в ГНИИХТЭОС Г.В. Рясным и Н.С. Федотовым был разработан наиболее простой способ синтеза силиловых эфиров оксимов, заключающийся во взаимодействии хлорсилана с раствором ацетоксида в толуоле при кипячении и постоянном удалении азотом образующегося хлористого водорода [7, 8]:

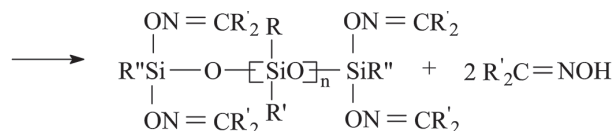
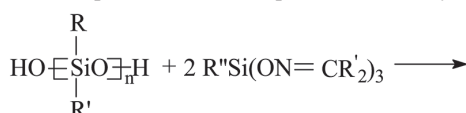


Этим методом на опытном заводе ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС до сих пор выпускают партии оксиматов кремния [9, 10].

Такой высокий интерес к этим соединениям вызван, прежде всего, возможностью их использования в качестве катализаторов холодного отверждения (сшивающих агентов) низкомолекулярных силиконовых каучуков.

Использование силиловых эфиров оксимов в качестве катализаторов холодного отверждения приводит к получению полисилоксановых материалов, обладающих хорошими диэлектрическими, адгезионными, термическими и другими физико-химическими свойствами. Например, в ряде случаев получаемый материал имеет относительное удлинение 500–800%.

Процесс отверждения можно представить следующим образом:



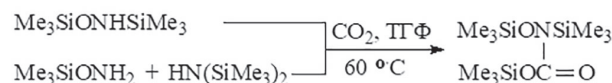
R = Alk, Alkenyl, Ar, RO, Ac

R' = Alk, Ar; R'' = Alk; n = 5 ÷ 10000

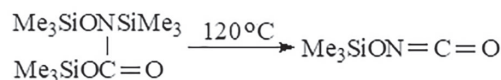
Получаемые эластомеры применяются в радиоэлектронике, электротехнике, транспортном машиностроении, строительстве и медицине.

Вопросам синтеза, строения, химических свойств и областей прикладного использования кремнийорганических эфиров гидроксисиламина и его производных в дальнейшем были посвящены ряд обзоров и монографий [11–17].

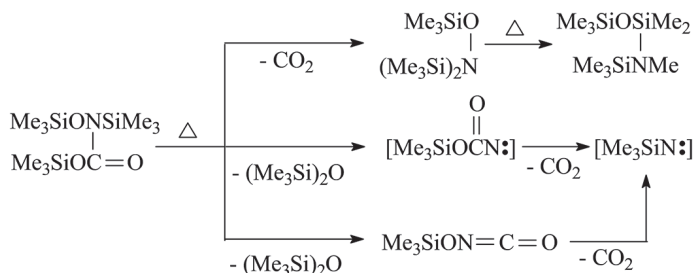
Было установлено [18], что о-триметилсилил- и N,O-бис(триметилсилил)гидроксисиламин не вступают в реакции карбоксилрования и N-силоксикарбонилирования, однако использование ТГФ позволяло синтезировать N,O,O'-трис(триметилсилил)окси-карбаминую кислоту:



Нагревание N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминовой кислоты позволяет получать триметилсилоксиизоцианат [18–20]:

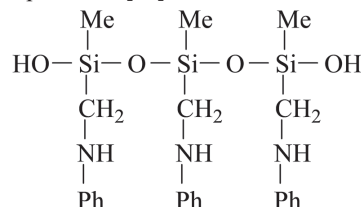


Установлено, что N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминовая кислота может служить источником нитренов [21, 22]:



И, наконец, показано, что использование N,O,O'-трис(триметилсилил)-оксикарбаминовой кислоты позволяет на 2,5% увеличить полноту сгорания реактивного топлива [23].

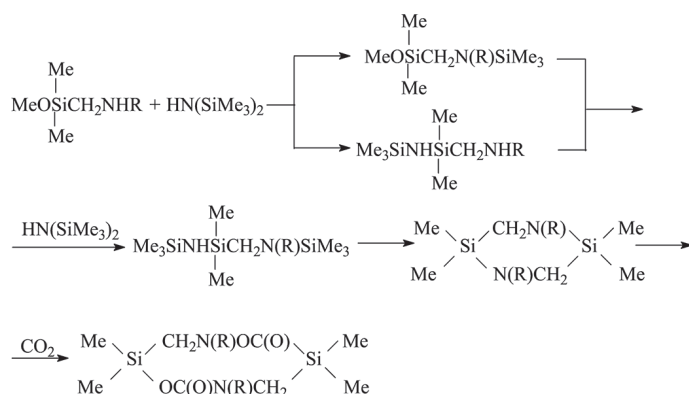
В 1957 г. К.А. Андриановым была показана возможность получения азотсодержащих органосилоксанов, исходя из карбофункциональных кремнийорганических соединений с атомом хлора в углеводородном радикале [24]:



Позже А.Д. Петров [25] разработал метод синтеза γ-аминопропил-триэтоксисилана, основанный на гидросилировании β-циан-этилтриэтоксисилана с применением катализаторов:



В 1997 г. кафедра СЭО и НП была переименована в кафедру химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова (ХТЭОС). На кафедре профессором А.Д. Кириным с сотрудниками эти и другие карбаминосиланы были использованы при получении линейных и гетероциклических продуктов, в том числе силапиперазинов и производных 1,6-диокса-3,8-диаза-5,10-дисилациклодекан-2,7-диона [26–31]:



Синтезированные карбаминосиланы находят широкое применение как аппреты для стекловолокна в производстве стеклопластиков, вулканизирующих агентов и катализаторов отверждения силиконовых композиций, отвердителей эпоксидных смол, гидрофобизаторов, и как сырье при создании материалов, пригодных для использования в газоразделяющей мембранной технике [32–36].

В лаборатории химии элементоорганических соединений института органического синтеза АН Латвийской ССР (г. Рига) Э.Я. Лукевицем, Л.И. Либерт и М.Г. Воронковым, а затем в ГНИИХТЭОС и на кафедре ХТООС были проведены исследования в области химии кремнийпроизводных аминспиртов [37–41].

Установлено, что аминспирты и их производные являются биогенными аминами, играющими весьма важную роль в жизненных процессах организмов (холин, ацетилхолин). На их основе был создан ряд лекарственных препаратов (эфедрин, пентафен, димедрол, новокаин, дикаин, спазмолитин, адреналин, устимон и др.). Показано, что кремнийорганические производные аминспиртов можно использовать в качестве гидрофобизаторов, отвердителей эпоксидных смол и диспергирующих агентов.

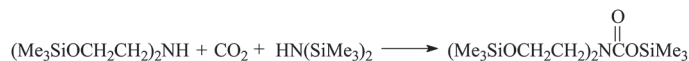
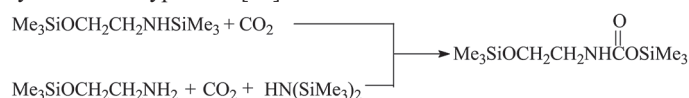
Под руководством М.Г. Воронкова изучены свойства органических полиэдрических соединений кремния – силатранов со связями:



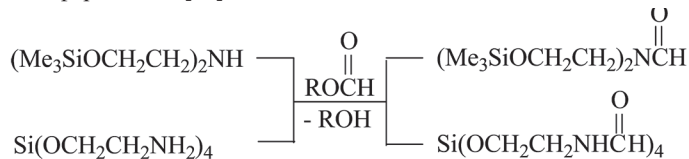
которые, в отличие от силоксанов, оказались весьма лабильными и легко подвергались биодegradации в воде, почве и организмах лабораторных животных:



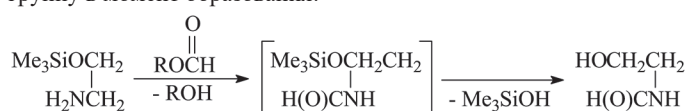
Оказалось, что кремнийпроизводные аминспиртов легко вступают в реакции карбоксилирования и N-силоксикарбонилирования и, независимо от того, какой аминспирт используется, образуют O-силилуретаны [42]:



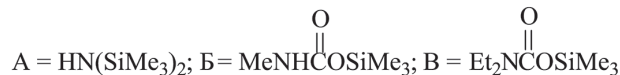
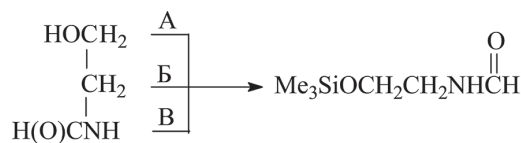
Силилированные по кислороду аминспирты легко превращаются в реакциях с органическими формиатами в соответствующие формиамиды [43]:



В случае N-[β-(триметилсилокси)]этиламина первичный продукт реакции с формиатом, как оказалось, является активным силилирующим реагентом и легко теряет свою триметилсилильную группу в момент образования:



Именно поэтому для получения ценного в прикладном плане [44] N-[β-(триметилсилокси)]этилформиамид (отвердитель К-161 – высокоэффективный катализатор отверждения электроизоляционных эмалей на эпоксидной основе) был разработан двухстадийный метод синтеза, позволяющий использовать ряд силилирующих агентов:



В 1977 г. в Дзержинском филиале ГИАП [45] был разработан способ получения N,N'-бис(триметилсилилметил)карбодиимида с использованием гексаметилдисилазана и цианамид.

Этот метод заключался в смешивании гексаметилдисилазана с цианамидом и каталитических количеств сульфата аммония в среде диизопропилового эфира и последующем кипячении реакционной массы. Выход целевого продукта составлял 95%:

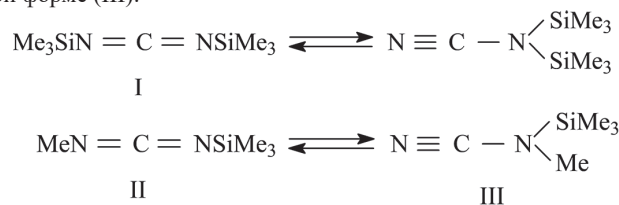


В дальнейшем этот метод был усовершенствован путем замены труднодоступного и токсичного цианамид на его димер – дициандиамид (циангуанидин).

Силилкарбодиимид получали нагреванием при 120–160°C дициандиамид с гексаметилдисилазаном в присутствии сульфата аммония в течение 7–19 часов. Выход N,N'-бис(триметилсилилметил)карбодиимида достигал от 82 до 90%:



Сначала считали, что N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид существует исключительно в карбодиимидной форме (I), в то время как его N-метилзамещенный аналог (II) – и в изомерной нитрильной форме (III):



Позже было осуществлено моделирование и расчет молекулярных и электронных структур обоих соединений с целью определения термодинамических и кинетических параметров реакции N,N'-переноса триметилсилильной группы [46].

Полученные результаты (рис. 1) однозначно указывают на то, что, как в первом случае, так и во втором, возможно существование лишь карбодиимидных форм (I) и (II).

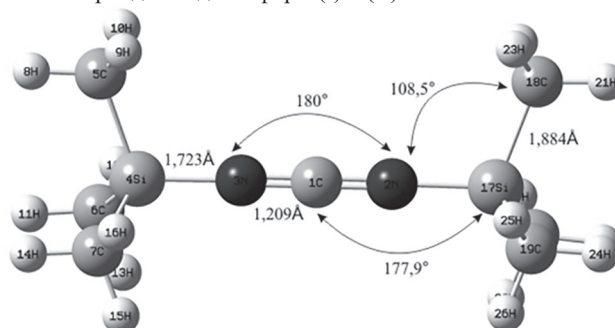


Рис. 1. Общий вид молекулы N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида.

Оптимизированный нами способ получения N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида [47] позволил осуществить наработку его укрупненных партий (согласно договорам с ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС) для создания Si/C(N)-керамики.

N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид используют [48] как гидростабилизатор полиуретанов, а его кремнийфункциональные аналоги – в качестве присадок к ферромагнитным жидкостям на основе полиэтилсилоксанов.

Олигоорганокарбодиимиды применяются в качестве изоляционных покрытий и компонентов высокотемпературных красителей.

Из тетрахлор-1,2-диметилдисилана и N,N'-бис(триметилсилил)-карбодиимида получают Si/C/N гели.

Высокощитый керамический прекурсор получают и при реакции метилтрихлорсилана с N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом.

Поликарбодиимиды подвергают термическому разложению при 1100°C в атмосфере аргона, в результате чего образуется аморфный Si/C/N композит.

В 2024 г. кафедра ХТЭОС вошла в состав кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов и продолжает научные исследования в области химии азотсодержащих кремнийорганических соединений с целью создания новых продуктов и материалов.

Результатом этих исследований стали разработка нового, экологически чистого метода синтеза кремнийпроизводных аминокислот [49, 50] и создание термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры [51].

Литература

1. Жинкин Д.Я. Получение и свойства оргоаноаминосиланов и оргоаносилазанов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1968. 36 с.
2. Андрианов К.А., Тебенева Н.А., Петрова И.М., Котрелев Г.В. Поликондесация N,N'-бис(оргоаноаминосилил)циклодисилазанов с α,ω-дигидроксиполидиметилсилоксанами // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. №5. С. 1101–1103.
3. Жинкин Д.Я., Варежкин Ю.М., Моргунова М.М. Успехи химии соединений оргоаносилазановой структуры // Успехи химии. 1980. Т. 49, №12. С. 2314–2343. DOI:10.1070/RC1980v049n12ABEN002534.
4. Долгов Б.Н., Сергеева З.И., Зубкова П.А. Кремнийорганические эфиры оксидов // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1960. Т. 30, №5. С. 951.
5. Долгов Б.Н., Сергеева З.И., Зубкова П.А., Воронков М.Г. Кремнийорганические эфиры алифатических альдоксидов // ЖОХ. 1960. Т. 30, вып. 10. С. 3347–3352.
6. Сергеева З.И., Матвеева З.М., Воронков М.Г. Кремнийорганические эфиры оксидов, бензальдегида и о-оксисбензальдегида // ЖОХ. 1961. Т. 31, вып. 6. С. 2017–2023.
7. Авт. свид. №724514 СССР, МПК C07F 7/10. Способ получения силиловых эфиров оксидов: № 2545411: заявл. 21.11.1977; опубл. 30.03.1980 / Рясин Г.В., Федотов Н.С., Миронов В.Ф.; заявитель не указан, 3 с.
8. Рясин Г.В., Федотов Н.С., Лукьянова И.А. Удобный способ получения силиловых эфиров ацетоксида // ЖПХ. 1974. Т. 47. С. 2599.
9. Рясин Г.В. Синтез, свойства и технология получения силиловых эфиров оксидов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1979. 24 с.
10. Кожевников Б.Е. Разработка технологии получения ацетоксида и ацетоксидов кремния непрерывным методом: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1989. 23 с.
11. Федотов Н.С., Рясин Г.В., Миронов В.Ф. Синтез и свойства силиловых эфиров оксидов. М.: НИИТЭХИМ. 1975. 50 с.
12. Козюков В.П., Феоктистов А.Е., Миронов В.Ф. Кремнийсодержащие производные гидроксисилана. I. Силилгидроксаматы. М.: НИИТЭХИМ. 1984. 32 с.
13. Феоктистов А.Е., Миронова Н.В. Кремнийсодержащие производные гидроксисилана. II. Силилгидроксисиланы. М.: НИИТЭХИМ. 1987. 52 с.
14. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Кремнекислородные соединения неметаллов. Производные азота и фосфора. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1988. 365 с. ISBN 5-02-028728-8.
15. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от минус 6 до плюс 500°C // Труды ВИАМ. 2019. N 1 (73). С. 21–30. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30 EDN YVLUGT.
16. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций. // Труды ВИАМ. 2020. №8 (90). С. 35–45. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45.
17. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью. // Труды ВИАМ. 2020. №11 (93). С. 31–37. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37.
18. Миронов В.Ф., Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты // ЖОХ. 1979. Т. 49, вып. 4. С. 944.
19. Шелудяков В.Д., Гусев А.И., Дмитриева А.Б., Лось М.Г., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты. Синтез и рентгеноструктурный анализ О-силилуретанов // ЖОХ. 1983. Т. 53, вып. 10. С. 2276–2280.
20. Шелудяков В.Д., Дмитриева А.Б., Гусев А.И., Апалькова Г.М., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты. Синтез, свойства и рентгеноструктурный анализ О-силилуретанов // ЖОХ. 1984. Т. 54, вып. 10. С. 2298–2301.
21. Шелудяков В.Д., Лебедева А.Б., Кисин А.В., Никишина И.С., Лебедев А.В., Кирилин А.Д. Термические превращения триметилсилилового эфира N-триметилсилил-N-триметил-силоксикарбаминовой кислоты // ЖОХ. 1986. Т. 56, вып. 17. С. 1525–1530.
22. Плетнева М.В. Химические превращения соединений, содержащих связи Si-N и Si-O в реакциях с оргоанохлорсиланами и диоксидом углерода: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 2013. 24 с.
23. Кирилин А.Д. Синтез, свойства и прикладное использование кремнийсодержащих эфиров карбаминовой, карбазиновой, муравьиной и гидроксикарбаминовой кислот: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1991. 42 с.
24. Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез кремнийорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. №5. С. 579–584.
25. Фрейдлин Л.Х., Петров А.Д. Сладкова Т.А. Каталитическое гидрирование кремнийсодержащих β- и γ-нитрилов // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 1876.
26. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.И., Семенова Е.В., Сокова Н.Б., Чернышев Е.Е. Взаимодействие гидридсиланов с диоксидом углерода и вторичными аминами или силиламинами // Изв. АН СССР. Серия хим. 1996. №9. С. 2309–2312.
27. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.И., Чернышев Е.А. Синтез и химические свойства силлапиперазинов и производных 1,6-диокси-3,8-диаза-,10-дисилациклодекан-2,7-диона // Изв. АН СССР. Серия хим. 1996. №10. С. 2407–2414.
28. Коробова Е.А., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Кирилин А.Д. Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические соединения – исходное сырье в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4, №3. С. 64–69. EDN: KYCCZB.
29. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Гаврилова А.В., Коробова Е.А. Использование 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминотил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амина в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // ЖОХ. 2009. Т. 79, вып. 10. С. 1642–1646.
30. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Панфилова В.М., Плетнева М.В., Стороженко П.А. Химические превращения диазолов в реакциях с диметилхлорметилхлорсиланом // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 2. С. 313–316. EDN: NVUFLJ.
31. Shutko E.D., Belova L.O., Pletneva M.V., Golub N.A., Kirilin A.D. The use of chloro(chloromethyl)dimethylsilane in the synthesis of silicon pyrrole derivatives // INEOS OPEN. 2024. 7 (1-3). PP. 83–84. DOI: 10.32931/ieo2435a.
32. Родионов Е.С. Синтез и превращения 2,5-дисиллапиперазинов и линейных N- и C-силилалкиламинов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1973. 23 с.
33. Чернышев Е.А., Белякова З.В., Князева Л.К. Аминопропилтриэтоксисилан. М.: НИИТЭХИМ. 1985. 32 с.
34. Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны. М.: Химия. 1990. 240 с. ISBN 5-7245-0566-5.

35. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия. 1975. 296 с.
36. Белова Л.О. Новые подходы к синтезу и применению ди-азотсодержащих кремнийорганических соединений: автореф. дисс.: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. М., 2011. 48 с.
37. Либерт Л.И. Кремнийорганические производные аминспиртов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. Рига, 1969. 23 с.
38. Лукевиц Э.Я., Либерт Л.И., Воронков М.Г. Кремнийорганические производные аминспиртов // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 2005–2024. DOI:10.1070/RC1970v039n11ABEH002054.
39. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне. 1971. 327 с.
40. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. Новосибирск: Наука. 1978. 208 с.
41. Стороженко П.А., Егоров М.П., Расулов М.М. Прототраны. М.: РАН. 2023. 276 с. ISBN 978-5-907645-04-2.
42. Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Гусев А.И., Шарапов В.А., Миронов В.Ф. Синтез и рентгеноструктурный анализ силиловых эфиров карбаминовой кислоты // ЖОХ. 1976. Т. 46, вып. 12. С. 2712–2719.
43. Шелудяков В.Д., Кирилина Н.И., Паушкин Я.М., Кирилин А.Д. Синтез карбофункциональных кремнийорганических соединений. Кремнийсодержащие амиды и формамиды // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, №6. С. 1412–1416.
44. Кирилина Н.И. Синтез, свойства и применение амидов муравьиной и карбаминовой кислот, содержащих кремний: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1982. 22 с.
45. Востоков И.А., Дергунов Ю.И., Гордеев А.С. Взаимодействие Si, Ge и Sn-органических соединений с дициандиамином. Новый способ получения элементоорганических карбодиимидов // ЖОХ. 1977. Т. 47, №8. С. 1769–1771.
46. Шамина М.Г., Гаврилова А.В., Литова О.А., Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д. N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид – особенности строения и реакционной способности // Вестник МИТХТ. 2010. Т.5, №2. С. 59–63. EDN: MOTNER.
47. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Шелудяков В.Д., Шамина М.Г., Стороженко П. А. Синтез бесхлорных олигоорганосилилкарбодиимидов для создания Si/C/N-керамики // Пластические массы. 2010. №11. С. 36–38. EDN: TJZCCH.
48. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В. Синтез, свойства и прикладное использование кремнийорганических карбодиимидов: учебное пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет. 2024. 39 с. ISBN 978-5-7339-2394.
49. Mironov D.E., Belova L.O., Golub N.A., Pletneva M.V., Kirilin A.D., Morozova D.V. Silylation of nitrogen-containing compounds using trimethylsilylimidazole in an active medium of hexamethyldisilazane // INEOS OPEN. 2024. 7 (1-3). PP. 44–45. DOI: 10.32931/ieo2420a.
50. Патент №2829137 C1 Российская федерация, МПК C07F 7/10 (2006.01), C07F 7/18 (2006.01). Способ получения триметилсилильных производных азот- и кислородсодержащих соединений: № 023132903: заявл. 12.12.2023; опубл. 24.10.2024 / Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Миронов Д.Е.; заявитель РТУ МИРЭА. 7 с.
51. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Кирилина Н.И., Миронов Д.Е. Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливающих композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры // Тонкие химические технологии. 2024. 19(4). С. 293–309. DOI: 10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309.