

УДК 547.491.6'.246'.258.11

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-, ГЕРМАНИЙ-, ОЛОВО-
И СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАРБОДИИМИДОВ И ЦИАНАМИДОВ**
*Гордецов А. С., Козюков В. П., Востоков И. А., Шелудяко-
ва С. В., Дергунов Ю. И., Миронов В. Ф.*

Обобщены и систематизированы сведения о методах синтеза и свойствах карбодиимидов и цианамидов, содержащих элементы IV б группы. Обсуждены схемы реакций, рассмотрены некоторые аспекты практического применения.

Библиография — 221 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 848 |
| II. Методы синтеза | 848 |
| III. Физико-химические свойства и строение | 860 |
| IV. Химические свойства | 863 |
| V. Некоторые аспекты практического применения | 873 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Карбодиимиды и цианамиды генетически связаны между собой и функционально близки, а для соединений, содержащих элементы IV б группы, наблюдаются изомерные переходы цианамидов в карбодиимиды и обратно. Во многих случаях методы синтеза и реакционная способность этих классов соединений одинаковы. Это и предопределило одновременное рассмотрение в данном обзоре элементоорганических цианамидов и карбодиимидов.

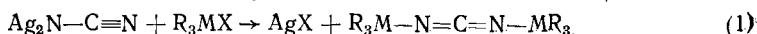
Достижения в области химии и применения органических карбодиимидов неоднократно и исчерпывающе обобщались в ряде работ [1—3]. В то же время сведения по элементоорганическим карбодиимидам и цианамидам в полном объеме не систематизированы. Имеется лишь обзорная статья по кремнийорганическим карбодиимидам и цианамидам [4], а также работа [5], в которой наряду с другими соединениями со связями Sn—N рассматриваются оловоорганические карбодиимиды. В последнее время появилось значительное количество работ, которые, в сочетании с ранее имевшейся информацией, достойны специального обобщения.

Целью настоящей работы является систематизация литературных данных по синтезу, реакционной способности, физико-химическим свойствам и применению кремний-, германий-, олово- и свинецорганических карбодиимидов и цианамидов. Обзор включает в себя материалы, содержащиеся в монографиях, журнальных статьях и патентах, вышедших до 1980 г.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Взаимодействие цианамида и его производных с элементоорганическими соединениями

Первый представитель класса элементоорганических карбодиимидов — дисилилкарбодиимид — был синтезирован [6] с выходом 25% пропусканием газообразного силилиодида или силилбромида над цианамидом серебра по общей схеме (1) ($M=Si$; $R=H$; $X=Br$, I):

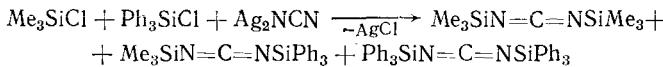


Первоначально предполагалось, что полученное соединение является цианамидом $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$. Однако данные ИК- и КР-спектров [7—9], а также исследования дейтерированного производного [8] показали, что продукт имеет карбодиимидную структуру $\text{H}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiH}_3$.

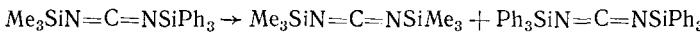
При синтезе *бис*(триметилсилил)карбодиимида по той же схеме ($\text{M}=\text{Si}$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{X}=\text{Cl}$) применение растворителя не влияет в заметной степени на выход продукта [10—12]. Реакция в отсутствие растворителя протекает в более жестких условиях (170° , 5 ч, выход 90%) [10, 11], чем в среде эфира (20° , 10 ч, выход 80%) [12] или бензола (выход 90%) [13].

Сухой цианамид серебра потенциально взрывоопасен, что создает большие трудности при проведении препаративных синтезов [6, 11, 14, 15]. Поэтому отдельные представители кремнийорганических карбодиимидов были синтезированы из соответствующих хлорсиланов в среде кипящего бензола или ацетонитрила [уравнение (1), $\text{M}=\text{Si}$; $\text{R}_3=\text{Et}_3$, Pr_3 , $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, MePh_2 , Me_2Ph , Ph_3 , Ph_2 , ViN , $(\text{EtO})_3$, $\text{X}=\text{Hal}$]. Отмечается [15], что в ацетонитриле взаимодействие ускоряется добавками небольших количеств воды, но каталитический эффект быстро затухает.

При использовании смеси двух разных триалкил- или триарилхлорсиланов образуется три типа карбодиимидов [15]:

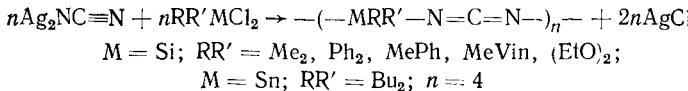


Однако несимметричный карбодиимид выделить не удается из-за диспропорционирования его при перегонке [15]:



Цианамид серебра применяется для получения ряда симметричных кремний- и германийорганических карбодиимидов общей формулы $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{MN}=\text{C}=\text{NMH}_{3-n}\text{Me}_n$ ($\text{M}=\text{Si}$, Ge ; $n=0—3$). В качестве второго реагента использовались соответствующие хлор- или иодсиланы и бром- или иодгерманы [16]. Реакция (1) пригодна и для получения симметричных оловоорганических карбодиимидов [17—19].

С помощью аналогичной реакции, исходя из цианамида серебра и диалкил или диарилдихлорсиланов, синтезированы полимерные кремний- содержащие карбодиимиды [20]. Подобным образом из $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ получен также тетramer дибутил-*бис*(карбодиимидо) станиана [21]:



В связи с высокой стоимостью и взрывоопасностью серебряной соли цианамида целесообразна замена ее цианамидными производными натрия, кальция, цинка и свинца [15, 16, 22—24]. Так, показано [22], что *бис*(триметилсилил)карбодиимид может быть получен с выходами 76 и 46% соответственно при пропускании триметилхлорсилана через технические динатрий- или кальцийцианамиды в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (уравнение (2а), $\text{M}=\text{Si}$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{X}=\text{Cl}$; уравнение (2б), $\text{M}=\text{Si}$, $\text{M}'=\text{Ca}$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{X}=\text{Cl}$):



Недавно показана возможность получения карбодиимидов с высокими выходами (80—90%) и без применения расплавов солей по видоизмененной методике [6] путем пропускания газообразных иодидов над безводным цианамидом свинца при 25° (уравнение (2б), $\text{M}=\text{Si}$, Ge ; $\text{M}'=\text{Pb}$; $\text{R}_3=\text{Me}_n\text{H}_{3-n}$; $n=0—3$; $\text{X}=\text{I}$) [16—24].

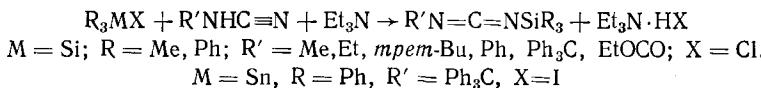
Бис(триметилсилил)- и *бис*(триметилгермил)карбодиимиды синтезированы из цианамида свинца и Me_3SiCl или Me_3GeBr при 100° в течение 5 ч (уравнение (2б), $\text{M}=\text{Si}$, Ge ; $\text{M}'=\text{Pb}$; $\text{R}=\text{Me}$; $\text{X}=\text{Cl}$, Br) [16].

Реакции иодида трифенилолова с динатрийцианамидом (бензол, 80°, 23 ч; уравнение (2а), M=Sn, R=Ph, X=I) [25], мононатрийцианамидом NaHCN [26], а также взаимодействие последнего с хлоридом триэтилового (0—25°, эфир) [27] приводят к соответствующим оловоорганическим карбодиимида姆 с высокими выходами:



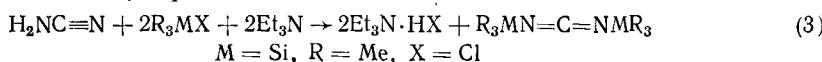
Рассмотренные реакции могут быть с успехом использованы для синтеза различных элементоорганических симметричных и несимметричных карбодиимидов и изомерных им цианамидов. В частности, при взаимодействии органогалогенидов кремния, германия, олова и свинца с соответствующими цианамидными производными серебра, калия, кальция, бария или стронция получены $\text{R}_3\text{SiN=C=NPPh}$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$) [28], $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N=C=NPPh})_2$ [28], $\text{Ph}_3\text{SnNCNC}\equiv\text{N}$ [29], $\text{R}_3\text{SnNPhC}\equiv\text{N}$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$) [30], $\text{Et}_3\text{SnOC(NCN)Me}$ [31], $\text{R}_2\text{Sn[OC(NCN)R']}_2$ ($\text{R}=\text{Me, Et, Bu, Ph, PhCH}_2$; $\text{R}'=\text{Me, Ph}$) [31], $(\text{Bu}_3\text{SnS})_2\text{C=N-C}\equiv\text{N}$ [32], $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{S})\text{C=N-C}\equiv\text{N}$ [32—34], $\text{R}_3\text{MN(CN)}_2$ ($\text{M}=\text{Ge, Sn, Pb}$; $\text{R}=\text{Me, Ph}$) [35—37] и $\text{R}_2\text{Sn[N(CN)}_2\text{]}_2$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$) [36, 37].

N-Триметил- и N-трифенилсилил-N'-фенилкарбодиимиды могут быть также синтезированы с выходами 55—79% из фенилцианамида [28, 38—41]. Позднее этим же методом был получен ряд других несимметричных кремнийорганических карбодиимидов [4, 38—41]:



Найдено, что соединения RN=C=NSiMe_3 находятся в тautомерном равновесии с соответствующими цианамидами $\text{RN(SiMe}_3\text{)}\text{C}\equiv\text{N}$ [4, 40, 41].

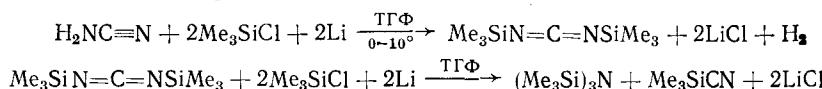
Применение собственно цианамида также оказалось успешным для синтеза карбодиимидов [12]. Так, с триметилхлорсиланом в присутствии Et_3N в эфирном растворе (1 ч, ~20°) образуется с высоким выходом бис(триметилсилил)карбодиимид:



Первый представитель германийорганических карбодиимидов — $\text{Bu}_3\text{GeNCNGeBu}_3$ получен нагреванием эфирного раствора цианамида, этилата натрия и хлорида трибутилгермания (выход 24%) [43]. При нагревании бромида трифенилгермания с цианамидом в присутствии триэтиламина в изопропиловом эфире синтезирован бис(трифенилгермил)-карбодиимид с выходом 66% (уравнение (3), M=Ge, R=Ph, X=Br) [44].

Подобным путем получены и оловоорганические карбодиимиды. Так, нагревание эфирных растворов хлорида триэтилового или иодида трифенилолова с цианамидом и триэтиламином привело к образованию с высокими выходами бис(триэтилстаннил)карбодиимида [17] и бис(трифенилстанил)карбодиимида [25] соответственно (уравнение (3), $\text{M=Sn; R=Et, Ph; X=Cl, I}$).

Силирирование цианамида смесью $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}$ в тетрагидрофуране также приводит к получению бис(триметилсилил)карбодиимида. Однако при увеличении продолжительности реакции образуются *трис*(триметилсилил)-амин и триметилсилилцианид [42]:



Следующим шагом в упрощении препаративных синтезов элементоорганических карбодиимидов явилось применение элементоорганических окисей и гидроокисей в качестве металлизирующих агентов. Это позволило

исключить необходимость введения акцепторов хлористого водорода и, в конечном итоге, сократить число химических операций. Вместе с тем выходы конечных продуктов остались высокими, а в отдельных случаях приближались к количественным. Так, взаимодействием цианамида с *бис*(триэтилгермил)- [45], *бис*(триэтилстанил)- [27, 46], *бис*(трибутилстанил)- [47], *бис*(трифенилстанил)- [25, 48] и *бис*[*трис*(trimетилсилилметил)станил]оксидом [49] получены соответствующие карбодииимиды с выходами 80—95%:



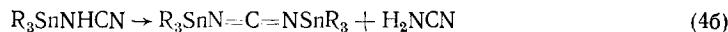
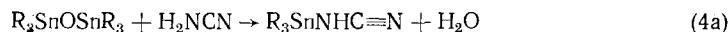
$M = Ge, R = Et; M = Sn, R = Et, Bu, Ph, CH_2SiMe_3$

Аналогично реагирует цианамид с олово- и свинецсодержащими гидрокисолями [27, 46, 49]

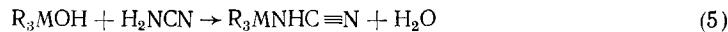


$M = Sn, R = Et, Ph; M = Pb, R = Ph$

Несмотря на простоту схемы, механизм реакций достаточно сложен. Как предполагается (на примере оловоорганических соединений) [27], первоначально образуется металлорганический цианамид, диспропорционирование которого приводит к соответствующему карбодииimidу и цианамиду:



Впоследствии была показана возможность получения цианамидов trimetil-, triбутил- [50] и трифенилолова [25] по уравнениям (4a) ($R = Bu, Ph$) и (5), ($M = Sn, R = Me$), а также их последующего диспропорционирования.



Не исключена и другая схема реакции. Первоначально образующийся $R_3SnNH\equiv N$ имеет активный (кислый) атом водорода. Металлирующий агент может взаимодействовать по этому реакционному центру с образованием *бис*(триорганостанил)цианамида, который далее изомеризуется в соответствующий карбодииimid. Возможно также металлирование с переносом реакционного центра, тогда $R_3SnNCNSnR_3$ образуется сразу.

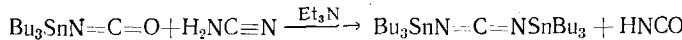
Отметим, что реакция (5) использована и для синтеза цианамида trimetilsвинца, причем в качестве растворителя применялся спирт [51].

Кремнийсодержащие цианамиды типа $R_3SiNH\equiv N$ получить не удалось, хотя подобные попытки предпринимались. Так, авторы работы [12] вместо ожидаемых trimetilsilyl- и *бис*(trimetilsilyl)цианамидов, независимо от условий реакций, выделили *бис*(trimetilsilyl)карбодииimid. В настоящее время показана возможность существования лишь замещенных кремнийорганических цианамидов типа $Me_3SiN(CN)COOEt$ [52] и $RR' R'' SiCH_2N(R')C\equiv N$ ($R = Me, Cl; R^1, R^2, R^3 = Alk, Ar, AlkO$) [53]. Синтезированы также цианамиды (Me_3Si) $NRC\equiv N$, находящиеся в состоянии тautомерного равновесия с соответствующими карбодииимирами $Me_3SiNCNR$ ($R = Alk, Ar$) [4, 40, 41, 54, 67, 68].

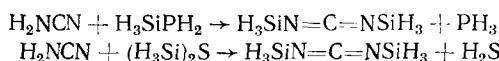
Цианамид вступает в реакцию с метокситрибутилоловом, давая *бис*(tributylstannyl)карбодииimid с выходом 89% [55]. По сведениям авторов, реакция обратима:



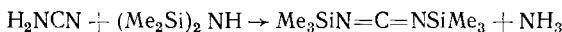
При замене метоксигибутилолова на изоцианат трибутилолова реакция протекает только в присутствии триэтиламина и приводит к $Bu_3SnNCNSnBu_3$ с выходом до 68% (48 ч, 80°) [50]:



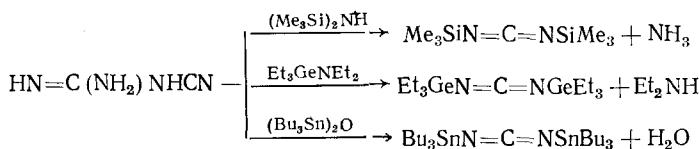
Предложен метод синтеза дисилилкарбодиимида с применением цианамида [57]:



Цианамид силирируется также гексаметилдисилазаном, причем выход *bis*(триметилсилил)карбодиимида составляет 95% [58, 59]:



Рассмотренный метод — взаимодействие цианамида и его производных с элементоорганическими соединениями — имеет все же ряд существенных недостатков: труднодоступность, токсичность, нестабильность цианамида, взрывоопасность его серебряных солей, применение больших количеств растворителей, в ряде случаев сравнительно небольшие выходы целевых продуктов. Замена цианамида на его димер — дициандиамид исключает практически все перечисленные недостатки [58—62]. Способ состоит в нагревании дициандиамида до 110—200°С с элементоорганическими соединениями, содержащими связи элемент — азот или элемент — кислород, и позволяет получать с очень высокими выходами Si-, Ge- и Sn-органические карбодиимиды:



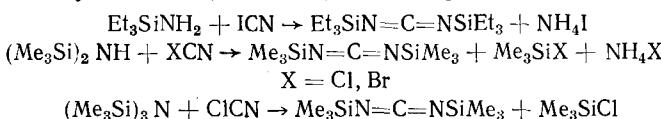
В синтезе *bis*(триметилсилил)карбодиимида в качестве силирующих агентов использованы гексаметилдисилазан, аминосиланы типа $\text{Me}_3\text{SiNHNHSiMe}_3$ ($Z = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), Me_3SiNHR ($R =$ циклогексил), *tris*(триметилсилил)меламин и *tris*(триметилсилил)цианурат [58—62].

На основе дициандиамида и полисилазанов синтезированы соответствующие полисилилкарбодиимиды [62], а при использовании гидроокиси трибутилсвинца в качестве металлирующего реагента получен N-(трибутилплюмбиль)карбодиимид [51].

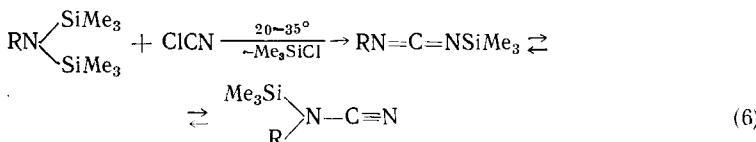
В заключение следует сказать, что рассмотренный тип реакций имеет в настоящее время наибольшее препаративное значение вследствие своей универсальности.

2. Синтезы на основе элементоорганических веществ со связями элемент — азот

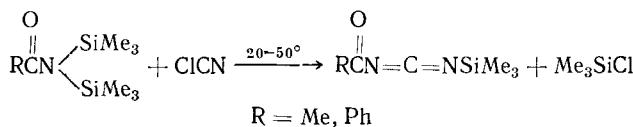
Центральную группу реакций этого раздела составляют реакции галогенцианов с кремнийсодержащими аминопроизводными. Показано [4, 63—68], что при получении кремнийорганических карбодиимидов реакция галогенцианов с первичными и вторичными силиламиналами протекает в более мягких условиях (50—100°), чем с третичными (200°):



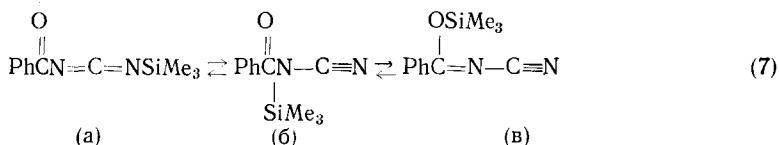
В случае кремнийорганических аминов тип RNHSiMe_3 , ($R = \text{Me}$, Et , *изо*- Pr , Me_3C , Ph) [40, 60] и $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$, ($R = \text{Me}$, Bu , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$) [4, 40, 66—68] при реакции с хлорцианом образуются несимметричные карбодиимиды, находящиеся в состоянии таутомерного равновесия с соответствующими цианамилами:



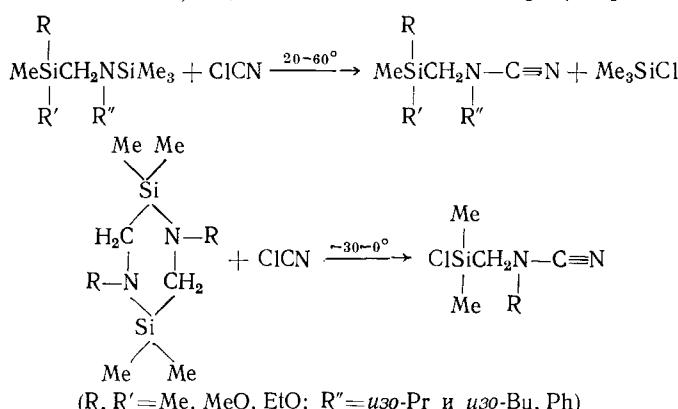
Действие хлорциана на кремнийсодержащие амиды карбоновых кислот приводит к образованию N-ацил-N'-тристриптанкарбодиимидов с высоким выходом [4, 66—68]:



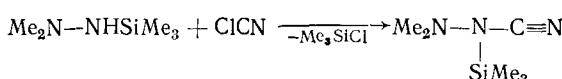
Эти соединения получены и встречным синтезом — взаимодействием ацилхлоридов с бис(триметилсилил)карбодиимидом. Данные ИК-, ЯМР- и масс-спектров показывают, что они существуют в трех тautомерных формах [4, 66—68]:



Первые представители кремнийсодержащих цианамидов карбофункционального типа синтезированы с взаимодействием хлорциана с линейными или циклическими N,C-дисилилалкиламинаами [53, 66]:

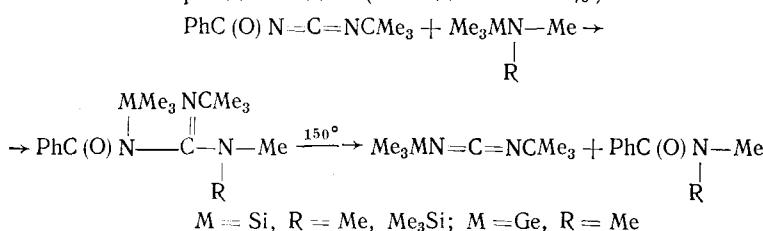


При реакции N,N-диметил-N'-тристриптанкарбодиимиды с хлорцианом также образуется кремнийорганический цианамид [69]:

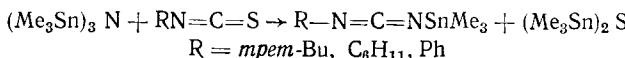


В соответствии с данными работы [70], силиламины типа Me_2NSiH_3 , $\text{MeN}(\text{SiH}_3)_2$ и $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ при взаимодействии с хлорцианом не образуют силилкарбодиимидов.

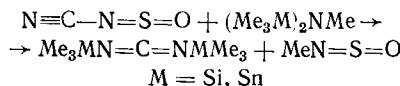
С помощью металлоганических аминов также можно получать несимметричные кремний-, германий- и оловоорганические карбодиимиды. При исследовании реакции бензоил-*трит*-бутилкарбодиимида с аминами типа $\text{Me}_3\text{M}-\text{NMe}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) и $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{NMe}$ ($\text{M} = \text{Si, Sn}$) установлено [71, 72], что продукты внедрения состава 1 : 1 при нагревании до 150° распадаются с образованием несимметричных кремний- и германийорганических карбодиимидов (выходы 68—82%):



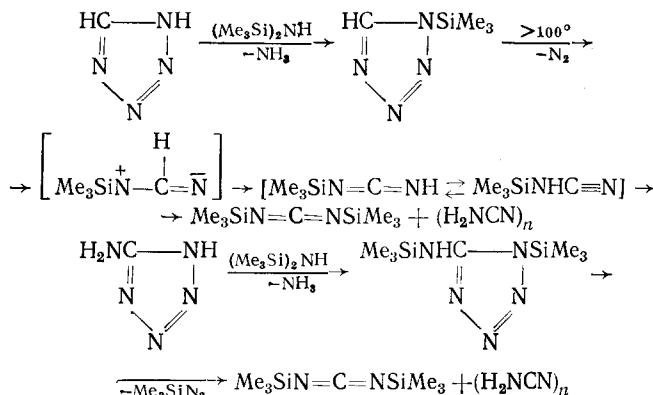
При взаимодействии *трис*(trimethylstannyl)амина с изотиоцианатами синтезированы с высокими выходами несимметричные оловоорганические карбодиимиды [73]:



Взаимодействием гептаметилдисилазана с N-сульфинилцианамидом может быть получен *бис*(trimethylsilyl)карбодиимид (выход 80%) [74–76]. N-Сульфинилцианамид разлагается со взрывом, поэтому реакция проводилась при -70° в эфире. Аналогично получен *бис*(trimethylstannyl)карбодиимид [76]:

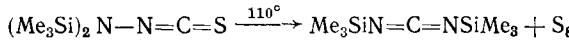


Бис(trimethylsilyl)карбодиимид может быть выделен в качестве основного или побочного продукта при нагревании некоторых соединений с гексаметилдисилазаном. Так, силилирование тетразолов гексаметилдисилазаном приводит к *бис*(trimethylsilyl)карбодиимиду с высоким выходом [76–82]:



Нагревание гексаметилдисилазана с полиуретаном $-(CONHRCH_2\cdots RNHCO_2CH_2CH_2O)_n$ ($R = n$ -фенилен) при 197° в течение 21 ч привело к смеси *бис*(trimethylsilyl)карбодиимида, trimethylsilyliзоцианата, гексаметилдисилоксана и других продуктов [83–85]. При термолизе смеси trimethylsilyliзоцианата и гексаметилендамина *бис*(trimethylsilyl)карбодиимид образуется как побочный продукт [86, 87].

Бис(trimethylsilyl)карбодиимид получен с хорошим выходом (85–90%), нагреванием *бис*(trimethylsilyl)аминоизотиоцианата [88]:

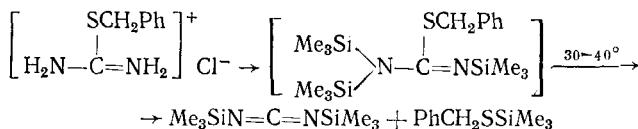


3. Реакции с использованием мочевин и тиомочевин

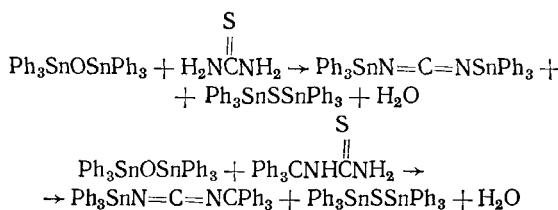
Органические мочевины, тиомочевины и изотиомочевины являются традиционным и основным сырьем для получения карбодиимидов [1, 3]. Однако обычные методы дегидратирования элементоорганических мочевин и отщепления сероводорода от элементоорганических тиомочевин оказываются неприемлемыми вследствие высокой реакционной способности образующихся элементоорганических карбодиимидов [1]. Кроме того, известно, что мочевину и тиомочевину невозможно полностью силицировать trimethylхлорсиланом или гексаметилдисилазаном [89]. Попытка силилирования мочевины и биурета с помощью триэтилсилиана [90] также закончилась неудачей вследствие малых выходов и трудности разделения продуктов реакции $(Et_3SiNCO, Et_3SiN=C=NSiEt_3, (Et_3Si)_2O)$. Поэтому данное направление синтеза элементоорганических карбодиимидов не получило развития. Исключение составляет прямое

силирирование производных изотиомочевины с помощью смеси $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Et}_3\text{N}$, приводящее к получению *бис*(триметилсilyл)карбодииимида с выходом 76% [91].

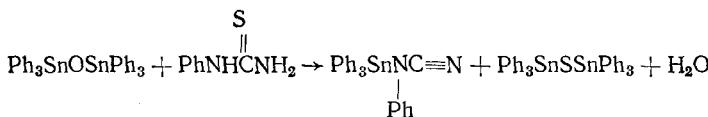
Изотиурониевые соли также могут служить исходными продуктами для синтеза силилзамещенного карбодииимида [91]:



Имеются сведения о непосредственном превращении тиомочевины и ее органических производных в оловоорганические карбодииимиды [25, 48]. В качестве дегидросульфирующего агента применялся избыток исходной окиси трифенилолова:

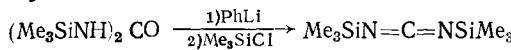


Предполагается, что промежуточно образуется $\text{Ph}_3\text{SnNHC}\equiv\text{N}$, который диспропорционирует на оловоорганический карбодииимид и дициандиамид (уравнения 4б, в) [25]. Замена тритилзамещенной тиомочевины на ее фенильный аналог привела к получению оловоорганического цианамида вместо ожидаемого карбодииимида [30]:



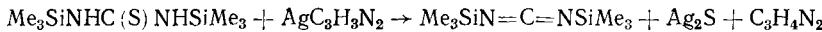
Такой результат авторы [30] объясняют различиями в стерических характеристиках группировок Ph и Ph_3C .

Примеры синтеза силилкарбодииимидов из кремнийорганических мочевин весьма немногочисленны [10, 11, 92]. Так, при взаимодействии *бис*(триметилсilyл)мочевины с фениллитием и затем (после кипячения) с триметилхлорсиланом получен *бис*(триметилсilyл)карбодииимид с выходом 80% [11]:

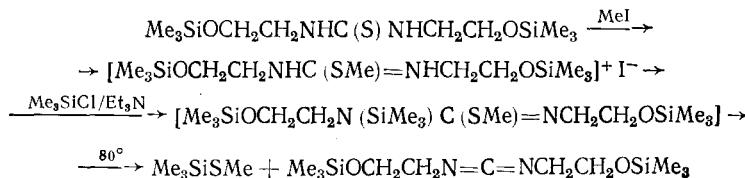


Применение NaNH_2 вместо фениллития привело к снижению выхода карбодииимида до 12% [11].

При использовании серебряной соли имидазола для десульфурирования *бис*(триметилсilyл)тиомочевины получен *бис*(триметилсilyл)карбодииимид с выходом 50% [12]:



Из производного тиомочевины синтезирован также кремнийорганический карбодииимид карбофункционального типа [91]:



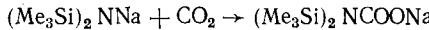
4. Реакции с применением металлированных силиламинов

Данный метод, в отличие от предыдущих, применяется исключительно для получения кремнийорганических карбодиимидов.

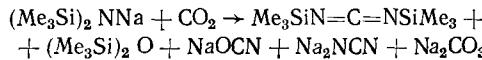
Реакции Na - или Li -производных *бис*(триметилсилил)амина $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ с фосгеном [10, 11, 92], углекислым газом [10, 11, 93—95], сероуглеродом [93, 95], кремнийсодержащими изоцианатами и изотиоцианатами [10, 11, 96—98], галогенцианами [12, 65, 99], дироданом [100], трифториодметаном [93], цианурхлоридом [13] и изоцианиддихлоридами [101, 102] приводят к получению кремнийорганических карбодиимидов. Так, при фосгенировании $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ в кипящем бензоле выделен *бис*(триметилсилил)карбодиимид с выходом 60% [10, 11, 92]. Для сравнения интересно отметить, что аналогичная реакция с неметаллированным силазаном приводит к выделению другого гетероциклического соединения — триметилсилилизоцианата [11]:



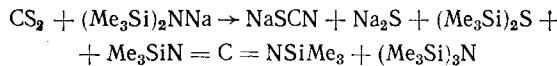
Реакция $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ с двуокисью углерода протекает сложно. Газообразный CO_2 быстро поглощается бензольным раствором $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ уже при комнатной температуре с образованием *бис*(триметилсилил)карбодиимида [93]. По аналогии с реакциями других элементоорганических соединений следовало ожидать образования щелочной соли кремнийзамещенной карбаминовой кислоты или продуктов ее распада:



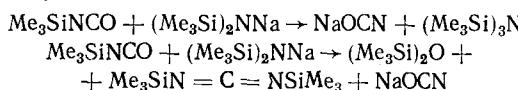
Исследование реакции с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что в действительности она включает целую серию консеквативных превращений, причем в первую очередь образуется соль карбаминовой кислоты, которая распадается до NaOSiMe_3 и триметилсилилизоцианата. При пропускании CO_2 через расплав $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ при 200° удалось выделить Me_3SiNCO прежде, чем он вступил в дальнейшие реакции [94]. В целом превращения сводятся к следующему суммарному уравнению [93]:



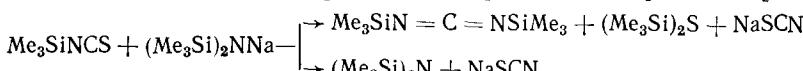
Сероуглерод реагирует с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ аналогично [93]:



Взаимодействие $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ с $\text{Si}(\text{NCO})_4$, Me_3SiNCO и Me_3SiNCS во всех случаях приводит к образованию $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, однако существует различие в поведении между изоцианато- и изотиоцианатосиленами. Если NCS-группа в кремнийорганических изотиоцианатах может выступать в этих реакциях и как псевдогалогенидная, и как тиокарбонильная, то изоцианаты ведут себя как типично карбонильные соединения, совершенно не проявляя псевдогалогенидных свойств, столь характерных для большинства реакций этих соединений. В частности, с Me_3SiNCO из двух возможных направлений реакция протекает исключительно по второму [98]:



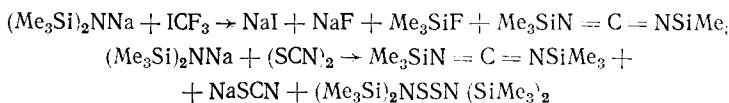
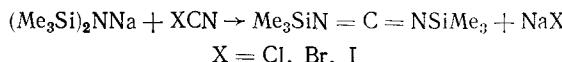
Триметилсилилизотиоцианат реагирует с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ значительно менее энергично, чем соответствующий изоцианат. При этом соответственно на 65—70 и на 25% протекают параллельные реакции [98]:



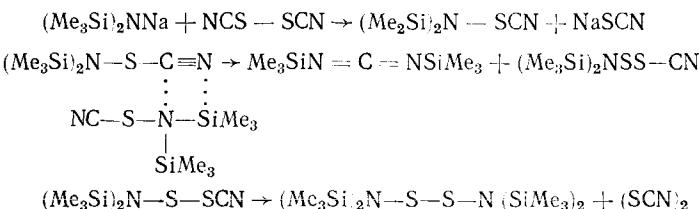
Препартивное значение этой реакции ограничивается трудностью разработки.

деления смеси продуктов из-за незначительной разницы в температурах кипения $M_3SiN=C=NSiMe_3$ и $(Me_3Si)_2S$.

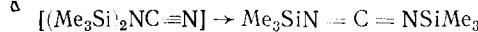
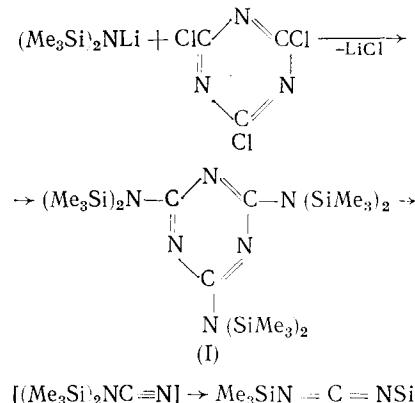
Взаимодействие $(Me_3Si)_2NNa$ с галогенцианами [12, 65, 99], трифториодметаном и дироданом [93, 100] приводит к получению с высоким выходом *bis*(trimетилсилил)карбодииимида:



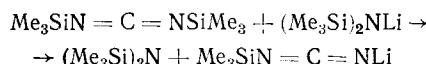
Как и в случае взаимодействия с CO_2 , образование *bis*(trimетилсилил)карбодииимида в последней реакции представляется неожиданным. Авторы [100] полагают, что имеет место следующая серия превращений:



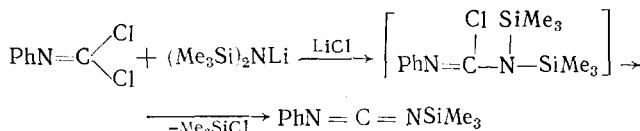
Взаимодействие $(Me_3Si)_2NLi$ с цианурхлоридом в кипящем тетрагидрофуране приводит к образованию *bis*(trimетилсилил)карбодииимида с 25%-ным выходом [13]. Наряду с ним в реакционной смеси обнаружены 2,4,6-*tris*(гексаметилдисилазил)-1,3,5-триазин, *tris*(trimетилсилил)амин, следы гексаметилдисилазана и нерастворимый высокоплавкий продукт, представляющий собой, судя по ИК-спектрам, литиевое производное trimetilsiilikarkbodiimida. Схема реакции [13] включает первоначальное образование кремнийорганического *симм*-триазина (I), его термический распад, очевидно, до *N,N-bis*-(trimetilsiilikil)цианамида, и быструю изомеризацию последнего в карбодииимид:



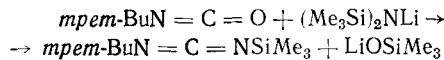
Действительно, при нагревании чистого соединения (I) до 100° получается $Me_3SiN = C = NSiMe_3$ (85%). Образование *tris*(trimetilsiilikil)амина и $Me_3SiN = C = NLi$ объясняется [13] частичным взаимодействием $(Me_3Si)_2NLi$ с соединением (I) или с *bis*(trimetilsiilikil)карбодииимидом:



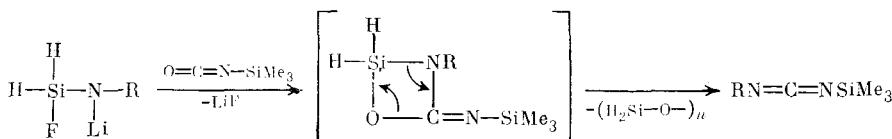
Данный метод, как и все предыдущие, может быть использован для синтеза несимметричных кремнийорганических карбодииимидов. Так, обработка фенилизоцианиддихлорида эквимолярным количеством $(Me_3Si)_2NLi$ при 100° привела к получению *N*-trimetilsiilikil-*N'*-фенилкарбодииимида (выход 65%) [101, 102]:



Тот же продукт получен побочно при реакции фенилизоцианата или фенилизотиоцианата с N-триметилсилиминодифенилметилфосфораном $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{NSiMe}_3$ [103]. Описан синтез N-(*тетр*-бутил)-N'-(триметилсилил)карбодииимида из *тетр*-бутилизоцианата и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ [54]:

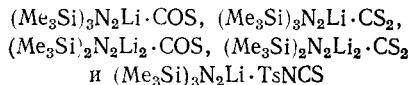


Несимметричный кремнийорганический карбодииимид синтезирован также по реакции литиевого производного аминофторсилана с триметилсилилизотиоцианатом [104]:



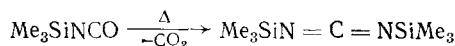
$$\text{R} = 2, 4, 6 - \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$$

С небольшими выходами *бис*(триметилсилил)карбодииимид получен при термическом разложении Li-азотсодержащих комплексов [88]:

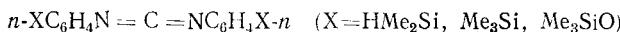


5. Декарбоксилирование изоцианатов

Известно, что одним из основных и наиболее удобных методов получения органических карбодииимидов является декарбоксилирование изоцианатов [1, 3]. Данный метод пригоден и для синтеза элементоорганических карбодииимидов, однако публикации по этому вопросу весьма немногочисленны. Так, при пропускании Me_3SiNCO через нагретую до $\sim 600^\circ$ кварцевую трубку происходит его частичное декарбоксилирование до *бис*(триметилсилил)карбодииимида [105, 106]:

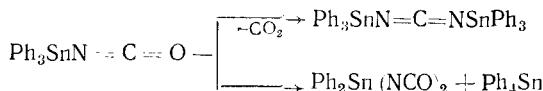


При температурах до 200° Me_3SiNCO , а также другие изоцианатосилилы не вступают в эту реакцию даже в присутствии катализаторов декарбоксилирования [105, 106]. В отличие от этого ароматические карбофункциональные кремнийсодержащие карбодииимиды



получены с выходами 82—93% при нагревании соответствующих изоцианатов до 150 — 180° в присутствии фосфорорганических катализаторов [107, 108].

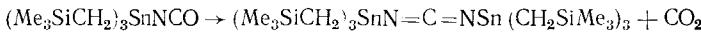
Декарбоксилирование оловоорганических изоцианатов протекает значительно сложнее. Так, *бис*(трифенилстанил)карбодииимид получен из Ph_3SnNCO с выходом всего лишь 19% [109, 110]. Это объясняется возможностью параллельного диспропорционирования изоцианата до дифенилстанилдиизоцианата и тетрафенилолова [109—111]:



Показано также, что Bu_3SnNCO термически весьма устойчив и при 200° за 6 ч разлагается лишь на 4%. При 250° он распадается на бутан,

бутилен, окись углерода, азот, металлическое олово и неидентифицированный твердый остаток [109]. Следует отметить, что обычные катализаторы декарбоксилирования (вода, гидрохинон, мочевина и др.) на ход реакций влияния не оказывают [112].

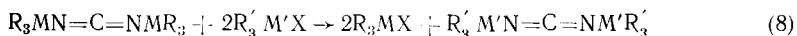
трис(Триметилсилилметил)станилизоцианат еще более термостабилен и реагирует в течение 6 ч при 275° (выход 12%) по схеме [49]:



Трифенилплюмбилизоцианат превращается в соответствующий карбодиимид $\text{Ph}_3\text{PbN}=\text{C}=\text{NPbPh}_3$, однако выход продукта сравнительно невелик [113]. Схема термораспада Ph_3PbNCO подробно исследована методом термографии [110]. Таким образом, декарбоксилирование изоцианатов как способ получения элементоорганических карбодиимидов имеет пока ограниченное препартивное значение.

6. Прочие методы синтеза

В последнее время в литературе появилось несколько сообщений о синтезе элементоорганических карбодиимидов и цианамидов с помощью перemetаллирования (уравнение (8))



$\text{M} = \text{M}' = \text{Si}; \text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}; \text{X} = \text{Cl}. \text{M} = \text{Si}; \text{M}' = \text{Ge};$

$\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Me}, \text{H}_{3-n}, n = 0 - 3; \text{X} = \text{F}. \text{M} = \text{Si}; \text{M}' = \text{Sn};$

$\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Ph}; \text{X} = \text{OH}. \text{M} = \text{Ge}; \text{M}' = \text{Si}; \text{R} = \text{R}' = \text{H}; \text{X} = \text{Br}.$

$\text{M} = \text{Ge}; \text{M}' = \text{Sn}; \text{R} = \text{Et}; \text{R}' = \text{Ph}; \text{X} = \text{Cl}; \text{M} = \text{Sn}. \text{M}' = \text{Si};$

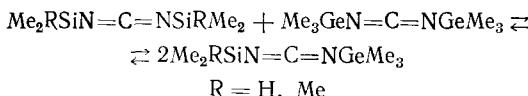
$\text{R} = \text{Bu}; \text{R}' = \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}$

Взаимодействие *бис*(триметилсilyл)карбодиимида с трифенилхлорсиланом при 245—250° [14, 15] привело к новому карбодиимиду с выходом 75%.

Бис(триметилсilyл)карбодиимид легко реагирует с фторгерманом при комнатной температуре, давая с 95%-ным выходом дигермилкарбодиимид [14, 114]. Этот метод был использован также для получения германийорганических карбодиимидов общей формулы $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeH}_{3-n}\text{Me}_n$ (выходы до 90%) [16].

Как оказалось, дигермилкарбодиимид в свою очередь реагирует с бромсиланом при комнатной температуре, давая с количественным выходом гермилбромид и дисилилкарбодиимид [114]. Описано также получение *бис*(триметилсilyл)карбодиимида из $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3$ и Me_3SiCl [115] или *трис*(триметилсilyл)цианурата [61], и получение *бис*(триэтилсilyл)карбодиимида из $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ и Et_3SiCl [66]. В качестве побочного продукта при взаимодействии Ph_3SnOH с $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ или $\text{Et}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeEt}_3$ образуется *бис*(трифенилстанил)карбодиимид [116]. При дегидратации $\text{N,N}'$ -*бис*(триметилсilyл)мочевины избытком PhSiCl_3 в результате протекания параллельной реакции пересилирования образуется $\text{PhCl}_2\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiCl}_2\text{Ph}$ [66]. Следует отметить, что в реакции *бис*(трибутилстанил)карбодиимида с триметилхлорсиланом при соотношении реагентов 1:1 наблюдалось промежуточное образование $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSnBu}$ [115], который при попытке перегонки диспропорционировал подобно $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiPh}_3$ [15].

Методом ЯМР доказана также возможность получения несимметричных силилгермилкарбодиимидов за счет обменных процессов [117]:

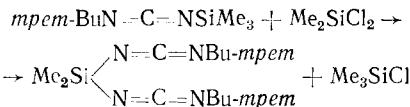


При нагревании $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ с дигалогенсиланами, тригалогенсиланами или галогеноргансилоксанами и одновременной отгонке выделяющегося Me_3SiCl получены полимерные карбодиимиды кремния,

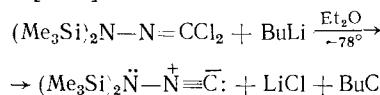
представляющие собой вязкие масла или каучукоподобные вещества с высокой термостабильностью [118—121]. В реакции переметаллирования могут вступать и кремнийорганические цианамиды. Например, при взаимодействии N-(триметилсилил)-N-аллилцианамида с Et₃SiCl с выходом 89% получен N-триэтилсилил-N-аллилцианамид [66].

Элементоорганические цианамиды и несимметричные карбодинимины могут быть синтезированы при взаимодействии R₃MN=C=NSiR₃ (M=Si, Sn; R=Alk, Ar) или R₃SnNR'C≡N (R=Alk, Ar; R'=H, Alk, Ar) с алкил- или арилгалогенидами [5, 112, 122, 123], ацилгалогенидами [4, 5, 124—129] и другими соединениями, содержащими активный атом галогена [4, 6, 129—137] или псевдогалогенидную группу [30, 66, 137—139]. Описано также получение карбодинимидов Me₃SiN=C=NSO₂R (R=F, CF₃) из Me₃SiN=C=NSiMe₃ и (RSO₂)₂O [140]. Подробнее эти реакции будут рассмотрены в следующих разделах.

Реакция N-*трет*-бутил-N'-триметилсилилкарбодинимида с диметилдихлорсиланом привела к бис(*трет*-бутилкарбодинимида)диметилсилану [28].



Карбодинимид Me₃SiN=C=NSiMe₃ образуется при нагревании (выше 120°) изомерного ему продукта неизвестной структуры, полученного взаимодействием Li-диазометана с Me₃SiCl и условно названного авторами бис-(триметилсилил)изодиазометаном [141]. Позднее [142, 143] этому веществу была приписана структура (Me₃Si)₂C=N⁺=N̄. Чистый бис(триметилсилил)диазометан оказался высоко термостабильным и не перегруппировался в карбодинимид даже при нагревании до 150° (нонан, 7 суток) [143]. Однако такая перегруппировка катализируется CuSO₄ или продуктами побочных реакций, образующимися в процессе получения силизамещенного диазометана. Поскольку продукты силилирования Li-диазометана, полученные разными исследователями [141—143], различались по своим свойствам, авторы работы [144] считают, что при этой реакции в зависимости от условий могут образовываться как замещенный диазометан, так и бис(триметилсилил)аминоизоцианид (Me₃Si)₂N—N̄=C̄, причем и тот, и другой при нагревании или в присутствии катализаторов изомеризуются в бис(триметилсилил)карбодинимид [144, 145]. Кремнийорганический аминоизоцианид получен и независимым путем [144]:



Нагревание этого продукта до 100° в течение 20 ч действительно привело к получению Me₃SiN=C=NSiMe₃, с выходом 97%. бис(Триметилсилил)карбодинимид образуется также при нагревании бис(триметилсилил)аминоизоцианида с SO₂, Me₃SiN=S=O или Me₃SiN=S=NSiMe₃ (выходы 10—30%). Аналогичная реакция с фенилизоцианатом привела к получению смеси Me₃SiNCO, PhN=C=NSiMe₃ и Me₃SiN=C=NSiMe₃ в соотношении 1:1:0,3 [145].

Сообщается и о синтезе бис(триметилсилил)карбодинимида из триметилсилилпентакарбонила марганца и ацетонитрила при комнатной температуре под воздействием ультрафиолетового облучения [146].

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Кремний-, германий-, олово- и свинецорганические карбодинимины и цианамиды — бесцветные жидкости или твердые вещества с характерным запахом, достаточно легко растворяющиеся в органических растворителях. Элементоорганические карбодинимины значительно более,

а цианамиды — менее устойчивы, чем органические аналоги; Si-, Ge-, Sn- и Pb-содержащие карбодинимиды могут храниться практически без изменения в течение многих месяцев [15], при этом не наблюдается нарастание вязкости вследствие полимеризации, столь характерной для органических карбодинимидов. Элементоорганические карбодинимиды, как правило, могут перегоняться в вакууме без разложения при 250—260°. Заметное разложение Ph₃SiN=C=NSiPh₃ наступает лишь при температуре выше 266° [15]. Исключение составляют некоторые гидридные и несимметричные карбодинимиды [6, 15, 115, 134], которые разлагаются или симметризуются уже при незначительном нагревании.

Элементоорганические цианамиды типа R₃MNR'C≡N (M=Si, Sn; R=Alk, Ar; R'=H, Alk, Ar) термически весьма неустойчивы и при нагревании быстро переходят в соответствующие карбодинимиды, причем для оловоорганических соединений реакция необратима [25, 50], а в случае кремнийорганических наблюдается таутомерное равновесие [4, 40, 41, 67, 68].

Полимерные кремнийорганические карбодинимиды типа (SiRR'N=C=N)_n (R,R'=Me, Ph, CH₂=CH) представляют собой бесцветные или светло-коричневые продукты, которые при нагревании выше 100° постепенно превращаются в вязкие масла. Термостабильность их определяется, по-видимому, наличием некоторого количества силоксановых звеньев в макромолекулярной цепи [20], поскольку некоторая потеря в весе этих продуктов наблюдается уже при 200°. ИК-спектры образцов практически не изменяются даже при нагревании до 350° в течение двух часов в вакууме, что указывает на высокую термостойкость поликремнийкарбодинимидной группировки.

бис(Трибутилстаниил)-, *бис*(трифенилстаниил)- и *бис*(трифенилплюмбиль)карбодинимиды при нагревании их до температуры выше 250° полностью разлагаются [109—112].

Измерения константы Труттона для H₃SiN=C=NSiH₃ [6] и Me₃SiN=C=NSiMe₃ [11] показывают, что эти соединения слабо ассоциированы в жидкой фазе. Оловоорганические цианамиды и некоторые карбодинимиды ассоциированы гораздо сильнее и даже в растворителях могут образовывать димеры, тримеры или тетрамеры [29, 31, 128, 147]. Способность этих соединений к образованию олигомеров объясняется тем, что координационное число Sn больше четырех [5, 25, 29, 31, 126, 128, 147].

Карбодинимидная структура H₃SiN=C=NSiH₃ [148], Ph₃SiN=C=NSiPh₃ [149], H₃GeN=C=NGeH₃ [150, 151], Me₃SnN=C=NSnMe₃, [5, 18, 19] подтверждена данными рентгеноструктурного анализа или методом газовой электронографии.

Энергия связей элемент — азот в элементоорганических карбодинимидах и инкремент молекулярной рефракции найдены только для Et₃SnN=C=NSnEt₃ (103±6 ккал/моль и 3,44 см³ соответственно) [152] и Bu₃SnN=C=NSnBu₃ (100±5 ккал/моль и 3,42 см³) [47, 153].

Большинство авторов работ для доказательства строения получаемых элементоорганических цианамидов и карбодинимидов пользуется методом ИК-спектроскопии. Большой объем информации получен также при изучении КР-[7, 8, 16, 65, 68, 154], ЯМР-[6, 15, 16, 20, 25, 30, 40, 41, 54, 68, 69, 71, 73, 76, 93, 102, 114, 123, 128, 130, 132—135, 140, 141, 147, 155—159] и масс-спектров [16, 73, 136] рассматриваемых соединений. В некоторых случаях наряду с данными о карбодинимидах для сравнения приводятся спектральные и физико-химические характеристики других элементоорганических гетерокумуленов [9, 11, 65, 82, 112—114, 136, 137, 150—152, 155, 160]. ИК-спектры позволяют вполне однозначно установить появление продукта карбодинимидного строения в какой-либо реакции по характеристической частоте ν_{as} (N=C=N): она равна 2260—2170 для кремний-, 2160—2130 для германий-, 2090—2070 для олово- и 2060 см⁻¹ для свинецорганических карбодинимидов.

В ИК-спектрах кремнийорганических карбодинимидов по сравнению с их органическими аналогами (ν_{as} (N=C=N) 2150—2130 см⁻¹) на-

блудается смещение полосы поглощения группы $N=C=N$ в высокочастотную область, близкую к колебаниям группы $C\equiv N$ органических цианамидов R_2NCN ($2260-2210 \text{ см}^{-1}$) [11, 53]. Тем не менее для соединений $(R_3Si)_2N_2C$ принятая структура карбодиимидов, а не цианамидов на том основании, что в их спектрах отсутствуют как полосы симметричных валентных колебаний группировки $N-C\equiv N$, характерные для цианамидов ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$) [114], так и обычно наблюдаемые в случае других дисилилпроизводных с фрагментом $\equiv Si_2N-$ асимметричные колебания группы $Si-N-Si$ при 934 см^{-1} [11]. Полоса $v_s(N-C\equiv N)$ не найдена также и в спектре $H_3GeN=C=NGeH_3$ [114].

Для наиболее хорошо изученных соединений $Me_3SiN=C=NSiMe_3$, $Et_3SnN=C=NSnEt_3$ и $Bu_3SnN=C=NSnBu_3$ заключение о карбодиимидной структуре сделано также на основании сравнительно низких величин дипольных моментов. Так, дипольный момент *бис*(триметилсилил)карбодиимида составляет $1,48 \text{ Д}$ [12] ($1,84 \text{ Д}$ [161]), *бис*(триэтилстанил)карбодиимида $1,79 \pm 0,02 \text{ Д}$ и *бис*(трибутилстанил)карбодиимида $2,74 \pm 0,02 \text{ Д}$ [152], тогда как для дизамещенных органических цианамидов он равен $4,5-4,8 \text{ Д}$ [4, 152, 161].

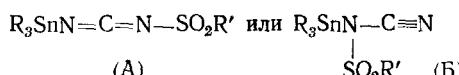
Карбодиимидная структура $Me_3SiN=C=NSiMe_3$ убедительно подтверждается и данными спектра ЯМР на ядрах ^{14}N . Соединение содержит в спектре лишь один сигнал при 325 м. д. (относительно NH_4NO_3) [15]. Для сравнения можно отметить, что дициклогексилкарбодиимид также дает только один резонансный сигнал при 240 м. д. , в то время как атомы азота диэтилцианамида — два четко разделенных сигнала при 149 и 258 м. д. соответственно для нитрильного и аминного атомов N [15].

Повышенное положительное значение химического сдвига для $Me_3SiN=C=NSiMe_3$ по сравнению с дициклогексилкарбодиимидом может быть объяснено чисто индуктивным влиянием атома Si , более электроположительного, чем углерод.

Следует отметить, что частоты $v_{as}(N=C=N)$ кремнийорганических карбофункциональных карбодиимидов ($2160-2130 \text{ см}^{-1}$) [91, 107] и их углеродных аналогов лежат в одной и той же области.

Структура элементоорганических цианамидов и несимметричных карбодиимидов кремния [28, 38—41, 54, 66—69, 71, 101, 102, 104, 115, 117, 130—136, 140, 145, 158, 159], германия [35, 71, 117, 138], олова [25, 27, 29—37, 50, 73, 115, 123, 125—129, 137, 139, 162] и свинца [29, 51] также определялась на основании данных ИК-, КР-, ЯМР-, масс-спектров, рентгеноструктурного анализа и спектра Мессбауэра. Однако в некоторых случаях до сих пор не имеется полной уверенности в правильности выбора между цианамидной и карбодиимидной формами для отдельных представителей этих соединений, поскольку физико-химические данные иногда не позволяют решить такие вопросы однозначно.

Так, если структура N -трифенилстанил- N' -тритилкарбодиимида не вызывает сомнения [25, 30, 123] (соответствующая цианамидная форма маловероятна здесь и вследствие больших стерических затруднений), то строение арилсульфонилзамещенных производных (A), (B) дискуссионно:



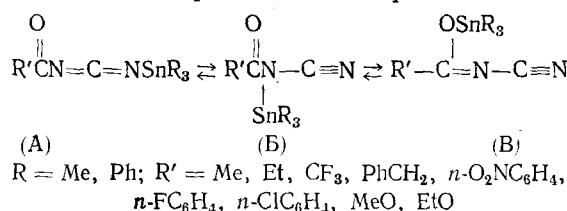
В работах [30, 126, 128] таким соединениям на основании ИК-спектров (2193 см^{-1}) приписывается цианамидная структура (B) ($R=Me, Ph; R'=Ph, n=MeC_6H_4, n=BrC_6H_4$), поскольку показано [25, 50], что значения $v(C\equiv N)$ оловоорганических цианамидов типа $R_3SnNHC\equiv N(R=Me, Bu, Ph)$ лежат в области $2183-2174 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, подобные вещества с большим основанием можно отнести к элементоорганическим карбодиимидам по аналогии с органическими сульфонилкарбодиимидами ($v_{as}(N=C=N) 2180-2175 \text{ см}^{-1}$ [163, 164]). Определенным свидетельством в пользу структуры (A) служит и сравнительно низкое значение найденного дипольного момента $Bu_3SnNCNSO_2Ph$

($\mu_{\text{экв}} = 5,4 \pm 0,3$ Д, $\mu_{\text{расч}} = 5,04$ Д; для цианамидной формы $\mu_{\text{расч}} = 6,87$ Д) [129].

Имеются также сообщения о синтезе $\text{Et}_2\text{GeN}=\text{C}=\text{NSO}_2\text{Ph}$ [138] и $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Me}_3\text{SiO}$) [136, 140], карбодиимидная структура которых не подвергается сомнению; величины $v_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ равны 2190 и 2250–2240 см⁻¹ соответственно.

В последнее время появился ряд новых работ, посвященных исследованию структуры кремнийорганических цианамидов и несимметричных карбодиимидов [4, 40, 41, 54, 67–69]. С помощью ИК-спектров и спектров ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^{13}C показано, что свежеприготовленные продукты реакции вторичных кремнийорганических аминов с хлорцианом являются карбодиимидами, которые со временем в результате силатропной перегруппировки превращаются в соответствующие цианамиды (уравнение (6)). Нагревание снова приводит к получению исходных кремнийорганических карбодиимидов [40]. Отмечается, что стерический эффект групп *трет*-Ви и Ph препятствует образованию цианамидной формы.

При изучении реакции хлорциана с силиламидаами карбоновых кислот сделан вывод о том, что полученные соединения могут существовать в трех таутомерных формах (A) ⇌ (B) ⇌ (B') (уравнение (7)). По данным ИК-спектров форма (B) является преобладающей [67, 68]. В случае оловоорганических аналогов таких соединений мнения о структуре полученных продуктов разделились. В работах [125, 126, 128] на основании данных ИК-спектров отдается предпочтение форме (B):



В работах [127, 162] показано, что для соединений подобного типа $\text{R}=\text{Bu}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ возможно образование таутомерных форм, однако наиболее термодинамически устойчивой является структура (B). Положение равновесия в таких системах сдвигается под влиянием нагревания и добавок Bu_3SnCl . Обсуждение структур подобных продуктов содержится также в работах [31, 73].

Полоса поглощения нитрильной группы в ИК-спектрах карбофункциональных кремнийорганических цианамидов типа $\text{MeSiRR}'\text{CH}_2\text{NR}''\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{R}=\text{Me, EtO}; \text{R}'=\text{MeO, EtO}; \text{R}''=\text{изо-Pr, изо-Bu, Ph}$) [53] лежит в области 2228–2211 см⁻¹. Полимерные карбодиимиды ($-\text{SiRR}'\text{NCN}-$)_n [$(n=6-8)$, $\text{RR}'=\text{Me}_2, \text{Ph}_2, \text{MePh, Me}(\text{CH}_2=\text{CH}), (\text{EtO})_2$] содержат сильную полосу группы $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ при 2200–2150 см⁻¹. Влияние различных заместителей у атома кремния на положение $v_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ невелико. Та же полоса в спектре оловоорганического тетрамера ($-\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{C}=\text{N}-$)₄ имеет максимум при 2063 см⁻¹.

Изучение спектров ЯМР показало, что при переходе от хлорсиланов к мономерным или полимерным кремнийорганическим карбодиимидам резонансный сигнал протонов органических групп у атома Si сдвигается в сторону более сильного поля. Это свидетельствует о менее электротриполарном характере карбодиимидной группы по сравнению с атомом хлора [15, 20]. Так, в случае $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ($\delta=0,157$ м. д.) и Me_3SiCl ($\delta=0,425$ м. д.) разница составляет 0,268 м. д. [20]. При замене нескольких атомов Cl на группы $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ эта разница увеличивается [20].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства элементоорганических карбодиимидов весьма своеобразны. В отличие от своих органических аналогов они могут реагировать не только по карбодиимидной группировке, но и по связям

элемент — азот. Кроме того, следует учитывать тот факт, что в результате взаимного влияния фрагментов $N=C=N$ и $M-N$ происходит перераспределение электронной плотности в системе атомов $M-N=C=N$, приводящее к существенному изменению реакционной способности вещества в целом. Исходя из сказанного выше, реакции элементоорганических карбодиимидов следует разделить на две основные группы: А — реакции, сопровождающиеся разрывом связей элемент — азот; Б — реакции присоединения по кумулированным двойным связям карбодиимидов.

Химические свойства элементоорганических цианамидов будут рассмотрены параллельно и в сравнении со свойствами карбодиимидов.

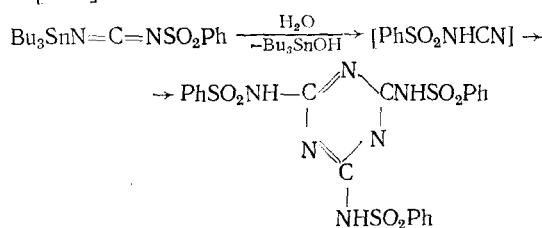
A. Реакции, сопровождающиеся разрывом связей элемент — азот

1. Взаимодействие с соединениями, имеющими подвижный атом водорода

К реакциям типа А следует прежде всего отнести взаимодействие элементоорганических карбодиимидов с соединениями, имеющими подвижный атом водорода, например с водой, спиртами, карбоновыми кислотами. В отличие от органических карбодиимидов, склонных в результате ненасыщенности карбодиимидной группировки к реакциям присоединения [1, 3], для их элементоорганических аналогов характерны реакции замещения.

Элементоорганические карбодиимиды, как правило, достаточно устойчивы в обычных условиях по отношению к действию атмосферной влаги. Например, $Ph_3SiN=C=NSiPh$ не изменяется при контакте с водой в течение 10 дней [15]. Повышенная гидролитическая стабильность данного класса соединений объясняется упрочнением связей $M-N$ вследствие делокализации электронной плотности по всей гетерокумуленовой системе под влиянием элементов IV б группы [104, 165, 166]. Однако длительное нагревание элементоорганических карбодиимидов с водой приводит к расщеплению связей $M-N$ и выделению соответствующих элементоорганических окисей или гидроокисей, а также цианамида или его производных. Данные о гидролизе карбодиимидов, содержащих кремний, германий и олово опубликованы в работах [11, 25, 28, 44].

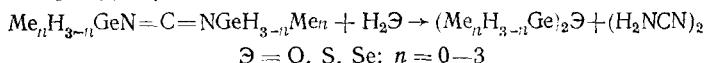
При гидролизе $Me_3SiN=C=NPOF_3$, кроме гексаметилдисилоксана и цианамида, выделены фосфорная кислота и фтористый водород [132]. N -Трибутилстанил- N' -фенилсульфонилкарбодиимид взаимодействует с водой по схеме [129]:



В аналогичных условиях N -трифенилстанил- N' -тритил- и *бис*(трифенилплюмб)карбодиимид с водой не реагируют [25, 49].

При добавлении в реакционную систему 5—10% гидроокиси натрия гидролиз *бис*(триэтилгермил)- и *бис*(трифенилгермил)карбодиимидов проходит более глубоко. В первом случае получены в качестве конечных продуктов мочевина, цианаты и гексаэтилдигермоксан [45], во втором — мочевина, смесь цианатов и Ph_3GeONa [44].

Опубликованы данные о взаимодействии германийсодержащих карбодиимидов с водой и халькогенводородами (H_2S , H_2Se , H_2Te) при комнатной температуре [16, 24]:



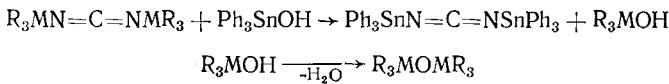
Аналогично *бис*(трифенилплюмбил)карбодиимид под действием сероводорода при комнатной температуре количественно превращается в *бис*(трифенилплюмбил)сульфид $\text{Ph}_3\text{PbSPbPh}_3$ и цианамид [49]. В отличие от германий- и свинецсодержащих аналогов *бис*(trimетилсилил)карбодиимид не реагирует с H_2S , H_2Se и H_2Te даже при нагревании до $60\text{--}100^\circ$ [11—16].

Кремний- [16, 116, 117, 168, 169], германий- [114, 116, 117, 168, 169] и оловосодержащие [25, 55] карбодиимида реагируют со спиртами и карбоновыми кислотами, давая соответствующие алcoxси- или ацилоксипроизводные и цианамид, дициандиамид или меламин. Взаимодействие протекает в широком интервале температур, в зависимости от типа и природы исходных соединений. Например, дигермилкарбодиимид быстро и количественно реагирует с метанолом при комнатной температуре [114], тогда как в случае *бис*(trimетилсилил)карбодиимида требуется нагревание до 100° [116]. Взаимодействие *бис*(трибутилстанил)карбодиимида со спиртами обратимо [55].

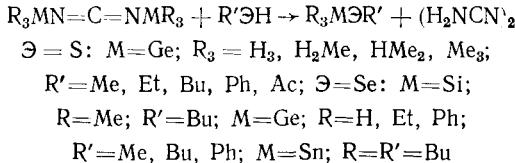
В мягких условиях N -трифенилстанил- N'' -тритилкарбодиимид разлагается при действии уксусной кислоты до трифенилстанилацетата и соответствующего цианамида Ph_3CNHCN [25].

В противоположность приведенным выше данным *бис*(трифенилплюмбил)карбодиимид и (trimетилплюмбил)цианамид со спиртами не реагируют и могут быть синтезированы в среде этанола [49, 51].

Реакции $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ и $\text{Et}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeEt}_3$ [116] с гидроксильными соединениями типа Et_3SiOH и Ph_3SnOH также протекают с расщеплением связей $\text{M}-\text{N}$, однако они осложняются параллельными процессами взаимодействия исходных карбодиимидов с водой, выделяющейся при дегидратации гидроокисей:



Реакция карбодиимидов, содержащих элементы IV б группы, с меркаптанами [16, 117] и селенолами [117, 165, 166, 170] протекает аналогично реакции со спиртами и приводит к выделению дициандиамида и соответствующих элементоорганических производных серы или селена:



Найдено [16], что *бис*(trimетилсилил)карбодиимид либо совсем не реагирует с тиолами, либо дает незначительные выходы продуктов (39—40%). Показано, что в общем случае гетерокумуленовая система $\equiv\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}\equiv$ оказывается менее доступной для нуклеофильной атаки тяжелыми халькогеноводородами RSH , RSeH и RTeH , чем аналогичная система $\equiv\text{GeN}=\text{C}=\text{NGe}\equiv$. Это объясняется повышенной прочностью связи $\text{Si}-\text{N}$ карбодиимидов в результате $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия атомов кремния и азота. Возможность разрыва $\text{Si}-\text{N}$ -связи при действии спиртов и кислот обес печивается образованием более энергетически выгодной связи $\text{Si}-\text{O}$ [16]. Количественное образование продуктов при реакции германийсодержащих карбодиимидов с теми же веществами обосновывается меньшей степенью двоесвязанности атомов германия и азота.

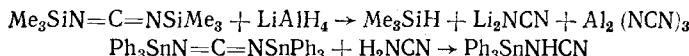
Взаимодействие $\text{R}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiR}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) и $\text{R}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeR}_3$ ($\text{R}_3 = \text{H}_3, \text{MeH}_2, \text{Me}_2\text{H}, \text{Me}_3$) с тиоуксусной кислотой [168] приводит к соответствующим тиоацетатам. На основании спектральных данных показано, что в кремнийорганических тиоацетатах $\text{R}_3\text{SiOC(S)Me}$ группа R_3Si присоединена к атому кислорода, а в соответствующих германийорганических производных $\text{R}_3\text{GeSC(O)Me}$ — к атому серы.

бис(Триметилсилил)- и *бис*(триметилгермил)карбодиимиид активно взаимодействуют при 0° с азотной кислотой, давая элементоорганические нитраты [171].



Имеются сведения [117] о реакции *бис*(триметилгермил)карбодиимида с Ph₂PH и PhC≡CH; показано также, что соединения типа Me₃MN=C=NMMe₃ (M=Si, Ge) не взаимодействуют с PH₃, AsH₃, Me₂AsH, Ph₃SiH, Me₃SiH и пиrrолом.

бис(Триметилсилил)карбодиимиид восстанавливается алюмогидридом лития [15], а *бис*(трифенилстанил)карбодиимиид расщепляется цианамидом [25]:



Кремнийорганические карбодиимииды в отличие от органических аналогов не реагируют с аммиаком, анилином, не присоединяют водорода даже в присутствии палладиевого катализатора, не вызывают конденсации аминокислот в пептиды [11].

2. Реакции с галогенами и галогенсодержащими соединениями

Реакции кремний-, германий- и оловосодержащих карбодиимидов с галогенами и галогенсодержащими соединениями также протекают через расщепление связи элемент—азот с образованием соответствующих органоэлементгалогенидов и производных цианамида. В качестве галогенпроизводных использованы галогенводороды, алкил-, арил-, ацилгалогениды, кислоты Льюиса и другие вещества. Имеется лишь одна публикация, описывающая реакцию с элементарным галогеном [45]: *бис*(триэтилгермил)карбодиимиид реагирует с бромом в бензоле при 20°, давая триэтилгермилбромид с выходом до 70%, дициандиамид и полимер неустановленного строения. Работа [6] содержит сведения о реакции дисилилкарбодиимида с хлористым водородом, приводящей к образованию хлорсилана и соединения, которому приписана формула H₂NCCl₂NH₂. Несколько позже осуществлена подобная реакция с *бис*(триметилсилил)карбодиимиодом и предложена следующая схема [11]:

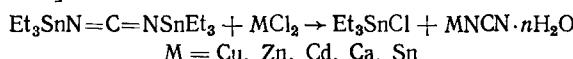


Несимметричный N-триметилсилил-N'-трифторметилкарбодиимиид при взаимодействии с избытком хлористого водорода дает с количественным выходом триметилхлорсилан, трифторметилкарбонат и дигидрохлорид цианамида [130]:



При пропускании сухого хлористого водорода через *бис*(трибутилстанил)карбодиимиид в течение двух часов при комнатной температуре [122] получены H₂NCF₃ · 2HCl и хлорид трибутилолова (94%).

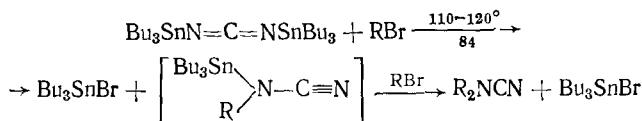
Элементоорганические карбодиимииды реагируют с солями металлов типа кислот Льюиса. Так, при реакции (−78°, 18 ч) дисилилкарбодиимида с AgCl, AgBr и AgSCN с небольшими выходами получены соответственно хлорсилан, бромсилан и изотиоцианатосилан [6]. При взаимодействии *бис*(триэтилстанил)карбодиимида с хлоридами металлов в кипящем влажном эфире получены гидраты металлических солей цианамида [5, 167].



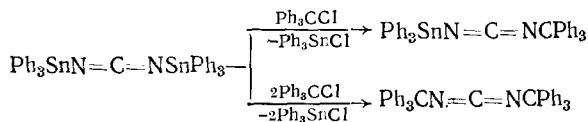
Реакция с CuSO₄ приводит к выделению CuNCN · H₂O (91%) и (Et₃Sn)₂SO₄ (98%) [167].

Элементоорганические карбодиимииды и цианамиды взаимодействуют с алкил- или арилгалогенидами [5, 112, 122, 123] и с арилсульфохлори-

дами [125, 126, 128, 129, 137, 172] весьма своеобразно. Так, *бис*(трибутилстанил)карбодиимид с бромистым этилом или амилом образуют трибутилолбромстанин и диалкилцианамид с высокими выходами [5, 112, 122]:



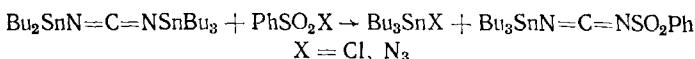
В отличие от своего бутильного аналога *бис*(трифенилстанил)карбодиимид не реагирует с бромистым этилом (кипячение в ацетонитриле), однако после реакции с иодистым этилом выделен Ph_3SnI [123]; с бензилбромидом $\text{Ph}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnPh}_3$ дает в качестве конечных продуктов трифенилбромстанин и его комплекс с дибензилцианамидом $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NCN} \cdot \text{Ph}_3\text{SnBr}]$. В результате аналогичного взаимодействия с $\text{Ph}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NCPh}_3$, также выделен соответствующий комплекс $\text{Ph}_3\text{C}(\text{PhCH}_2)\text{NCN} \cdot \text{Ph}_3\text{SnBr}$ [123]. Замена в этой реакции бензилбромида на тритилюхлорид приводит в зависимости от соотношения исходных реагентов к получению *бис*(тритиил)карбодиимида или N-трифенилстанил-N'-тритиилкарбодиимида:



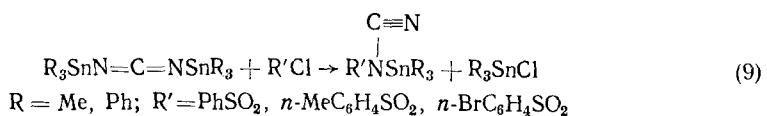
При этом наблюдается обычный обменный процесс. Механизм с переносом реакционного центра в данном случае не реализуется вследствие большого объема тритильной группы [123].

При реакции трифенилстанилцианамида с тритилюхлоридом в присутствии триэтиламина в соотношении 1 : 1 : 2 в бензоле при 20° получены $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ (56%), $\text{Ph}_3\text{CN}=\text{C}=\text{NCPh}_3$ (38%) и $\text{Ph}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NCPh}_3$ (5%) [123].

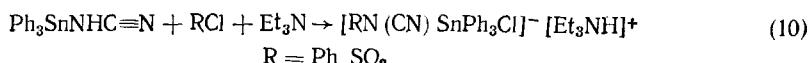
Оловоорганические карбодиимиды и цианамиды вступают в реакцию и с арилсульфонилгалогенидами или арилсульфонилпсевдогалогенидами. Так, при взаимодействии бензолсульфохлорида с *бис*(трибутилстанил)карбодиимидом, независимо от соотношения исходных реагентов, образуется N-трибутилстанил-N'-фенилсульфонилкарбодиимид и трибутилхлорстанин [129, 137, 172]. Аналогично реагирует бензолсульфазид [137, 172]:



В работах [126, 128] также содержатся сведения о взаимодействии оловоорганических карбодиимидов с арилсульфохлоридами. Однако, как уже упоминалось, полученным продуктам приписывается циамидная структура:



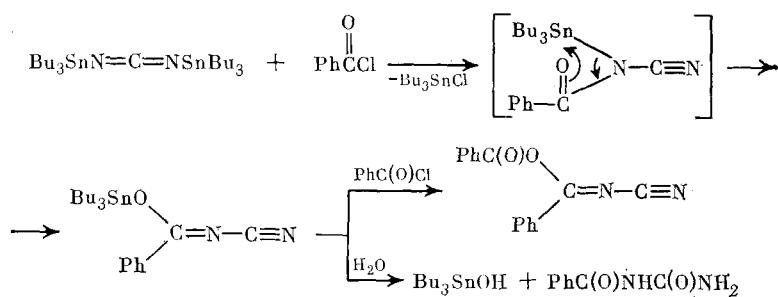
В отличие от карбодиимидов (трифенилстанил)цианамид образует с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина анионный комплекс [125]:



Процессы с участием ацилгалогенидов [4, 5, 124—129] также отвечают уравнениям (9), (10) [125, 126, 128], но приводят к более сложным смесям продуктов. Это связано с возможностью элементотропных перегруппировок образующихся цианамидов (или карбодиимидов). *бис*(Триметилстанил)-, *бис*(трибутилстанил)- и *бис*(трифенилстан-

нил)карбодиимиды реагируют с хлорангидридами кислот при комнатной температуре без растворителя [127, 129] или в тетрагидрофуране [125, 126, 128], давая триметил-, трибутил- или трифенилоловохлориды и соответствующие цианамидные производные (уравнение (9), R=Me, Bu, Ph; R'=Ac, Bz, PhCH₂CO, n-MeC₆H₄CO, n-NO₂C₆H₄CO, n-ClC₆H₄CO, n-BrC₆H₄CO, MeOCO, CF₃CO).

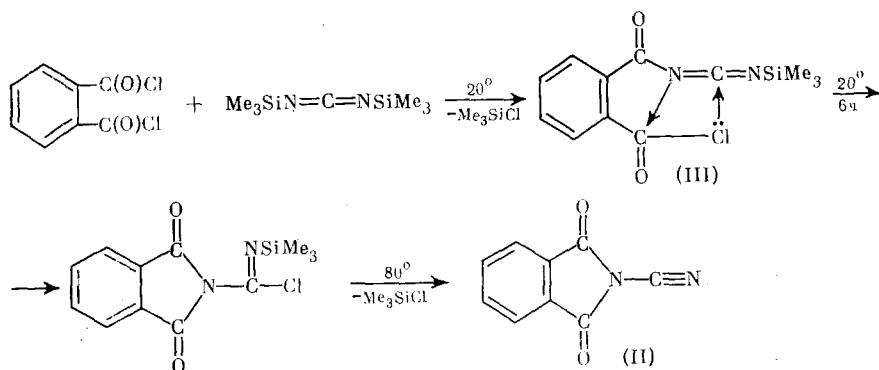
Строение последних, а также продуктов реакции Me₃SiN=C=NSiMe₃ с CF₃COCl [124] и PhCOCl [4, 66–68] обсуждалось выше (см. стр. 853, 863). Следует лишь отметить, что хлористый бензоил способен реагировать с *бис*(трибутилстанил)карбодиимидом и в соотношении 2:1 [129]. Исследование ИК-спектров показало, что этот процесс идет ступенчато. Разрыв одной из связей Sn—N происходит при комнатной температуре в течение нескольких минут с образованием замещенного цианоимина. Взаимодействие со второй молекулой хлористого бензоила идет при 100°:



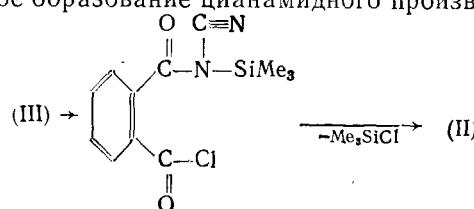
Гидролиз промежуточного оловоорганического цианамида приводит к образованию бензоилмочевины [129].

Соединение Ph₃SnNHCN реагирует с хлорангидридами кислот по уравнению (10) (R=Ac, EtCO, Bz, MeOCO, EtOCO, PhCH₂OCO). В качестве конечных продуктов выделены соответствующие анионные комплексы [125, 126]. Такой комплекс (R=Ac) получен встречным синтезом из Ph₃SnN(CN)Ac и Et₃N·HCl [125]. Аналогично приготовлены анионные комплексы типа [N≡C—N=C(NHR)OSnPh₃Cl]⁻[Et₃NH]⁺ (R=Et, Ph) [173].

В результате реакции *бис*(триметилсилил)карбодиимида с хлорангидридом фталевой кислоты удалось выделить лишь конечный продукт ацилирования (II), для образования которого предполагается схема [174]:



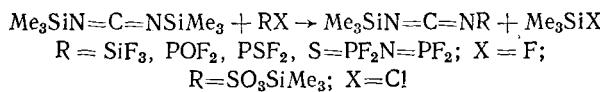
Отмечается, что не исключена возможность протекания реакции через промежуточное образование цианамидного производного:



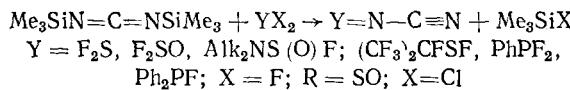
Хлорангидриды терефталевой и *n*-нитробензойной кислот в реакции с Ph₃SnNHCN и Et₃N вместо комплексов дали триэтиламмониевые соли соответствующих ацилцианамидов [125].

Кремнийорганические карбодиимиды часто применяются в качестве промежуточных продуктов в синтезе новых элементоорганических соединений. Еще в 1962 г. описана [6] реакция дисилилкарбодиимида с трехфтористым бором. При -78° образуется продукт присоединения, который при комнатной температуре распадается до фторсилана и H₃SiN(BF₂)CN. Реакция *bis*(триметилсилил)карбодиимида с BF₃ привела к образованию Me₃SiF и неидентифицированного полимера [117].

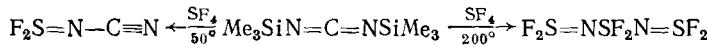
Это сообщение положило начало целому ряду работ, посвященных синтезу несимметричных кремнийорганических карбодиимидов и элементсодержащих цианоиминов. Так, при реакциях *bis*(триметилсилил)карбодиимида с SiF₄ [130, 131], POF₃ [132, 133], PSF₃ [134], S=PF₂N=PF₃ [135] и Me₃SiO₃SCl [136] получены соответствующие галогенсиланы и карбодиимиды:



Взаимодействие того же реагента с SF₄ [175, 176], SOF₄ [177, 178], R₂NSF₃ [179, 180], R₂NS(O)F₃ (R=Me, Et, C₅H₁₀) [179, 181], PhOS(O)F₃ [182], (CF₃)₂CFSF₃ [183], PhPF₄, Ph₂PF₃ [133, 184, 185] и SOCl₂ [74—76] протекает с отщеплением обеих Me₃Si-групп и приводит к получению цианоиминов с выходами до 65%:

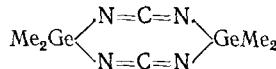


В зависимости от условий строение продуктов взаимодействия *bis*(триметилсилил)карбодиимида с CF₄ может быть различным [176]:



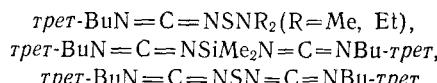
Обменные реакции силилкарбодиимидов с неорганическими галогенидами частично рассмотрены в обзоре [186].

Имеется сообщение [117] о взаимодействии *bis*(триметилсилил)карбодиимида с GeF₄ и Me₂GeF₂. Кроме Me₃SiF в качестве конечных продуктов получены, соответственно F, Ge, N-содержащий полимер и соединения Me₂FGeN=C=NGeFMe₂,



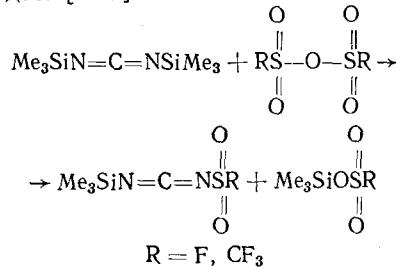
Переметаллирование элементоорганических карбодиимидов под действием органогалогенидов кремния, германия и олова подробно рассмотрено нами в предыдущих разделах (см. схему (8) [1, 4, 14—16, 66, 114, 115, 117—121].

Реакции несимметричных кремнийорганических карбодиимидов с галогенсодержащими соединениями принципиально не отличаются от превращений их симметричных аналогов. Так, описано взаимодействие N-(*трет*-бутил-N'-триметилсилилкарбодиимида с диметилдихлорсиланом, а также с хлорсодержащими соединениями серы (SCl₂ и R₂NSCl) [158]. В результате элиминирования триметилхлорсилана выделены соответствующие карбодиимиды:



3. Реакции с соединениями, содержащими связи S—O—S и P—O—P

бис(Триметилсилил)карбодиимид вступает в обменные процессы и с веществами, имеющими лабильные связи S—O—S или P—O—P. Так, его взаимодействие с $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ при комнатной температуре приводит к соответствующим кремнийорганическим несимметричным карбодиимидам [140]:

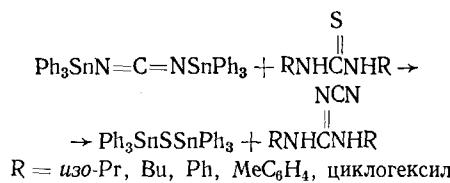


По-видимому, по той же схеме проходит и реакция с пирофосфорилтетрафторидом $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ [187], в результате которой получены $\text{Me}_3\text{SiOP}(\text{O})\text{F}_2$ (85%) и неидентифицированный бесцветный твердый продукт.

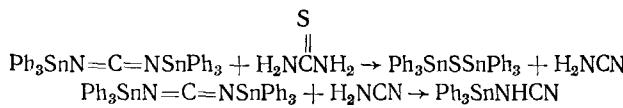
4. Взаимодействие с производными тиомочевины и тиоамидами

К типу реакций А относится также взаимодействие оловоорганических карбодиимидов и цианамидов с замещенными тиомочевинами и тиоамидами.

При нагревании дизамещенных тиомочевин с *бис*(трифенилстаннил)карбодиимидов в кипящем ацетонитриле в течение 20 ч получены с выходом 45–74% соответствующие N, N'-дизамещенные N''-циангидрины и *бис*(трифенилстаннил)сульфид [25]:

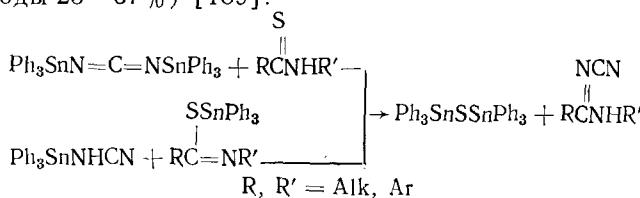


Однако применение тиомочевины в этой реакции привело к образованию трифенилстанилцианамида, что можно объяснить следующей схемой [25]:



Взаимодействие R_3SnNHCN ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) с различными изотиомочевинами дает возможность получить соответствующие N-циано-S-(триорганостанил)изотиомочевины общей формулы $\text{R}'\text{N}=\text{C}(\text{NHCN})\text{SSnR}_3$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}; \text{R}'=\text{Me, Ph, } n\text{-FC}_6\text{H}_4, n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{Ph}_2\text{CH}_2, \text{циклогексил}$) [188].

Реакция *бис*(трифенилстаннил)карбодиимида и (трифенилстаннил)цианамида с N-замещенными тиоамидами при комнатной температуре в ацетонитриле (63 ч) или этаноле (15 ч) привели к получению одних и тех же продуктов — соответствующих N'-замещенных цианамидинов (выходы 25–67%) [189]:

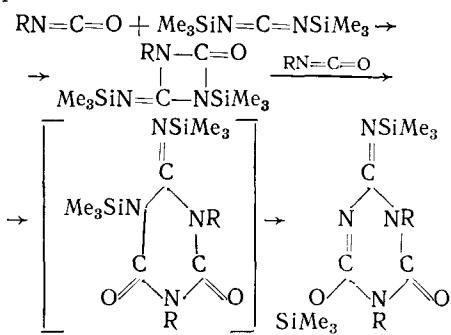


При взаимодействии указанных карбодиимидов с тиоамидами в эфире или ацетонитриле выделены органические нитрилы $RC\equiv N$ ($R=Me, Ph$), *bis*(трифенилстанил)сульфид $Ph_3SnSSnPh_3$ и дициандиамид. Сульфид и органический нитрил могли образоваться при разложении промежуточного соединения типа $RC(SnPh_3)_2 = NSnPh_3$ [189].

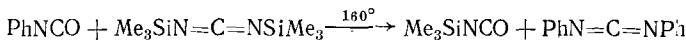
Следует отметить, что некоторые реакции оловосодержащих карбодиимидов и цианамидов систематизированы в ежегодных обзорах по оловоорганическим соединениям [190, 191].

Б. Реакции присоединения по кумулированным связям карбодиимидов

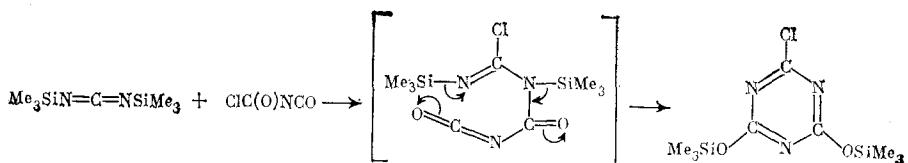
Как указывалось выше, для элементоорганических карбодиимидов реакция присоединения гораздо менее типична, чем для органических аналогов. Первое упоминание о реакциях подобного рода касается взаимодействия *bis*(триметилсилил)карбодиимида с фторсульфонилизоцианатом $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C=O}$ [192]. Отмечается, что при этом образуется аддукт состава 1 : 1, пиролиз которого приводит к триметилфторсилану. Реакция $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C=NSiMe}_3$ с фенилсульфонилизоцианатом протекает при нагревании до 100—150° [138]. В зависимости от соотношения исходных соединений при этом образуются четырех- или шестичленные кремнийсодержащие гетероциклы:



Подобная схема предложена для взаимодействия органических изоцианатов с органическими карбодиимидами [164, 193]. В случае фенилизоцианата единственным продуктом реакции является аддукт (состава 1 : 2)—2-триметилсилимино-6-триметилсилокси-3,5-дифенил-4-оксо-1,3,5-симв-триазин (выход 82%) [194, 195]. Аналогично протекает реакция $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ с *m*-хлорфенилизоцианатом [196]. Реакция с фенилизоцианатом, при условии отгонки легкокипящего продукта (Me_3SiNCO), протекает как обменная [66]:

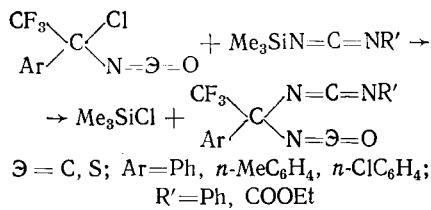


В отличие от фенил- и *m*-хлорфенилизоцианата хлорформилизоцианат реагирует с *bis*(триметилсилил)карбодиимидом при соотношении реагентов 1:1 в мягких условиях (20° , эфир), давая 2,4-*bis*(триметилсилокси)-6-хлор-1,3,5-триазин с выходом 64% [197]:

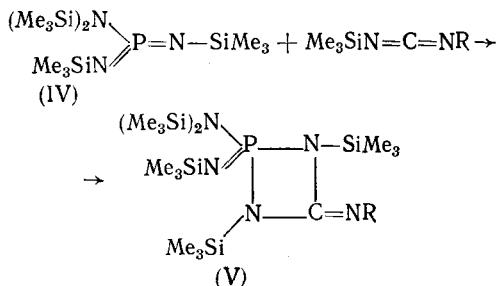


Как видно из схемы, реакция начинается с электрофильного присоединения изоцианата по C=N-связям карбодимида. Полученный при этом продукт циклизуется с одновременной миграцией Me_3Si групп от атомов азота к атомам кислорода.

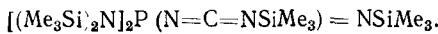
Несимметричные кремнийорганические карбодиимиды вступают в обменные превращения с хлоризоцианатами. В качестве конечных продуктов впервые выделены соединения с двумя различными гетерокумуленовыми группировками у одного атома углерода [38, 39, 198]:



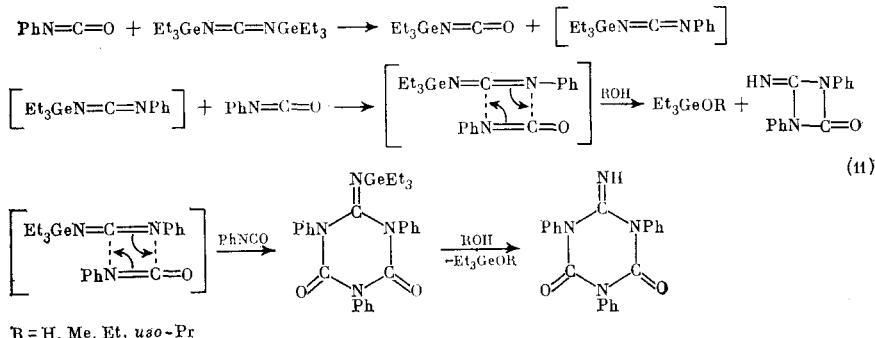
Взаимодействие *bis*(триметилсилил)- или N-триметилсилил-N'-*трет*-бутилкарбодиимида с аминодииминофосфораном (IV) (0° , 2 ч) привело к получению циклических аддуктов (V) ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{C}$) [159]:



При изменении условий реакции (25° , 7 дней) вместо соединения (V) ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) образовался карбодиимилофосфинимин



Реакция *bis*(триэтилгермил)карбодиимида с фенилизоцианатом в соотношении 1 : 2 проходит по несколько иной схеме [194]. Вначале один из фрагментов Et_3Ge обменивается на Ph, после чего происходит циклоприсоединение образовавшегося несимметричного карбодиимида ко второй молекуле PhNCO . Параллельно в незначительной мере образуется германийорганический *симв*-триазин:



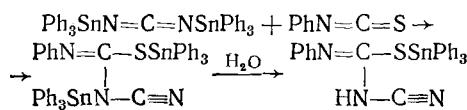
Гидролиз полученных германийорганических циклоаддуктов, как и в случае кремнийорганических аналогов, приводит к получению соответствующих органических производных изоаммелида. При реакции с фенилсульфонилизоцианатом в основном протекает первая стадия реакции (11), которая при нагревании смеси осложняется значительным смолообразованием [138]. В качестве конечных продуктов этой реакции выделены триэтилгермилизоцианат (выход 34%) и N-триэтилгермил-N'-фенилсульфонилкарбодиimid.

Точно так же при нагревании реагирует фенилсульфонилизоцианат с *bis*(трибутилстанинил)карбодиимидом; трибутилстанинилизоцианат в этой реакции получен с выходом 83% [138]. При 25° из *bis*(трибутил-

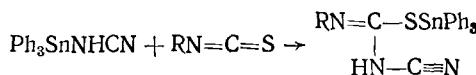
станил)карбодиимида и фенилсульфонил-, фенил- или хлоргексаметиленизоцианата образуются линейные аддукты, длина которых зависит от соотношения исходных реагентов [59, 138, 199, 200]. Нагревание аддукта $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3 \cdot 3\text{PhNCO}$ и последующий гидролиз образовавшейся смеси веществ привел к получению ряда продуктов, свидетельствующих о протекании реакции по схеме, подобной уравнению (11). В частности, с выходом 61% выделен 1,3,5-трифенил-2-имино-4,6-диоксо-1,3,5-триазин и трифенилизоцианурат (выход 30%). Образование последнего вещества объясняется, по-видимому, каталитической циклотимеризацией PhNCO под действием оловоорганических соединений, что хорошо изучено [201, 202].

При термическом разложении аддукта $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3 \cdot \text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (200° , 4–5 ч) получены хлорид трибутилолова, трибутилстанилизоцианат, бис(трибутилстанил)карбодиimid и полимер хлоргексаметилизоцианата [200].

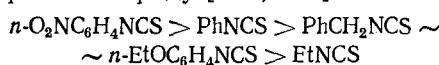
Строение аддукта 1 : 1 фенилизоцианата с R_3SnNHCN ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) однозначно не установлено; авторы [123, 139] считают, что R_3Sn -группа может быть присоединена как к атому азота, так и к атому кислорода. Более определенные выводы сделаны относительно строения продуктов взаимодействия $\text{Ph}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnPh}_3$ с фенилизотиоцианатом (бензол, 26°) [123, 190]



Оловоорганическое производное цианизотиомочевины может быть также получено при взаимодействии фенилизотиоцианата с Ph_3SnNHCN :

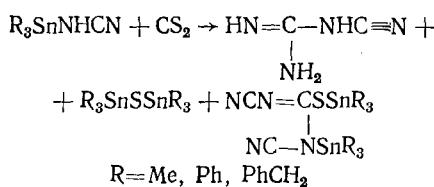


Отмечается, что скорость реакции в зависимости от природы радикала в изотиоцианате возрастает в ряду [123, 190]:



N -Трифенилстанил- N' -тритилкарбодиimid не реагирует с изотиоцианатом в эфире при 28° в течение 23 ч [123].

В литературе имеются сведения о реакции триорганостанилцианамидов еще с одним представителем гетерокумуленовых систем — сероуглеродом [50]:



Сообщается также, что германийсодержащие карбодиимиды с CS_2 не реагируют [117].

V. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В последнее время элементоорганические карбодиимиды и цианамиды начинают находить практическое применение в синтезе различных полимеров, труднодоступных органических соединений и в некоторых промышленных химических процессах. Так, бис(trimетилсилил)карбодиimid успешно испытан в качестве гидростабилизатора полиуретанов на основе сложных полиэфиров, применяемых для производства искусственной кожи и других целей [203]. Продукт предложен в качестве замены наиболее широко применяемого для этих целей 2,2,6,6-тетраизопропилдифенилкарбодиимида (стабаксол 1). В качестве гидро- и термоста-

билизаторов полиэфиуретанов используются олигомеры и полимеры с карбодиимидной группировкой в макромолекулярной цепи, полученные взаимодействием кремнийорганических диолов с изоцианатокарбодиимидами. Добавки их в количестве 0,1—3% существенно повышают устойчивость полиуретанов к действию высоких температур и влаги [204].

Полимерные кремнийорганические карбодиимиды, получаемые взаимодействием полихлорсиланов или хлорсиланов с $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, могут применяться в качестве изоляционных покрытий, компонентов высокотемпературных красителей и т. д. в тех случаях, когда требуется высокая термическая устойчивость [118—121]. Кроме того, такие полимеры устойчивы к облучению, что позволяет использовать их в различного рода уплотнениях, работающих в условиях интенсивного облучения. Например, для полисиликарбодиимида ($-\text{Ph}_2\text{SiNCN}-$), с молекулярным весом 4285 не наблюдается потеря в весе при нагревании до 400° в атмосфере азота и сохраняется эластичность при облучении дозой 2000 МР/г [118—121].

Оловоорганические карбодиимиды предложены в качестве термостабилизаторов поливинилхлоридных композиций [205, 206]. Они являются также эффективными катализаторами процесса уретанообразования [207—211]. Так, $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3$ использован в качестве катализатора для приготовления пленкообразующих полиуретановых покрытий на основе кремнийорганических полиолов и алифатических полизицианатов биуретовой структуры [209]. *bis*(Триметилсилил)карбодиимид также является термостабилизатором поливинилхлорида, однако эффективность оловоорганических карбодиимидов значительно выше [212].

Оловоорганические цианамидные производные обладают антибактериальной активностью [139, 188]. Свинецорганические цианамиды типа $\text{Me}_3\text{PbNHC}\equiv\text{N}$ применяются как весьма эффективные антиокислители и присадки к смазочным и моторным маслам [51, 213].

Элементоорганические карбодиимиды могут также применяться как промежуточные вещества в синтезе различных труднодоступных органических соединений, например диалкилцианамидов [112, 122] или *cимм*-триазинов [138, 194, 195, 197, 199].

Несомненно, области практического применения элементоорганических цианамидов и карбодиимидов IV₆ группы элементов полностью не изучены. Дальнейшее углубленное исследование химических свойств этих интересных соединений даст возможность значительно расширить сферу их прикладного использования.

* * *

За время подготовки обзора к печати появились дополнительные публикации по синтезу [214—219] и свойствам [219—221] кремний- и германийорганических карбодиимидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kurzer F., Dourahi-Zadeh K. Chem. Rev., 1967, v. 67, p. 107.
2. Khorana H. G. Ibid., 1953, v. 53, p. 145.
3. Бочаров Б. В. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 488.
4. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Кремнийсодержащие карбодиимиды и цианамиды. М.: НИИТЭХИМ, 1976.
5. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Дьячковская О. С. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 2139.
6. Ebsworth E. A. V., Mays M. J. J. Chem. Soc., 1961, p. 4879.
7. Ebsworth E. A., Mays M. J. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 117.
8. Ebsworth E. A. B., Mays M. J. Spectrochim. Acta, 1963, B. 19, S. 1127.
9. Ebsworth E. A. V. Stereochim. Inorg., Accad. Naz. Lincei, Corso Estivo-Chim., 9th 1965 (Publ 1967), p. 295; C. A., 1969, v. 71, 129504.
10. Pump J., Wannagat U. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 117.
11. Pump J., Wannagat U. Ann. 1962, B. 652, S. 21.
12. Birkofer L., Ritter A., Richter P. Tetrahedron Letters, 1962, p. 195.

13. Amonco-Neizer E. H., Golesworthy R. C., Shaw R. A., Smith B. S. J. Chem. Soc., 1965, p. 5452.
14. Cradock S. Inorg. Synth., 1974, v. 15, p. 164.
15. Pump J., Rochow E. G., Wannagat U. Monatsch. Chem., B. 94, S. 588.
16. Drake J. E., Hemmings R. T., Henderson H. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 366.
17. Герега В. Ф., Дергунов Ю. И., Кузьмина Е. А., Александров Ю. А., Мушкин Ю. И. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 1307.
18. Forder R. A., Sheldrick G. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1970, p. 1023.
19. Forder R. A., Sheldrick G. M. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1107.
20. Pump J., Rochow E. G. Z. anorgan. allgem. Chem., 1964, B. 330, S. 101.
21. Köhler H., Lange U. Z. Chem., 1972, B. 12, S. 146.
22. Stenzel J., Sundermeyer W. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 3368.
23. Герега В. Ф., Дергунов Ю. И., Иванов М. Г. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1188.
24. Drake J. E., Hemmings R. T., Henderson H. E. Inorg. Synth., 1978, v. 18, p. 161.
25. Cardona R. A., Kupchik E. J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 34, p. 129.
26. Van der Kerk G. J. M., Luijten J. G. A., Janssen M. J. Chimia, 1962, B. 16, S. 10.
27. Герега В. Ф., Дергунов Ю. И., Павлычева А. В., Мушкин Ю. И., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 1099.
28. Köhler H., Döhler H. V. Z. anorgan. allgem. Chem., 1971, B. 386, S. 197.
29. Korecz L., Köhler H., Neef L., Bürger K. J. Organometal. Chem., 1974, v. 69, p. 105.
30. Kupchik E. J., Raghunath A. V. Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem., 1977, v. 7, p. 571.
31. Köhler H., Neef L., Korecz L., Bürger K. J. Organometal. Chem., 1975, v. 90, p. 159.
32. Пат. США 3316284 (1967); С. А., 1967, v. 67, 64539.
33. Пат. США 3365478 (1968); С. А., 1968, v. 68, 95978.
34. Пат. США 3819576 (1974); С. А., 1975, v. 82, 12263.
35. Köhler H., Beck W. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 359, S. 241.
36. Köhler H., Seifert B. J. Organometal. Chem., 1968, v. 12, p. 253.
37. Chow Y. M. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1938.
38. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Герцюк М. Н., Самарай Л. И. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 231.
39. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Герцюк М. Н., Самарай Л. И. Там же, 1976, т. 12, с. 2103.
40. Ruppert I. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 336.
41. Ruppert I. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1987.
42. Ekouya A., Dunogues J., Duffaut N., Calas R. J. Organometal. Chem., 1978, v. 148, p. 225.
43. Rijkens F., Janssen M. J., van der Kerk G. J. M. Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 1597.
44. Дергунов Ю. И., Востоков И. А. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1647.
45. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Там же, 1970, т. 40, с. 1666.
46. Герега В. Ф., Дергунов Ю. И., Павлычева А. В., Мушкин Ю. И., Александров Ю. А. Авт. свид. СССР 281452 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 29, с. 36.
47. Журавлев Е. З., Герега В. Ф., Дергунов Ю. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1783.
48. Cardona R. A., Kupchik E. J., Hanke H. E. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 371.
49. Дьячковская О. С., Малышева И. П., Чувакин Н. Н. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1976, вып. 4, с. 62.
50. Feiccabrino J. A., Kupchik E. J. J. Organometal. Chem., 1973, v. 56, p. 167.
51. Пат. Франции 1525268 (1968); С. А., 1969, v. 71, 30588.
52. Заявка Японии 95226 (1975); С. А., 1976, v. 84, 4523.
53. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 442.
54. Ruppert I., Bastian V., Appel R. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2329.
55. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Мушкин Ю. И. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 378.
56. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф. Там же, 1974, т. 44, с. 229.
57. Glidewell C. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974, v. 10, p. 39.
58. Востоков И. А., Дергунов Ю. И., Гордецов А. С. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1769.
59. Гордецов А. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГПИ им. А. А. Жданова, 1977.
60. Востоков И. А., Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Авт. свид. СССР 583125 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 45, с. 90.
61. Гордецов А. С., Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 372.
62. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Тезисы докл. Иркутск, 1977, с. 231.
63. Hundeck J. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 729.
64. Hundeck J. Ibid., 1965, B. 77, S. 1025.
65. Hundeck J., Volkamer K. Intern. Sympos. Organosilicon Chemistry. Prague, 1965, p. 320.
66. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Тезисы докл. Иркутск, 1977, с. 132.
67. Козюков В. П., Никитин В. С., Шелудякова С. В., Бизюкова Н. М., Миронов В. Ф. Там же, 1977, с. 118.
68. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Никитин В. С., Бизюкова Н. М., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1429.

69. Ruppert I. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1977, v. 16, p. 311.
 70. Glidewell C., Rankin D. W. H. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 279.
 71. Matsuda I., Itoh K., Ishii Y. J. Organometal. Chem., 1974, v. 69, p. 353.
 72. Pant B. C. Ibid., 1976, v. 119, p. 149.
 73. Hänssgen D., Haiduga D. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3961.
 74. Scherer O. J., Schmitt R. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 691.
 75. Scherer O. J., Schmitt R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1967, v. 6, p. 701.
 76. Scherer O. J., Schmitt R. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 3302.
 77. Birkofe L., Ritter A. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 414.
 78. Birkofe L., Ritter A. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1962, v. 1, p. 267.
 79. Birkofe L., Ritter A., Richter P. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 494.
 80. Birkofe L., Ritter A., Richter P. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 2750.
 81. Diskopp H. Chem. Labor. und Betrieb, 1967, B. 18, № 2, S. 49.
 82. Birkofe L., Ritter A., Richter P. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 293.
 83. DiSalvo A. L. J. Polym. Sci., Polym. Letters, 1974, v. 12, p. 65.
 84. DiSalvo A. L., Cornell J. H. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 97.
 85. Oda R. J. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 31, p. 40.
 86. DiSalvo A. L. J. Polym. Sci., Polym. Letters, 1974, v. 12, p. 641.
 87. Пат. США 3940370 (1976); С. А., 1976, v. 84, 151249.
 88. Wiberg N., Hübner G. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 575.
 89. Pierce A. E. Silylation of Organic Compounds Rockford (Illinois): Pierce Chem. Co., 1968, p. 256.
 90. Paul M., Frainnet E. Compt. rend., C, 1974, v. 279, p. 213.
 91. Kricheldorf H. R. Ann., 1971, B. 745, S. 81.
 92. Wannagat U., Bürger H., Krüger C., Pump J. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 321, S. 208.
 93. Wannagat U., Kuckertz H., Krüger C., Pump J. Ibid., 1964, B. 333, S. 54.
 94. Wannagat U., Seyffert H. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 457.
 95. Kückertz H. Dissert., TH Aachen, 1962.
 96. Wannagat U. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 234.
 97. Wannagat U., Behmel K., Bürger H. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 2029.
 98. Wannagat U., Pump J., Bürger H. Motsch. Chem., 1963, B. 94, S. 1013.
 99. Hundeck J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1965, B. 4, S. 704.
 100. Scherer O., Schmidt M. Z. Naturforsch., 1963, B. 188, S. 415.
 101. Itoh K., Nozawa A., Ishii Y. Organometal. Chem. Synth., 1970—1971, v. 1, p. 23.
 102. Itoh K., Nozawa A., Ishii Y. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1421.
 103. Itoh K., Okamura M., Ishii Y. J. Organometal. Chem., 1974, v. 65, p. 327.
 104. Klingebiel U. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 950.
 105. Козюков В. П., Козюков Вик. П., Миронов В. Ф. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тезисы докл. Иркутск, 1977, с. 122.
 106. Миронов В. Ф., Козюков В. П., Шелудякова С. В., Козюков Вик. П. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2136.
 107. Козюков В. П., Бугеренко Е. Ф., Миронов В. Ф. Там же, 1975, т. 45, с. 1397.
 108. Козюков В. П., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1451.
 109. Дьячковская О. С., Дергунов Ю. И., Малышева И. П., Герега В. Ф. Тр. по химии и хим. технологиям. Горький, 1973, вып. 2, с. 123.
 110. Малышева И. П., Варюхин В. А., Дьячковская О. С. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1978, вып. 6, с. 51.
 111. Терман Л. М., Седельникова В. Н., Дьячковская О. С., Малышева И. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 2506.
 112. Герега В. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГПИ им. А. А. Жданова, 1973.
 113. Раззуев Г. А., Троицкий Б. Б., Дьячковская О. С., Троицкая Л. С., Малышева И. П., Лепаев Л. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2759.
 114. Cradock S., Ebsworth E. A. V. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1423.
 115. Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Бауков Ю. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 473.
 116. Востоков И. А., Гордецов А. С., Дергунов Ю. И. Там же, 1975, т. 45, с. 2237.
 117. Drake J. E., Glavinčevski B. M., Henderson H. E., Hemmings R. T. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1978, v. 8, p. 7.
 118. Пат. США 3352799 (1967); С. А., 1968, v. 69, 14164.
 119. Пат. Франции 1526501 (1967); С. А., 1968, v. 68, 14164.
 120. Пат. Великобр. 1169268 (1969); Brit. Pat. Abstrs., 1969, v. 9, № 48, p. 1.
 121. Пат. ФРГ 172845 (1971); С. А., 1968, v. 68, 14164.
 122. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Бойцов Е. Н. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 375.
 123. Cardona R., Kupchik E. J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. 163.
 124. Lidy W., Sundermeyer W. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1491.
 125. Feiccabriño J. A., Kupchik B. J. J. Organometal. Chem., 1974, v. 73, p. 319.
 126. Kupchik E. J., Feiccabriño J. A. Ibid., 1975, v. 93, p. 325.
 127. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Водопьянов В. Г., Бойцов Е. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 714.
 128. Kupchik E. J., Parikh D. K. Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem., 1976, v. 6, p. 345.
 129. Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Иванов М. Г., Бауков Ю. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1071.
 130. Moscony J. J., MacDiarmid A. G. J. Chem. Soc., 1965, p. 307.

131. MacDiarmid A. G., Moscony J. J., Russ C. R., Yoshioka T. Int. Symp. on Organo-silicon Chemistry Sci. Communis. Prague, 1965, p. 100.
132. Niecke E., Stenzel J. Z. Naturforsch., 1967, B, 22b, S. 785.
133. Murray M., Schutzler R. Z. Chem., 1968, B, 8, S. 241.
134. Glemser O., Niecke E. Z. Naturforsch., 1968, B, 23b, S. 743.
135. Roesky H. W., Grimm L. F. Chem. Ber., 1970, B, 103, S. 1664.
136. Büß W., Kranich H. J., Sundermeyer W. Ibid., 1976, B, 109, S. 1486.
137. Мысин Н. И., Дергунов Ю. И., Герега В. Ф. Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1975, вып. 5, с. 23.
138. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Гальперин В. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2234.
139. Kupchik E. J., Pisano M. A., Parikh D. K., D'Amico M. A. J. Pharm. Sci., 1974, v. 63, p. 261.
140. Roesky H. W., Giere H. H. Z. Naturforsch., 1970, B, 25b, S. 773.
141. Scherer O., Schmidt M. Ibid., 1965, B, 20b, S. 1009.
142. Lappert M. F., Lorberth J., Poland J. S. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2954.
143. Seydel D., Flood T. C. J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. C25.
144. Wiberg N., Hübler G. Z. Naturforsch., 1976, B, 31b, S. 1317.
145. Wiberg N., Hübler G. Ibid., 1977, B, 32b, S. 1003.
146. Berry A. D., MacDiarmid A. G. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 601.
147. Domazetis G., Magee R. J., James B. D. J. Organometal. Chem., 1978, v. 148, p. 339.
148. Glidewell C., Robiette A. G. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, p. 290.
149. Sheldrick G. M., Taylor R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 101, p. 19.
150. Murdoch J. D., Rankin D. W. H. J. Chem. Soc., 1972, p. 748.
151. Murdoch J. D., Rankin D. W. H., Beagley B. J. Mol. Struct., 1976, v. 31, p. 291.
152. Журавлев Е. З., Герега В. Ф., Селиванов В. Д., Мулянов П. В., Дергунов Ю. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1042.
153. Журавлев Е. З., Селиванов В. Д., Герега В. Ф., Дергунов Ю. И. Там же, 1973, т. 43, с. 1095.
154. Rein A. J., Herber R. H. Proc. V. Int. Conf. on Raman Spectroscop. 1976, p. 66; C. A., 1978, v. 89, 14527.
155. Johannessen R. B., Brinckmann F. E., Coyle T. D. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 660.
156. Maramann H. C. Chem.-Ztg., 1972, B, 96, S. 288.
157. Ebsworth E. A. V., Turner J. J. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 805.
158. Appel R., Montenarch M. Z. Naturforsch., 1975, B, 30b, S. 847.
159. Halstenberg M. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. C13.
160. Wiberg N., Neruda B. Chem. Ber., 1966, B, 99, S. 740.
161. Журавлев Е. З., Мулянов П. В., Востоков И. А., Гордецов А. С. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1978, вып. 6, с. 75.
162. Герега В. Ф., Мушкин Ю. И., Бауков Ю. И., Дергунов Ю. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1146.
163. Minami T., Fukuda M., Abe M., Agawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2156.
164. Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3484.
165. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Бычков В. Т. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 371.
166. Востоков И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1971.
167. Паевыцева А. В., Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., Мушкин Ю. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 175.
168. Drake U. E., Hemmings R. T., Henderson H. E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 563.
169. Drake J. E., Henderson H. E., Hemmings R. T. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1682.
170. Drake J. E., Hemmings R. T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1730.
171. Drake J. E., Henderson H. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, v. 40, p. 137.
172. Мысин Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1977.
173. Kupchik E. J., Parikh D. K. J. Organometal. Chem., 1976, v. 121, p. 327.
174. Шелудяков В. Д., Ткачев А. С., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1063.
175. Sundermeyer W. Angew. Chem., 1967, B, 79, S. 98.
176. Sundermeyer W. Angew. Chem., Ind. Ed. Engl., 1967, v. 6, p. 90.
177. Glemser O., Biermann U., Hoff A. Z. Naturforsch., 1967, B, 22b, S. 893.
178. Lustig M., Ruff J. K. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1967, v. 3, p. 531.
179. Halasz S. P., Glemser O. Chem. Ber., 1970, B, 103, S. 594.
180. Halasz S. P., Glemser O. Ibid., 1971, B, 104, S. 1247.
181. Halasz S. P., Glemser O. Ibid., 1971, B, 104, S. 1256.
182. Halasz S. P., Glemser O., Feser M. F. Ibid., 1971, B, 104, S. 1242.
183. News R., Alange G. G., Glemser O. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 627.
184. Glemser O., Niecke E., Stenzel J. Angew. Chem., 1967, B, 79, S. 723.
185. Glemser O., Niecke E., Stenzel J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1967, v. 6, p. 709.
186. Scherer O. J. Organometal. Chem. Rev., A, 1968, v. 3, p. 281.
187. Roesky H. W. Chem. Ber., 1967, B, 100, S. 2147.
188. Kupchik E. J., Pisano M. A., Raghunath A. V., Cardona R. A., Formani N., Alleguez C. J. Pharm. Sci., 1975, v. 64, p. 1259.
189. Kupchik E. J., Hanke N. E. J. Organometal. Chem., 1975, v. 97, p. 39.
190. Harrison P. G. Ibid., 1973, v. 58, p. 49.
191. Harrison P. G. Ibid., 1976, v. 109, p. 241.

192. *Roesky H. W., Hoff A.* Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 162.
193. *Ulrich H., Tucker B., Stuber F. A., Sayigh A. A.* R. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2250.
194. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Герега В. Ф. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1523.
195. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордецов А. С., Гальперин В. А. Там же, 1976, т. 46, с. 1573.
196. Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гальперин В. А., Загорянский В. И. Там же, 1977, т. 47, с. 1763.
197. Горбатенко В. И., Герцик М. Н., Самарий Л. И. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 899.
198. Шермолович Ю. Г., Горбатенко В. И. Там же, 1976, т. 12, с. 1129.
199. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Герега В. Ф. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2166.
200. Гордецов А. С., Носков Н. М., Водопьянов В. Г., Дергунов Ю. И. Там же, 1979, т. 49, с. 1511.
201. *Bloodworth A. J., Davies A. G.* J. Chem. Soc., 1965, p. 24.
202. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1672.
203. Дергунов Ю. И. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова, 1979.
204. Пат. ФРГ 1190176 (1965); С. А., 1965, в. 63, 753.
205. Разуваев Г. А., Троицкий Б. Б., Лепаев А. Ф., Дьячковская О. С., Малышева И. П., Троицкая Л. С. Авт. свид. СССР 390113 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 30, с. 82.
206. Разуваев Г. А., Троицкий Б. Б., Дьячковская О. С., Малышева И. П., Лепаев Л. Ф., Троицкая Л. С. Авт. свид. СССР 399512 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 39, с. 64.
207. Дергунов Ю. И., Балабанов Г. П., Герега В. Ф., Журавлев Е. З., Селиванов В. Д., Носков Н. М. Хим. пром., 1975, № 3, с. 172.
208. Бакало Л. А., Сиротинская А. Л., Дергунов Ю. И., Герега В. Ф. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1975, вып. 16, с. 6.
209. Кузнецова В. П., Запущная К. В., Омельченко С. И., Бакало Л. А., Соболева Л. П. Там же, 1976, вып. 18, с. 3.
210. Носков Н. М., Дергунов Ю. И., Рысихин А. И. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 419.
211. Носков Н. М., Гордецов А. С., Гаврилова Н. К., Рысихин А. И., Дергунов Ю. И. Там же, 1979, т. 52, с. 2083.
212. Гордецов А. С., Востоков И. А., Зюзина В. И., Бендарский Л. Л., Овчинников Ю. В. В сб.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1980, с. 71.
213. *Beatty H. A.* Chem. Ind., 1968, p. 733.
214. Востоков И. А. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1980, с. 103.
215. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Там же, 1979, вып. 7, с. 53.
216. Козюков В. П., Орлов Г. И., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 245.
217. Лазукина Л. А., Хаскин Г. И., Кухарь В. П. Укр. хим. ж., 1979, т. 45, с. 471.
218. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Тез. докл. II Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Алма-Ата, 1979, с. 119.
219. Гордецов А. С., Скобелева С. Е., Востоков И. А., Егорочкин А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 632.
220. Журавлев Е. З., Мулянов П. В., Востоков И. А. В сб: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1980, с. 65.
221. *Drake J. E., Glavincevski B. M., Henderson H. E., Wong C.* Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1162.