

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., Шелудякова 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**

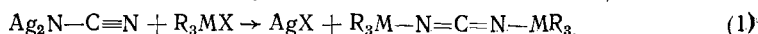
Карбодиимиды и цианамиды генетически связаны между собой и функционально близки, а для соединений, содержащих элементы IV б группы, наблюдаются изомерные переходы цианамидов в карбодиимиды и обратно. Во многих случаях методы синтеза и реакционная способность этих классов соединений одинаковы. Это и предопределило 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 цианамидов и его производных с элементоорганическими соединениями**

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

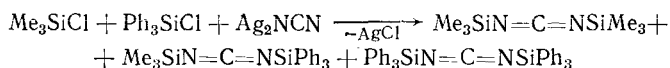


Первоначально предполагалось, что полученное соединение является цианамидом  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Однако данные ИК- и КР-спектров [7—9], а также исследования дейтерированного производного [8] показали, что продукт имеет карбодимидную структуру  $\text{H}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiH}_3$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

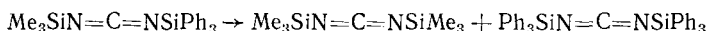
При синтезе *бис*(триметилсилил)карбодимиды по той же схеме ( $\text{M}=\text{Si}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ) применение растворителя не влияет в заметной степени на выход продукта [10—12]. Реакция в отсутствие растворителя протекает в более жестких условиях ( $170^\circ$ , 5 ч, выход 90%) [10, 11], чем в среде эфира ( $20^\circ$ , 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 карбодимидов были синтезированы из соответствующих хлорсиланов в среде кипящего бензола или ацетонитрила [уравнение (1),  $\text{M}=\text{Si}$ ;  $\text{R}_3=\text{Et}_3$ ,  $\text{Pr}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{MePh}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}_3$ ,  $\text{Ph}_2$ ,  $\text{Vin}$ ,  $(\text{EtO})_3$ ;  $\text{X}=\text{Hal}$ ]. 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 карбодимидов [15]:

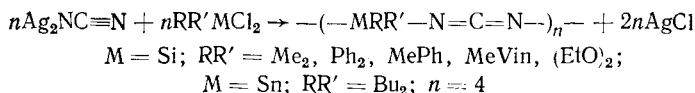


Однако несимметричный карбодимид выделить не удастся из-за диспропорционирования его при перегонке [15]:

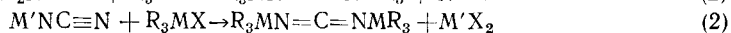


Цианамид серебра применяется для получения ряда симметричных кремний- и германийорганических карбодимидов общей формулы  $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{MN}=\text{C}=\text{NMH}_{3-n}\text{Me}_n$  ( $\text{M}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ;  $n=0-3$ ). В качестве второго реагента использовались соответствующие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

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



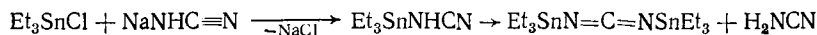
В связи с высокой стоимостью и взрывоопасностью серебряной соли цианамиды целесообразна замена ее цианамидными производными натрия, кальция, цинка и свинца [15, 16, 22—24]. Так, показано [22], что *бис*(триметилсилил)карбодимид может быть получен с выходами 76 и 46% соответственно при пропускании триметилхлорсилана через технические динарий- 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 карбодимидов с высокими выходами (80—90%) и без применения расплавов солей по видоизмененной методике [6] путем пропускания газообразных иодидов над безводным цианамидом свинца при  $25^\circ$  (уравнение (2б),  $\text{M}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ;  $\text{M}'=\text{Pb}$ ;  $\text{R}_3=\text{Me}_n\text{H}_{3-n}$ ;  $n=0-3$ ;  $\text{X}=\text{I}$ ) [16—24].

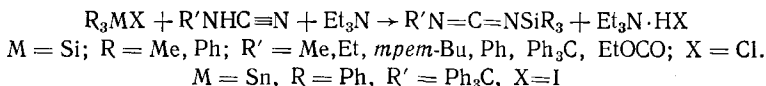
*Бис*(триметилсилил)- и *бис*(триметилгермил)карбодимиды синтезированы из цианамиды свинца и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  или  $\text{Me}_3\text{GeBr}$  при  $100^\circ$  в течение 5 ч (уравнение (2б),  $\text{M}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ;  $\text{M}'=\text{Pb}$ ;  $\text{R}=\text{Me}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) [16].

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



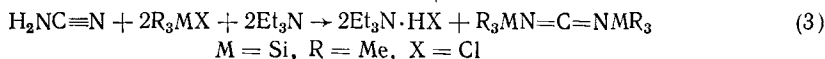
Рассмотренные реакции могут быть с успехом использованы для синтеза различных элементоорганических симметричных и несимметричных карбодиимидов и изомерных им цианамидов. В частности, при взаимодействии органогалогенидов кремния, германия, олова и свинца с соответствующими цианамидными производными серебра, калия, кальция, бария или стронция получены  $R_3SiN=C=NPh$  ( $R=Me, Ph$ ) [28],  $Ph_2Si(N=C=NPh)_2$  [28],  $Ph_3SnNCNC\equiv N$  [29],  $R_3SnNPhC\equiv N$  ( $R=Me, Ph$ ) [30],  $Et_3SnOC(NCN)Me$  [31],  $R_2Sn[OC(NCN)R']_2$  ( $R=Me, Et, Bu, Ph, PhCH_2$ ;  $R'=Me, Ph$ ) [31],  $(Bu_3SnS)_2C=N-C\equiv N$  [32],  $Bu_2Sn\begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}C=N-C\equiv N$  [32—34],  $R_3MN(CN)_2$  ( $M=Ge, Sn, Pb$ ;  $R=Me, Ph$ ) [35—37] и  $R_2Sn[N(CN)_2]_2$  ( $R=Me, Ph$ ) [36, 37].

N-Триметил- и N-трифенилсилил-N'-фенилкарбодиимиды могут быть также синтезированы с выходами 55—79% из фенилцианамидов [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 таутомерном равновесии с соответствующими цианамидами  $RN(SiMe_3)C\equiv N$  [4, 40, 41].

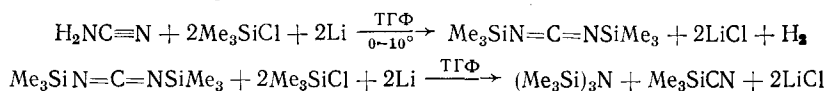
Применение собственно цианамидов также оказалось успешным для синтеза карбодиимидов [12]. Так, с триметилхлорсиланом в присутствии  $Et_3N$  в эфирном растворе (1 ч, ~20°) образуется с высоким выходом *бис*(триметилсилил)карбодиимид:



Первый представитель германийорганических карбодиимидов —  $Bu_3GeNCNGeBu_3$  получен нагреванием эфирного раствора цианамидов, 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].

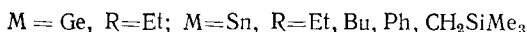
Подобным путем получены и оловоорганические карбодиимиды. Так, нагревание эфирных растворов хлорида триэтилолова или иодида трифенилолова с цианамидом и триэтиламином привело к образованию с высокими выходами *бис*(триэтилганил)карбодиимида [17] и *бис*(трифенилганил)карбодиимида [25] соответственно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

Силилирование цианамидов смесью  $Me_3SiCl/Li$  в тетрагидрофуране также приводит к получению *бис*(триметилсилил)карбодиимида. Однако при увеличении продолжительности реакции образуются *трис*(триметилсилил)-амин и триметилсилилцианид [42]:

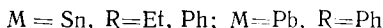


Следующим шагом в упрощении препаративных синтезов элементоорганических карбодиимидов явилось применение элементоорганических оксидов и гидрооксидов в качестве металлирующих агентов. Это позволило

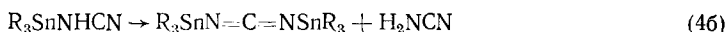
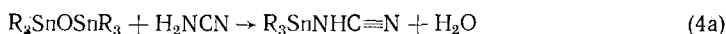
исключить необходимость введения акцепторов хлористого водорода и, в конечном итоге, сократить число химических операций. Вместе с тем выходы конечных продуктов остались высокими, а в отдельных случаях приближались к количественным. Так, взаимодействием цианмида с *бис*(триэтилгермил)- [45], *бис*(триэтилстаннил)-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



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



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



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



Не исключена и другая схема реакции. Первоначально образующийся  $R_3SnNHCN$  имеет активный (кислый) атом водорода. Металлирующий агент может взаимодействовать по этому реакционному центру с образованием *бис*(триорганостаннил)цианмида, который далее изомеризуется в соответствующий карбодинимид. Возможно также металлизирование с переносом реакционного центра, тогда  $R_3SnNCNSnR_3$  образуется сразу.

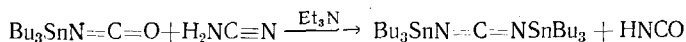
Отметим, что реакция (5) использована и для синтеза цианмида триметилсвинца, причем в качестве растворителя применялся спирт [51].

Кремнийсодержащие цианамиды типа  $R_3SiNHCN$  получить не удалось, хотя подобные попытки предпринимались. Так, авторы работы [12] вместо ожидаемых триметилсилил- и *бис*(триметилсилил)цианамидов, независимо от условий реакций, выделяли *бис*(триметилсилил)карбодинимид. В настоящее время показана возможность существования лишь замещенных кремнийорганических цианамидов типа  $Me_3SiN(CN)COOEt$  [52] и  $RR^1R^2SiCH_2N(R^3)C\equiv N$  ( $R=Me, Cl$ ;  $R^1, R^2, R^3=Alk, Ar, AlkO$ ) [53]. Синтезированы также цианамиды  $(Me_3Si)NRC\equiv N$ , находящиеся в состоянии таутомерного равновесия с соответствующими карбодинимидами  $Me_3SiNCNR$  ( $R=Alk, Ar$ ) [4, 40, 41, 54, 67, 68].

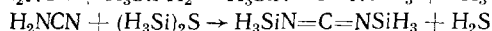
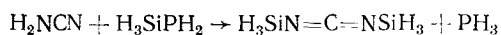
Цианамид вступает в реакцию с метокситрибутилоловом, давая *бис*(трибутилстаннил)карбодинимид с выходом 89% [55]. По сведениям авторов, реакция обратима:



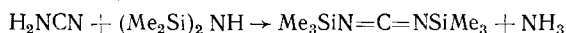
При замене метокситрибутилолова на изоцианат трибутилолова реакция протекает только в присутствии триэтиламина и приводит к  $Bu_3SnNCNSnBu_3$  с выходом до 68% (48 ч, 80°) [50]:



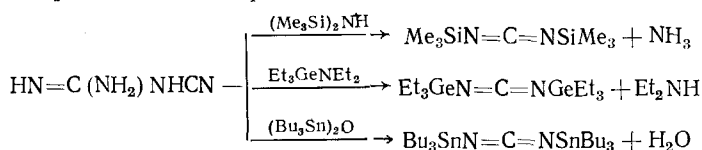
Предложен метод синтеза диметилкарбодинида с применением цианамидов [57]:



Цианамид силилируется также гексаметилдисилазаном, причем выход бис(триметилсилил)карбодинида составляет 95% [58, 59]:



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



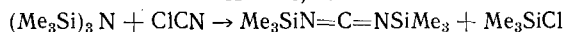
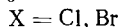
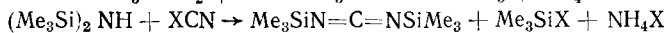
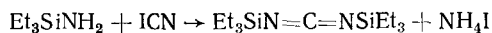
В синтезе бис(триметилсилил)карбодинида в качестве силилирующих агентов использованы гексаметилдисилазан, аминосиланы типа  $\text{Me}_3\text{SiNHZNHSiMe}_3$  ( $\text{Z}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $\text{Me}_3\text{SiNHR}$  ( $\text{R}=\text{циклогексил}$ ), трис(триметилсилил)меламин и трис(триметилсилил)дианурат [58—62].

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

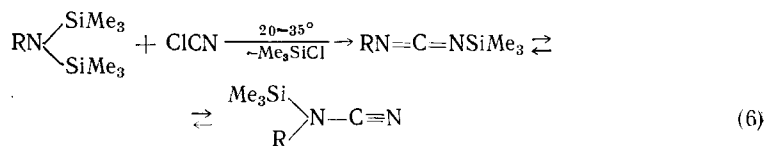
В заключение следует сказать, что рассмотренный тип реакций имеет в настоящее время наибольшее препаративное значение вследствие своей универсальности.

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

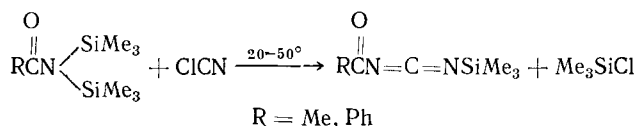
Центральную группу реакций этого раздела составляют реакции галогенцианов с кремнийсодержащими аминопроизводными. Показано [4, 63—68], что при получении кремнийорганических карбодинимидов реакция галогенцианов с первичными и вторичными силиламинами протекает в более мягких условиях (50—100°), чем с третичными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



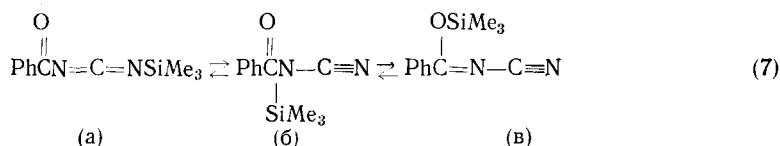
В случае кремнийорганических аминов тип  $\text{RNHSiMe}_3$ , ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ , *изо*-Pr,  $\text{Me}_3\text{C}$ , Ph) [40, 60] и  $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , Bu,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ) [4, 40, 66—68] при реакции с хлорцианом образуются несимметричные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



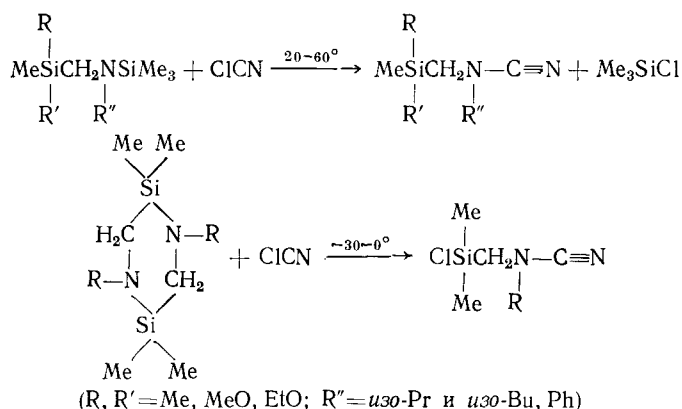
Действие хлорциана на кремнийсодержащие амиды карбоновых кислот приводит к образованию N-ацил-N'-триметилсилилкарбодиимидов с высоким выходом [4, 66—68]:



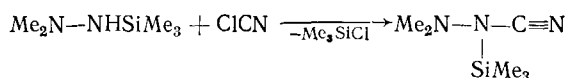
Эти соединения получены и встречным синтезом — взаимодействием ацилхлоридов с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом. Данные ИК-, ЯМР- и масс-спектров показывают, что они существуют в трех таутомерных формах [4, 66—68]:



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

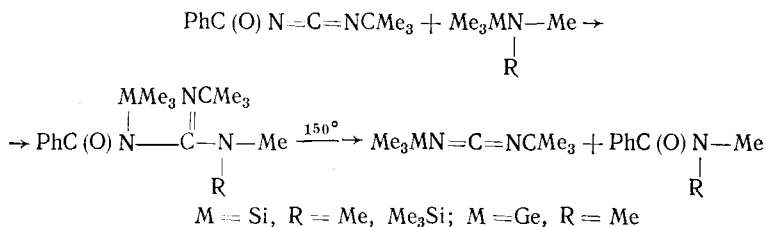


При реакции N,N-диметил-N'-триметилсилилгидразина с хлорцианом также образуется кремнийорганический цианамид [69]:



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

С помощью металлоорганических аминов также можно получать несимметричные кремний-, германий- и оловоорганические карбодиимиды. При исследовании реакции бензоил-*трет*-бутилкарбодиимида с аминами типа  $\text{Me}_3\text{M}-\text{NMe}_2$  (M = Si, Ge, Sn) и  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{NMe}$  (M = 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%):

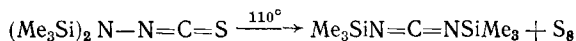


При взаимодействии *трис* (триметилстаннил) амина с изотиоцианатами синтезированы с высокими выходами несимметричные оловоорганические карбодиимиды [73]:

Взаимодействием гептаметилдисилазана с N-сульфинилцианамидом может быть получен *бис*(триметилсилил)карбодиимид (выход 80%) [74—76]. N-Сульфинилцианамид разлагается со взрывом, поэтому реакция проводилась при  $-70^\circ$  в эфире. Аналогично получен *бис*(триметил-*станил*)карбодиимид [76]:

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

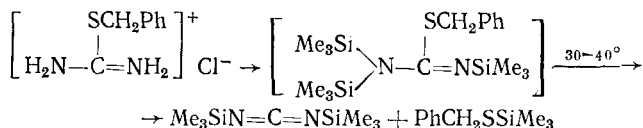
Нагревание гексаметилдисилазана с полиуретаном— $(-\text{CONHRC}_2\text{H}_4\cdot\text{RNHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-$  ( $\text{R} = n$ -фенилен) при  $197^\circ$  в течение 21 ч привело к смеси *бис*(триметилсилил)карбодиимида, триметилсилилизоцианата, гексаметилдисилоксана и других продуктов [83—85]. При термоллизе смеси триметилсилилизоцианата и гексаметилендиамина *бис*(триметилсилил)карбодиимид образуется как побочный продукт [86, 87].



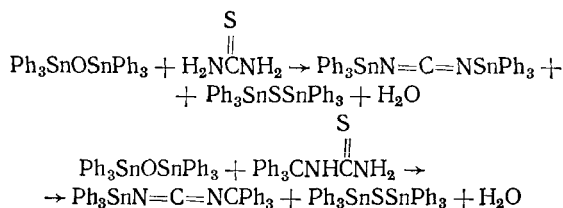
### 3. Реакции с использованием мочевины и тиомочевин

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

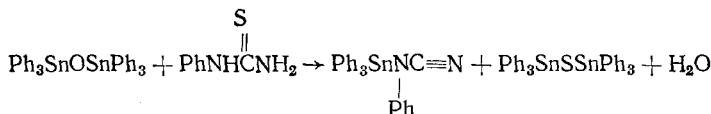
Изотиуриониевые соли также могут служить исходными продуктами для синтеза силilizамещенного карбодинида [91]:



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

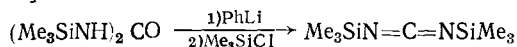


Предполагается, что промежуточно образуется  $\text{Ph}_3\text{SnNHC}\equiv\text{N}$ , который диспропорционирует на оловоорганический карбодинимид и дициандиамид (уравнения 46, в) [25]. Замена тритилзамещенной тиомочевины на ее фенильный аналог привела к получению оловоорганического цианамида вместо ожидаемого карбодинида [30]:



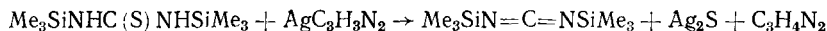
Такой результат авторы [30] объясняют различиями в стерических характеристиках группировок Ph и  $\text{Ph}_3\text{C}$ .

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

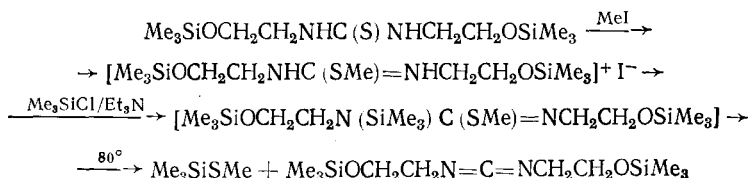


Применение  $\text{NaNH}_2$  вместо фениллития привело к снижению выхода карбодинида до 12% [11].

При использовании серебряной соли имидазола для десульфидирования бис(триметилсилил)тиомочевины получен бис(триметилсилил)карбодинимид с выходом 50% [12]:



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





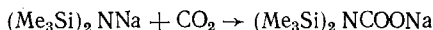
#### 4. Реакции с применением металлизированных силиламинов

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

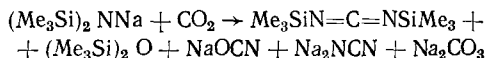
Реакции Na- или Li-производных *бис*(триметилсилил)амин  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  с фосгеном [10, 11, 92], углекислым газом [10, 11, 93—95], сероуглеродом [93, 95], кремнийсодержащими изоцианатами и изотиоцианатами [10, 11, 96—98], галогенцианами [12, 65, 99], диороданом [100], трифторидметаном [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 неметаллизированным силаном приводит к выделению другого гетерокумулена — триметилсилилизоцианата [11]:



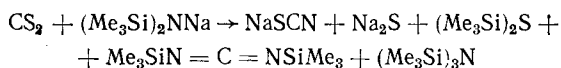
Реакция  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  с двуокисью углерода протекает сложно. Газообразный  $\text{CO}_2$  быстро поглощается бензольным раствором  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  уже при комнатной температуре с образованием *бис*(триметилсилил)карбодиимида [93]. По аналогии с реакциями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



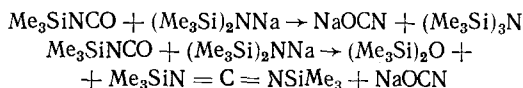
Исследование реакции с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что в действительности она включает целую серию консективных превращений, причем в первую очередь образуется соль карбаминовой кислоты, которая распадается до  $\text{NaOSiMe}_3$  и триметилсилилизоцианата. При пропускании  $\text{CO}_2$  через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



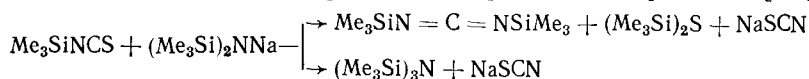
Сероуглерод реагирует с  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  аналогично [93]:



Взаимодействие  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  с  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ,  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  и  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  во всех случаях приводит к образованию  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ , однако существует различие в поведении между изоцианато- и изотиоцианатосиланами. 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  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  из двух возможных направлений реакция протекает исключительно по второму [98]:



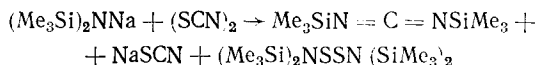
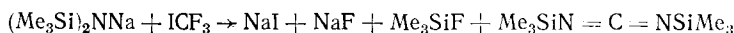
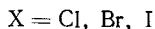
Триметилсилилизоцианат реагирует с  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  значительно менее энергично, чем соответствующий изоцианат. При этом соответственно на 65—70 и на 25% протекают параллельные реакции [98]:



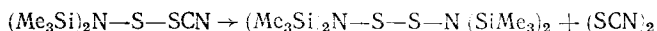
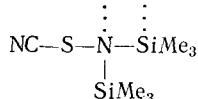
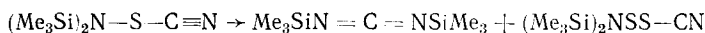
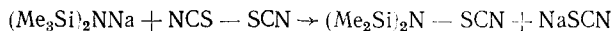
Препаративное значение этой реакции ограничивается трудностью раз-

деления смеси продуктов из-за незначительной разницы в температурах кипения  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ .

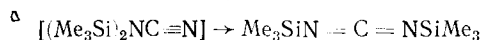
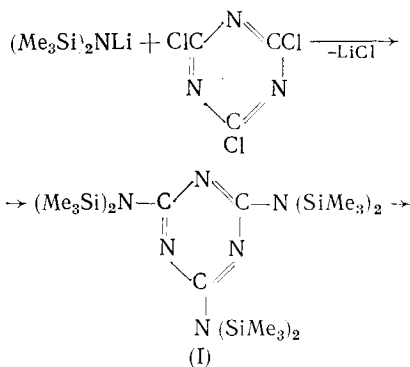
Взаимодействие  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  с галогенцианами [12, 65, 99], трифториодметаном и дирофаном [93, 100] приводит к получению с высоким выходом *бис*(триметилсилил)карбодиимида:



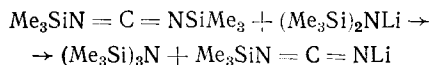
Как и в случае взаимодействия с  $\text{CO}_2$ , образование *бис*(триметилсилил)карбодиимида в последней реакции представляется неожиданным. Авторы [100] полагают, что имеет место следующая серия превращений:



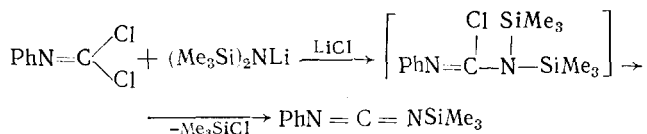
Взаимодействие  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  с цианурхлоридом в кипящем тетрагидрофуране приводит к образованию *бис*(триметилсилил)карбодиимида с 25%-ным выходом [13]. Наряду с ним в реакционной смеси обнаружены 2,4,6-*трис*(гексаметилдисилазил)-1,3,5-триазин, *трис*(триметилсилил)амин, следы гексаметилдисилазана и нерастворимый высокоплавкий продукт, представляющий собой, судя по ИК-спектрам, литиевое производное триметилсилилкарбодиимида. Схема реакции [13] включает первоначальное образование кремнийорганического *симм*-триамина (I), его термический распад, очевидно, до *N,N*-*бис*-(триметилсилил)цианамиды, и быструю изомеризацию последнего в карбодиимид:



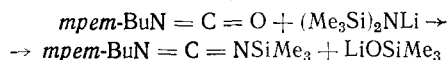
Действительно, при нагревании чистого соединения (I) до  $100^\circ$  получается  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{MSiMe}_3$  (85%). Образование *трис*(триметилсилил)амин и  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NLi}$  объясняется [13] частичным взаимодействием  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  с соединением (I) или с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом:



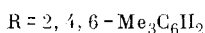
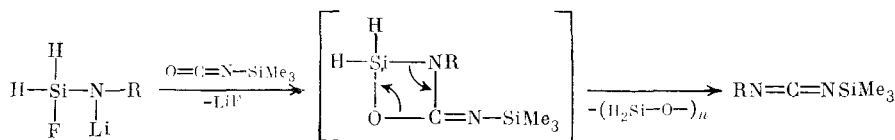
Данный метод, как и все предыдущие, может быть использован для синтеза несимметричных кремнийорганических карбодиимидов. Так, обработка фенилдицианиддихлорида эквимольным количеством  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  при  $100^\circ$  привела к получению *N*-триметилсилил-*N'*-фенилкарбодиимида (выход 65%) [101, 102]:



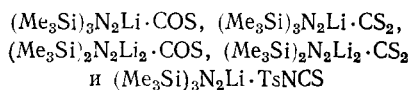
Тот же продукт получен побочно при реакции фенилизоцианата или фенилизотиоцианата с N-триметилсилилиминодифенилметилфосфором  $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{NSiMe}_3$  [103]. Описан синтез N-(*трет*-бутил)-N'-(триметилсилил)карбодимида из *трет*-бутилизоцианата и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ 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



Несимметричный кремнийорганический карбодимид синтезирован также по реакции литиевого производного аминокфорсилана с триметилсилилизоцианатом [104]:

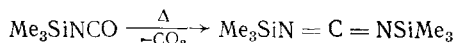


С небольшими выходами бис(триметилсилил)карбодимид получен при термическом разложении Li-азотсодержащих комплексов [88]:

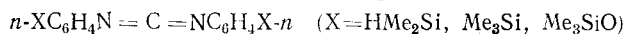


## 5. Декарбоксилирование изоцианатов

Известно, что одним из основных и наиболее удобных методов получения органических карбодимидов является декарбоксилирование изоцианатов [1, 3]. Данный метод пригоден и для синтеза элементоорганических карбодимидов, однако публикации по этому вопросу весьма немногочисленны. Так, при пропускании  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  через нагретую до  $\sim 600^\circ$  кварцевую трубку происходит его частичное декарбоксилирование до бис(триметилсилил)карбодимида [105, 106]:

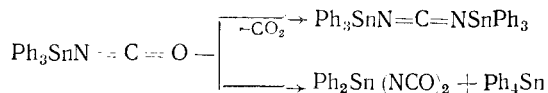


При температурах до  $200^\circ$   $\text{Me}_3\text{SiNCO}$ , а также другие изоцианатосиланы не вступают в эту реакцию даже в присутствии катализаторов декарбоксилирования [105, 106]. В отличие от этого ароматические карбофункциональные кремнийсодержащие карбодимиды



получены с выходами 82—93% при нагревании соответствующих изоцианатов до  $150\text{—}180^\circ$  в присутствии фосфорорганических катализаторов [107, 108].

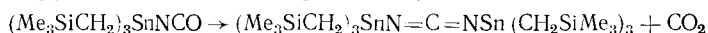
Декарбоксилирование оловоорганических изоцианатов протекает значительно сложнее. Так, бис(трифенилстаннил)карбодимид получен из  $\text{Ph}_3\text{SnNCO}$  с выходом всего лишь 19% [109, 110]. Это объясняется возможностью параллельного диспропорционирования изоцианата до дифенилстаннилдизоцианата и тетрафенилолова [109—111]:



Показано также, что  $\text{Bu}_3\text{SnNCO}$  термически весьма устойчив и при  $200^\circ$  за 6 ч разлагается лишь на 4%. При  $250^\circ$  он распадается на бутан,

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

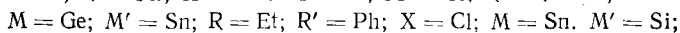
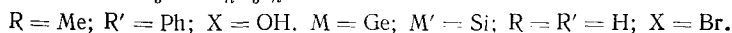
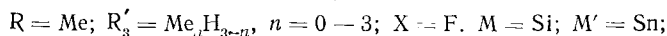
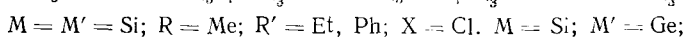
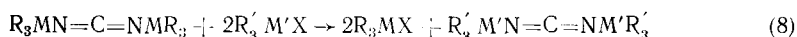
*трис* (Триметилсилилметил)станнылизотиоцианат еще более термостабилен и реагирует в течение 6 ч при 275° (выход 12%) по схеме [49]:



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

## 6. Прочие методы синтеза

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

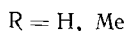
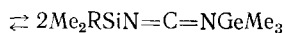
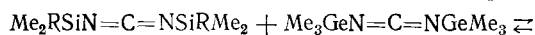


Взаимодействие *бис* (триметилсилил)карбодиимида с трифенилхлорсиланом при 245—250° [14, 15] привело к новому карбодиимиду с выходом 75%.

*Бис* (триметилсилил)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* (триметилсилил)карбодиимида из  $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [115] или *трис* (триметилсилил)цианурата [61], и получение *бис* (триэтилсилил)карбодиимида из  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  и  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  [66]. В качестве побочного продукта при взаимодействии  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  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 *N,N'*-*бис* (триметилсилил)мочевины избытком  $\text{PhSiCl}_3$  в результате протекания параллельной реакции пересилилирования 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]:

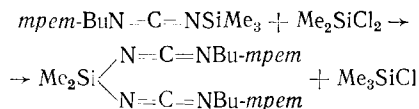


При нагревании  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  с дигалогенсиланами, тригалогенсиланами или галогенорганосилоксанами и одновременной отгонке выделяющегося  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  получены полимерные карбодиимиды кремния,

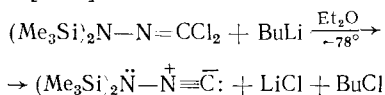
представляющие собой вязкие масла или каучукоподобные вещества с высокой термостабильностью [118—121]. В реакции переметаллирования могут вступать и кремнийорганические цианамиды. Например, при взаимодействии N-(триметилсилил)-N-аллилцианамид с  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  с выходом 89% получен N-триэтилсилил-N-аллилцианамид [66].

Элементоорганические цианамиды и несимметричные карбодиимиды могут быть синтезированы при взаимодействии  $\text{R}_3\text{MN}=\text{C}=\text{NMR}_3$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Sn}$ ;  $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$ ) или  $\text{R}_3\text{SnNR}'\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$ ;  $\text{R}'=\text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$ ) 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 карбодиимидов  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSO}_2\text{R}$  ( $\text{R}=\text{F}, \text{CF}_3$ ) из  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  и  $(\text{RSO}_2)_2\text{O}$  [140]. Подробнее эти реакции будут рассмотрены в следующих разделах.

Реакция N-трет-бутил-N'-триметилсилилкарбодиимида с диметилдихлорсиланом привела к бис(трет-бутилкарбодиимидо)диметилсилану [28].



Карбодиимид  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  образуется при нагревании (выше  $120^\circ$ ) изомерного ему продукта неизвестной структуры, полученного взаимодействием Li-диазометана с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и условно названного авторами бис-(триметилсилил)изодиазометаном [141]. Позднее [142, 143] этому веществу была приписана структура  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$ . Чистый бис(триметилсилил)диазометан оказался высоко термостабильным и не перегруппировывался в карбодиимид даже при нагревании до  $150^\circ$  (нонан, 7 суток) [143]. Однако такая перегруппировка катализируется  $\text{CuSO}_4$  или продуктами побочных реакций, образующимися в процессе получения силилзамещенного 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  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+-\text{N}^-\equiv\text{C}$ ; причем и тот, и другой при нагревании или в присутствии катализаторов изомеризуются в бис(триметилсилил)карбодиимид [144, 145]. Кремнийорганический аминоизоцианид получен и независимым путем [144]:



Нагревание этого продукта до  $100^\circ$  в течение 20 ч действительно привело к получению  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  с выходом 97%. бис(Триметилсилил)карбодиимид образуется также при нагревании бис(триметилсилил)аминоизоцианида с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$  или  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$  (выходы 10—30%). Аналогичная реакция с фенилизотиоцианатом привела к получению смеси  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$ ,  $\text{PhN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  и  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  в соотношении 1 : 1 : 0,3 [145].

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

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

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

а цианамиды — менее устойчивы, чем органические аналоги; Si-, Ge-, Sn- и Pb-содержащие карбодииимиды могут храниться практически без изменения в течение многих месяцев [15], при этом не наблюдается нарастание вязкости вследствие полимеризации, столь характерной для органических карбодииимидов. Элементоорганические карбодииимиды, как правило, могут перегоняться в вакууме без разложения при 250—260°. Заметное разложение  $\text{Ph}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiPh}_3$  наступает лишь при температуре выше 266° [15]. Исключение составляют некоторые гидридные и несимметричные карбодииимиды [6, 15, 115, 134], которые разлагаются или симметризируются уже при незначительном нагревании.

Элементоорганические цианамиды типа  $\text{R}_3\text{MNR}'\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Sn}$ ;  $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$ ;  $\text{R}'=\text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$ ) термически весьма неустойчивы и при нагревании быстро переходят в соответствующие карбодииимиды, причем для оловоорганических соединений реакция необратима [25, 50], а в случае кремнийорганических наблюдается таутомерное равновесие [4, 40, 41, 67, 68].

Полимерные кремнийорганические карбодииимиды типа  $(\text{SiRR}'\text{N}=\text{C}=\text{N})_n$  ( $\text{R}, \text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2=\text{CH}$ ) 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 поликремнийкарбодииимидной группировки.

*бис*(Трибутилстанил)-, *бис*(трифенилстанил)- и *бис*(трифенилпльмбил)карбодииимиды при нагревании их до температуры выше 250° полностью разлагаются [109—112].

Измерения константы Трутона для  $\text{H}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiH}_3$  [6] и  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  [11] показывают, что эти соединения слабо ассоциированы в жидкой фазе. Оловоорганические цианамиды и некоторые карбодииимиды 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].

Карбодииимидная структура  $\text{H}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiH}_3$  [148],  $\text{Ph}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiPh}_3$  [149],  $\text{H}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeH}_3$  [150, 151],  $\text{Me}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnMe}_3$  [5, 18, 19] подтверждена данными рентгеноструктурного анализа или методом газовой электронографии.

Энергия связей элемент — азот в элементоорганических карбодииимидх и инкремент молекулярной рефракции найдены только для  $\text{Et}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnEt}_3$  ( $103 \pm 6$  ккал/моль и  $3,44 \text{ см}^3$  соответственно) [152] и  $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3$  ( $100 \pm 5$  ккал/моль и  $3,42 \text{ см}^3$ ) [47, 153].

Большинство авторов работ для доказательства строения получаемых элементоорганических цианамидов и карбодииимидов 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 карбодииимидх 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 карбодииимидного строения в какой-либо реакции по характеристической частоте  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ): она равна 2260—2170 для кремний-, 2160—2130 для германий-, 2090—2070 для олово- и 2060  $\text{см}^{-1}$  для свинецорганических карбодииимидов.

В ИК-спектрах кремнийорганических карбодииимидов по сравнению с их органическими аналогами ( $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ) 2150—2130  $\text{см}^{-1}$ ) на-

блюдается 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  $(R_3Si)_2N_2C$  принята 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 диметилпроизводных с фрагментом  $\equiv Si_2N-$  асимметричные колебания группы  $Si-N-Si$  при  $934\text{ см}^{-1}$  [11]. Полоса  $\nu_s(N-C\equiv N)$  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*(триметилсил)карбодиимида составляет  $1,48\text{ Д}$  [12] ( $1,84\text{ Д}$  [161]), *бис*(триэтилстанн)карбодиимида  $1,79 \pm 0,02\text{ Д}$  и *бис*(трибутилстанн)карбодиимида  $2,74 \pm 0,02\text{ Д}$  [152], тогда как для диметилзамещенных органических цианамидов он равен  $4,5-4,8\text{ Д}$  [4, 152, 161].

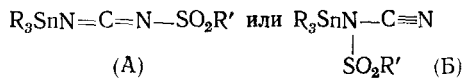
Карбодиимидная структура  $Me_3SiN=C=NSiMe_3$  убедительно подтверждается и данными спектра ЯМР на ядрах  $^{14}N$ . Соединение содержит в спектре лишь один сигнал при  $325\text{ м.д.}$  (относительно  $NH_4NO_3$ ) [15]. Для сравнения можно отметить, что дициклогексилкарбодиимид также дает только один резонансный сигнал при  $240\text{ м.д.}$ , в то время как атомы азота диэтилцианамид — два четко разделенных сигнала при  $149$  и  $258\text{ м.д.}$  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  $\nu_{as}(N=C=N)$  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  $N$ -трифенилстаннил- $N'$ -третилкарбодиимида не вызывает сомнения [25, 30, 123] (соответствующая цианамидная форма маловероятна здесь и вследствие больших стерических затруднений), то строение арилсульфонилзамещенных производных (А), (Б) дискуссионно:



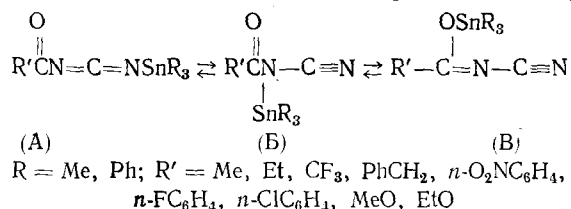
В работах [30, 126, 128] таким соединениям на основании ИК-спектров ( $2193\text{ см}^{-1}$ ) приписывается цианамидная структура (Б) ( $R=Me, Ph$ ;  $R'=Ph$ ,  $n=MeC_6H_4$ ,  $n=BrC_6H_4$ ), поскольку показано [25, 50], что значения  $\nu(C\equiv N)$  оловоорганических цианамидов типа  $R_3SnNHC\equiv N$  ( $R=Me, Bu, Ph$ ) 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 ( $\nu_{as}(N=C=N)$   $2180-2175\text{ см}^{-1}$  [163, 164]. Определенным свидетельством в пользу структуры (А) служит и сравнительно низкое значение найденного дипольного момента  $Bu_3SnNCNSO_2Ph$

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

Имеются также сообщения о синтезе  $\text{Et}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NSO}_2\text{Ph}$  [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], карбодинимидная структура которых не подвергается сомнению; величины  $\nu_{\text{ас}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$  равны 2190 и 2250—2240  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

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

При изучении реакции хлорциана с силиламидами карбоновых кислот сделан вывод о том, что полученные соединения могут существовать в трех таутомерных формах  $(\text{A}) \rightleftharpoons (\text{B}) \rightleftharpoons (\text{B})$  (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  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ . Обсуждение структур подобных продуктов содержится также в работах [31, 73].

Полоса поглощения нитрильной группы в ИК-спектрах карбофункциональных кремнийорганических цианамидов типа  $\text{MeSiRR}'\text{CH}_2\text{NR}''\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{EtO}$ ;  $\text{R}'=\text{MeO}$ ,  $\text{EtO}$ ;  $\text{R}''=\text{изо-Pr}$ ,  $\text{изо-Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ) [53] лежит в области 2228—2211  $\text{см}^{-1}$ . Полимерные карбодинимиды  $(-\text{SiRR}'\text{N}(\text{CN})-)_n$  [ $(n=6-8)$ ,  $\text{RR}'=\text{Me}_2$ ,  $\text{Ph}_2$ ,  $\text{MePh}$ ,  $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})$ ,  $(\text{EtO})_2$ ] содержат сильную полосу группы  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  при 2200—2150  $\text{см}^{-1}$ . Влияние различных заместителей у атома кремния на положение  $\nu_{\text{ас}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$  невелико. Та же полоса в спектре оловоорганического тетрамера  $(-\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{C}=\text{N}-)_4$  имеет максимум при 2063  $\text{см}^{-1}$ .

Изучение спектров ЯМР показало, что при переходе от хлорсиланов к мономерным или полимерным кремнийорганическим карбодинидам резонансный сигнал протонов органических групп у атома Si сдвигается в сторону более сильного поля. Это свидетельствует о менее электроотрицательном характере карбодинимидной 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  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ( $\delta=0,425$  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 карбодинимидов весьма своеобразны. В отличие от своих органических аналогов они могут реагировать не только по карбодинимидной 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.

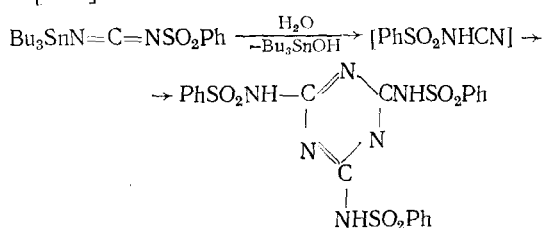
## А. Реакции, сопровождающиеся разрывом связей элемент — азот

### 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 упрочением 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 цианамидов или его производных. Данные о гидролизе карбодиимидов, содержащих кремний, германий и олово опубликованы в работах [11, 25, 28, 44].

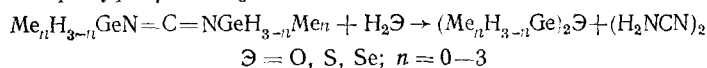
При гидролизе  $Me_3SiN=C=NPOF_2$ , кроме гексаметилдисилоксана и цианамидов, выделены фосфорная кислота и фтористый водород [132]. N-Трибутилстанил-N'-фенилсульфонилкарбодиимид взаимодействует с водой по схеме [129]:



В аналогичных условиях N-трифенилстанил-N'-тримил- и бис(трифенилплумбил)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 мочевины, цианаты и гексаэтилдигермоксан [45], во втором — мочевины, 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]:



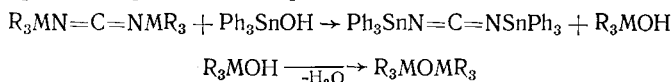
Аналогично *бис*(трифенилплюмбил)карбодинимид под действием сероводорода при комнатной температуре количественно превращается в *бис*(трифенилплюмбил)сульфид  $\text{Ph}_3\text{PbSPbPh}_3$  и цианамид [49]. В отличие от германий- и свинецсодержащих аналогов *бис*(триметилсилил)карбодинимид не реагирует с  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  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] карбодинимиды реагируют со спиртами и карбоновыми кислотами, давая соответствующие алкокси- или ацилоксипроизводные и цианамид, дициандиамид или меламина. Взаимодействие протекает в широком интервале температур, в зависимости от типа и природы исходных соединений. Например, дигермилкарбодинимид быстро и количественно реагирует с метанолом при комнатной температуре [114], тогда как в случае *бис*(триметилсилил)карбодинимида требуется нагревание до  $100^\circ$  [116]. Взаимодействие *бис*(трибутилстанил)карбодинимида со спиртами обратимо [55].

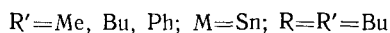
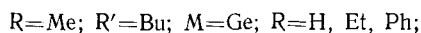
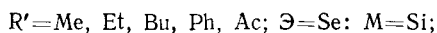
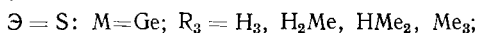
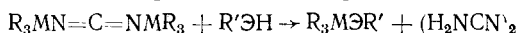
В мягких условиях N-трифенилстанил-N''-тримилкарбодинимид разлагается при действии уксусной кислоты до трифенилстанилацетата и соответствующего цианмида  $\text{Ph}_3\text{CNHCN}$  [25].

В противоположность приведенным выше данным *бис*(трифенилплюмбил)карбодинимид и (триметилплюмбил)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  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  и  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  также протекают с расщеплением связей M—N, однако они осложняются параллельными процессами взаимодействия исходных карбодинимидов с водой, выделяющейся при дегидратации гидроокисей:



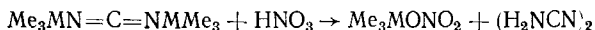
Реакция карбодинимидов, содержащих элементы IV б группы, с меркаптанами [16, 117] и селенолами [117, 165, 166, 170] протекает аналогично реакции со спиртами и приводит к выделению дициандиамида и соответствующих элементоорганических производных серы или селена:



Найдено [16], что *бис*(триметилсилил)карбодинимид 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  $\text{RSH}$ ,  $\text{RSeH}$  и  $\text{RTeH}$ , чем аналогичная система  $\equiv\text{GeN}=\text{C}=\text{NGe}\equiv$ . Это объясняется повышенной прочностью связи Si—N карбодинимидов в результате  $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия атомов кремния и азота. Возможность разрыва Si—N-связи при действии спиртов и кислот обеспечивается образованием более энергетически выгодной связи Si—O [16]. Количественное образование продуктов при реакции германийсодержащих карбодинимидов с теми же веществами обосновывается меньшей степенью двоевязанности атомов германия и азота.

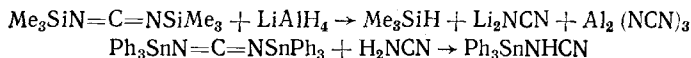
Взаимодействие  $\text{R}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiR}_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) и  $\text{R}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeR}_3$  ( $\text{R}_3 = \text{H}_3, \text{MeH}_2, \text{Me}_2\text{H}, \text{Me}_3$ ) с тиоуксусной кислотой [168] приводит к соответствующим тиоацетатам. На основании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

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



Имеются сведения [117] о реакции *бис*(триметилгермил)карбодиимида с  $\text{Ph}_2\text{PH}$  и  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ; показано также, что соединения типа  $\text{Me}_3\text{MN}=\text{C}=\text{NMMe}_3$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) не взаимодействуют с  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{AsH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiH}$  и пирролом.

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



Кремнийорганические карбодиимиды 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)карбодиимид реагирует с бромом в бензоле при 20°, давая триэтилгермилбромид с выходом до 70%, дициандиамид и полимер неуставленного строения. Работа [6] содержит сведения о реакции дисилилкарбодиимида с хлористым водородом, приводящей к образованию хлорсилана и соединения, которому приписана формула  $\text{H}_2\text{NCCl}_2\text{NH}_2$ . Несколько позже осуществлена подобная реакция с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом и предложена следующая схема [11]:

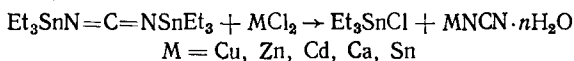


Несимметричный N-триметилсилил-N'-трифторсилилкарбодиимид при взаимодействии с избытком хлористого водорода дает с количественным выходом триметилхлорсилан, трифторхлорсилан и дигидрохлорид цианамида [130]:



При пропускании сухого хлористого водорода через *бис*(трибутилстаннил)карбодиимид в течение двух часов при комнатной температуре [122] получены  $\text{H}_2\text{NCN} \cdot 2\text{HCl}$  и хлорид трибутилолова (94%).

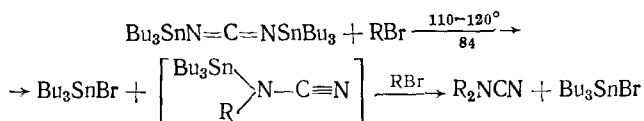
Элементоорганические карбодиимиды реагируют с солями металлов типа кислот Льюиса. Так, при реакции ( $-78^\circ$ , 18 ч) дисилилкарбодиимида с  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgSCN}$  с небольшими выходами получены соответственно хлорсилан, бромсилан и изотиоцианатосилан [6]. При взаимодействии *бис*(триэтилстаннил)карбодиимида с хлоридами металлов в кипящем влажном эфире получены гидраты металлических солей цианамида [5, 167].



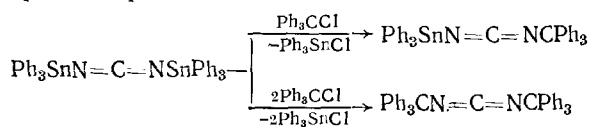
Реакция с  $\text{CuSO}_4$  приводит к выделению  $\text{CuNCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (91%) и  $(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$  (98%) [167].

Элементоорганические карбодиимиды 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*(трибутилстаннил)карбодиимид с бромистыми этилом или амилом образуют трибутилолбромстаннан и диалкилцианамид с высокими выходами [5, 112, 122]:



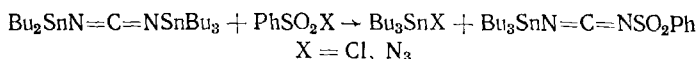
В отличие от своего бутильного аналога *бис*(трифенилстаннил)карбодиимид не реагирует с бромистым этилом (кипчение в ацетонитриле), однако после реакции с иодистым этилом выделен  $\text{Ph}_3\text{SnI}$  [123]; с бензилбромидом  $\text{Ph}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnPh}_3$  дает в качестве конечных продуктов трифенилбромстаннан 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 тритилхлорид приводит в зависимости от соотношения исходных реагентов к получению *бис*(тритил)карбодиимида или *N*-трифенилстаннил-*N'*-тритилкарбодиимида:



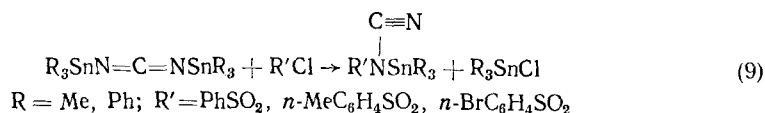
При этом наблюдается обычный обменный процесс. Механизм с переносом реакционного центра в данном случае не реализуется вследствие большого объема тритильной группы [123].

При реакции трифенилстаннилцианамид с тритилхлоридом 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].

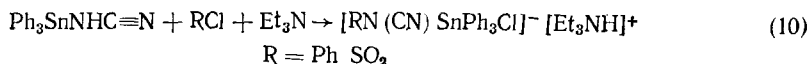
Оловоорганические карбодиимиды и цианамиды вступают в реакцию и с арилсульфонилгалогенидами или арилсульфонилпсевдогалогенидами. Так, при взаимодействии бензолсульфохлорида с *бис*(трибутилстаннил)карбодиимидом, независимо от соотношения исходных реагентов, образуется *N*-трибутилстаннил-*N'*-фенилсульфонилкарбодиимид и трибутилхлорстаннан [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:

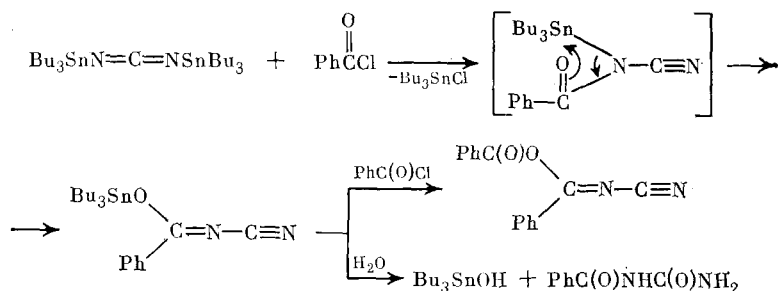


В отличие от карбодиимидов (трифенилстаннил)цианамид образует с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина анионный комплекс [125]:



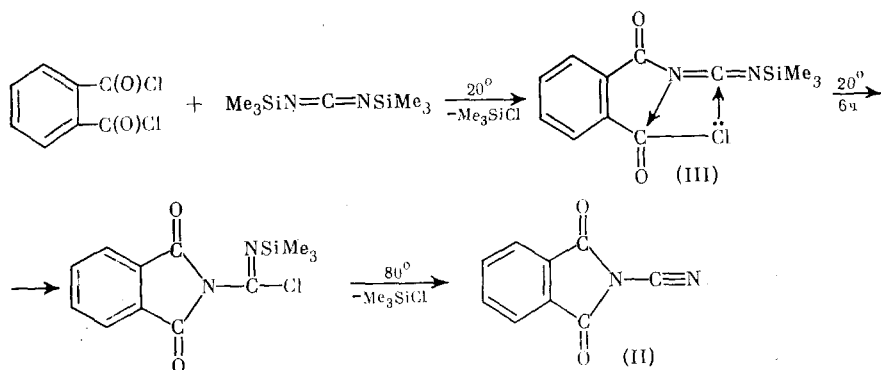
Процессы с участием ацилгалогенидов [4, 5, 124—129] также отвечают уравнениям (9), (10) [125, 126, 128], но приводят к более сложным смесям продуктов. Это связано с возможностью элементарных перегруппировок образующихся цианамидов (или карбодиимидов). *бис*(Триметилстаннил)-, *бис*(трибутилстаннил)-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

Строение последних, а также продуктов реакции  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$  с  $\text{CF}_3\text{COCl}$  [124] и  $\text{PhCOCl}$  [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  $\text{Sn}-\text{N}$  происходит при комнатной температуре в течение нескольких минут с образованием замещенного дианоимина. Взаимодействие со второй молекулой хлористого бензоила идет при  $100^\circ$ :



Соединение  $\text{Ph}_3\text{SnNHCN}$  реагирует с хлорангидридами кислот по уравнению (10) ( $\text{R}=\text{Ac}$ ,  $\text{EtCO}$ ,  $\text{Bz}$ ,  $\text{MeOCO}$ ,  $\text{EtOCO}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{OCO}$ ). В качестве конечных продуктов выделены соответствующие анионные комплексы [125, 126]. Такой комплекс ( $\text{R}=\text{Ac}$ ) получен встречным синтезом из  $\text{Ph}_3\text{SnN}(\text{CN})\text{Ac}$  и  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  [125]. Аналогично приготовлены анионные комплексы типа  $[\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \text{C}(\text{NHR})\text{OSnPh}_3\text{Cl}]^- [\text{Et}_3\text{NH}]^+$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ) [173].

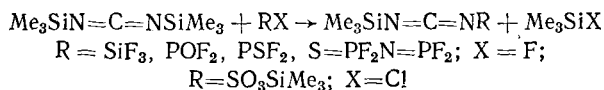
В результате реакции бис(триметилсилил)карбодиимида с хлорангидридом фталевой кислоты удалось выделить лишь конечный продукт ацилирования (II), для образования которого предполагается схема [174]:


$$\text{(III)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \text{ C}\equiv\text{N} \\ \parallel \quad | \\ \text{C}-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{-\text{Me}_3\text{SiCl}} \text{(II)}$$

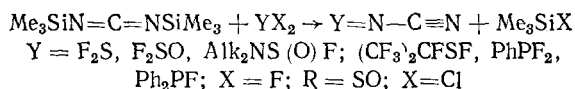
Хлорангидриды терефталевой и *n*-нитробензойной кислот в реакции с  $\text{Ph}_3\text{SnNHCN}$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  вместо комплексов дали триэтиламмониевые соли соответствующих ацилцианамидов [125].

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  $-78^\circ$  образуется продукт присоединения, который при комнатной температуре распадается до фторсилана и  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{BF}_2)\text{CN}$ . Реакция *бис*(триметилсилил)карбодиимида с  $\text{BF}_3$  привела к образованию  $\text{Me}_3\text{SiF}$  и неидентифицированного полимера [117].

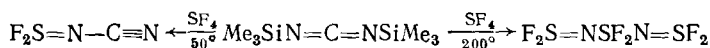
Это сообщение положило начало целому ряду работ, посвященных синтезу несимметричных кремнийорганических карбодиимидов и элементсодержащих цианоимinov. Так, при реакциях *бис*(триметилсилил)карбодиимида с  $\text{SiF}_4$  [130, 131],  $\text{POF}_3$  [132, 133],  $\text{PSF}_3$  [134],  $\text{S}=\text{PF}_2\text{N}=\text{PF}_3$  [135] и  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCl}$  [136] получены соответствующие галогенсиланы и карбодиимиды:



Взаимодействие того же реагента с  $\text{SF}_4$  [175, 176],  $\text{SOF}_4$  [177, 178],  $\text{R}_2\text{NSF}_3$  [179, 180],  $\text{R}_2\text{NS}(\text{O})\text{F}_3$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{C}_5\text{H}_{10}$ ) [179, 181],  $\text{PhOS}(\text{O})\text{F}_3$  [182],  $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$  [183],  $\text{PhPF}_4$ ,  $\text{Ph}_2\text{PF}_3$  [133, 184, 185] и  $\text{SOCl}_2$  [74—76] протекает с отщеплением обеих  $\text{Me}_3\text{Si}$ -групп и приводит к получению цианоимinov с выходами до 65%:

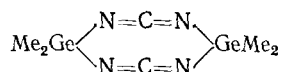


В зависимости от условий строение продуктов взаимодействия *бис*(триметилсилил)карбодиимида с  $\text{CF}_4$  может быть различным [176]:



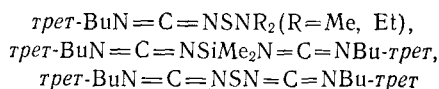
Обменные реакции силилкарбодиимидов с неорганическими галогенидами частично рассмотрены в обзоре [186].

Имеется сообщение [117] о взаимодействии *бис*(триметилсилил)карбодиимида с  $\text{GeF}_4$  и  $\text{Me}_2\text{GeF}_2$ . Кроме  $\text{Me}_3\text{SiF}$  в качестве конечных продуктов получены, соответственно F, Ge, N-содержащий полимер и соединения  $\text{Me}_2\text{FGeN}=\text{C}=\text{NGeFMe}_2$ ,



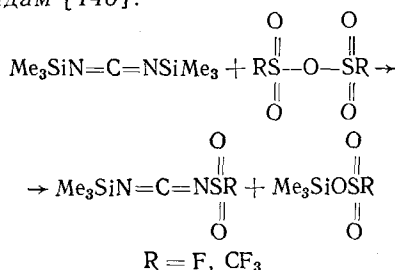
Переметаллирование элементоорганических карбодиимидов под действием органогалогенидов кремния, германия и олова подробно рассмотрено нами в предыдущих разделах (см. схему (8) [1, 4, 14—16, 66, 114, 115, 117—121]).

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 ( $\text{SCl}_2$  и  $\text{R}_2\text{NSCl}$ ) [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 FSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>F и CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> при комнатной температуре приводит к соответствующим кремнийорганическим несимметричным карбодиимидам [140]:

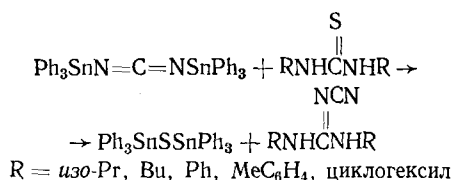


По-видимому, по той же схеме проходит и реакция с пиррофосфорилтетрафторидом F<sub>2</sub>P(O)OP(O)F<sub>2</sub> [187], в результате которой получены Me<sub>3</sub>SiOP(O)F<sub>2</sub> (85%) и неидентифицированный бесцветный твердый продукт.

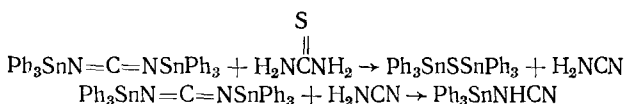
### 4. Взаимодействие с производными тиомочевин и тиоамидами

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''-циангуанидины и *бис*(трифенилстаннил)сульфид [25]:

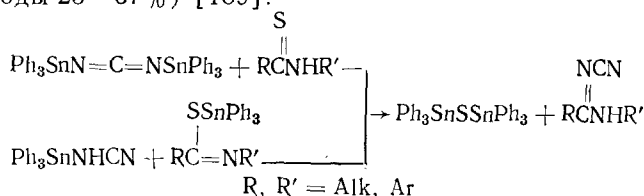


Однако применение тиомочевин в этой реакции привело к образованию трифенилстаннилцианамидов, что можно объяснить следующей схемой [25]:



Взаимодействие R<sub>3</sub>SnNHCN (R=Me, Ph) с различными изотиомочевинами дает возможность получить соответствующие N-циано-S-(триорганостаннил)изотиомочевин общей формулы R'N=C(NHCN)SSnR<sub>3</sub> (R=Me, Ph; R'=Me, Ph, *n*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, циклогексил) [188].

Реакция *бис*(трифенилстаннил)карбодиимида и (трифенилстаннил)цианамидов 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 цианамидов (выходы 25—67%) [189]:

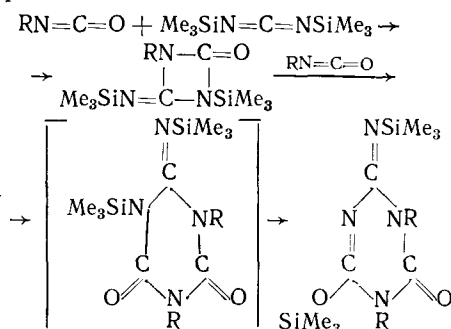


При взаимодействии указанных карбодиимидов с тиамидами в эфире или ацетонитриле выделены органические нитрилы  $RC\equiv N$  ( $R=Me, Ph$ ), *бис*(трифенилстаннил)сульфид  $Ph_3SnSSnPh_3$  и дициандиамид. Сульфид и органический нитрил могли образоваться при разложении промежуточного соединения типа  $RC(SSnPh_3)=NSnPh_3$  [189].

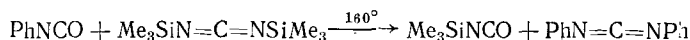
Следует отметить, что некоторые реакции оловосодержащих карбодиимидов и цианамидов систематизированы в ежегодных обзорах по оловоорганическим соединениям [190, 191].

## Б. Реакции присоединения по кумулированным связям карбодиимидов

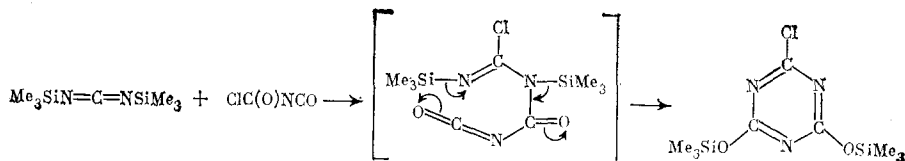
Как указывалось выше, для элементоорганических карбодиимидов реакция присоединения гораздо менее типична, чем для органических аналогов. Первое упоминание о реакциях подобного рода касается взаимодействия *бис*(триметилсилил)карбодиимида с фторсульфонилизоцианатом  $FSO_2N=C=O$  [192]. Отмечается, что при этом образуется аддукт состава 1 : 1, пиролиз которого приводит к триметилфторсилану. Реакция  $Me_3SiN=C=NSiMe_3$  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 фенилизотиоцианата единственным продуктом реакции является аддукт (состава 1 : 2)—2-триметилсилилимино-6-триметилсилокси-3,5-дифенил-4-оксо-1,3,5-симм-триазин (выход 82%) [194, 195]. Аналогично протекает реакция  $Me_3SiN=C=NSiMe_3$  с *м*-хлорфенилизотиоцианатом [196]. Реакция с фенилизотиоцианатом, при условии отгонки легкокипящего продукта ( $Me_3SiNCO$ ), протекает как обменная [66]:



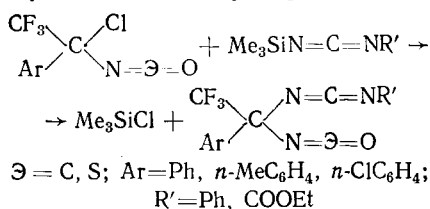
В отличие от фенил- и *м*-хлорфенилизотиоцианата хлорформилизоцианат реагирует с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом при соотношении реагентов 1 : 1 в мягких условиях (20°, эфир), давая 2,4-*бис*(триметилсилокси)-6-хлор-1,3,5-триазин с выходом 64% [197]:



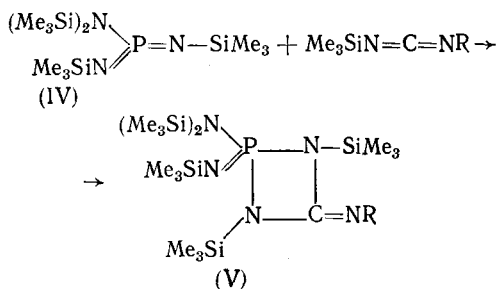
Как видно из схемы, реакция начинается с электрофильного присоединения изоцианата по  $C=N$ -связям карбодиимида. Полученный при этом продукт циклизуется с одновременной миграцией  $Me_3Si$  групп от атомов азота к атомам кислорода.



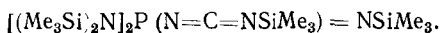
Несимметричные кремнийорганические карбодиимиды вступают в обменные превращения с хлоризоцианатами. В качестве конечных продуктов впервые выделены соединения с двумя различными гетерокумуленовыми группировками у одного атома углерода [38, 39, 198]:



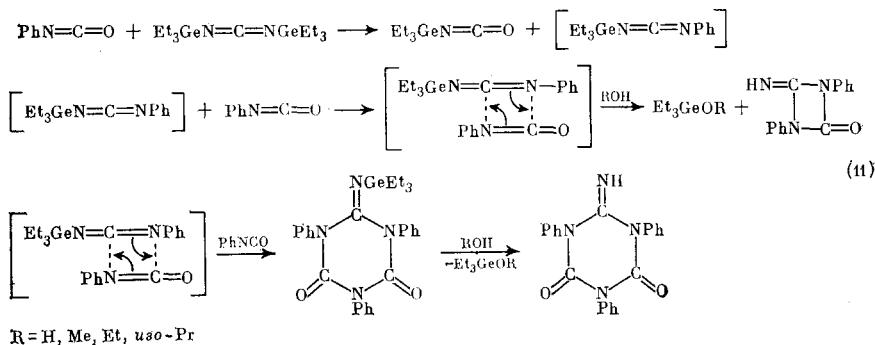
Взаимодействие *бис*(триметилсилил)- или *N*-триметилсилил-*N'*-*трет*-бутилкарбодиимида с аминодииминофосфораном (IV) (0°, 2 ч) привело к получению циклических аддуктов (V) ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{C}$ ) [159]:



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



Реакция *бис*(триэтилгермил)карбодиимида с фенилизоцианатом в соотношении 1 : 2 проходит по несколько иной схеме [194]. Вначале один из фрагментов  $\text{Et}_3\text{Ge}$  обменивается на  $\text{Ph}$ , после чего происходит циклоприсоединение образовавшегося несимметричного карбодиимида ко второй молекуле  $\text{PhNCO}$ . Параллельно в незначительной мере образуется германийорганический *симм*-триазин:



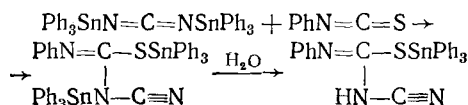
Гидролиз полученных германийорганических циклоаддуктов, как и в случае кремнийорганических аналогов, приводит к получению соответствующих органических производных изоаммелида. При реакции с фенилсульфонилизотиоанатом в основном протекает первая стадия реакции (11), которая при нагревании смеси осложняется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

Точно так же при нагревании реагирует фенилсульфонилизотиоанат с *бис*(трибутилстанил)карбодиимидом; трибутилстанилизотиоанат в этой реакции получен с выходом 83% [138]. При 25° из *бис*(трибутил-

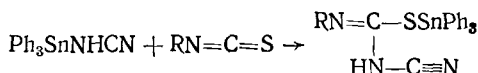
станнил)карбодиимида и фенилсульфонил-, фенил- или хлоргексаметиленизоцианата образуются линейные аддукты, длина которых зависит от соотношения исходных реагентов [59, 138, 199, 200]. Нагревание аддукта  $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}\cdot 3\text{PhNCO}$  и последующий гидролиз образовавшейся 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 циклотримеризацией  $\text{PhNCO}$  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, трибутилстанилизотиоцианат, *бис*(трибутилстанил)карбодиимид и полимер хлоргексаметиленизотиоцианата [200].

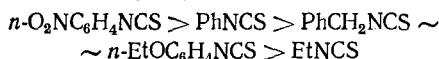
Строение аддукта 1:1 фенилизотиоцианата с  $R_3SnNHCN$  ( $R=Me, Ph$ ) однозначно не установлено; авторы [123, 139] считают, что  $R_3Sn$ -группа может быть присоединена как к атому азота, так и к атому кислорода. Более определенные выводы сделаны относительно строения продуктов взаимодействия  $Ph_3SnN=C=N SnPh_3$  с фенилизотиоцианатом (бензол, 26°) [123, 190]



Оловоорганическое производное цианизотиомочевины может быть также получено при взаимодействии фенилизотиоцианата с  $\text{Ph}_3\text{SnNHCN}$ :

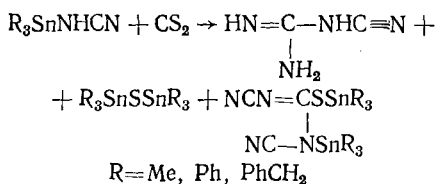


Отмечается, что скорость реакции в зависимости от природы радикала в изотиоцианате возрастает в ряду [123, 190]:



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

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



Сообщается также, что германийсодержащие карбодиимиды с  $\text{CS}_2$  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*(триметилсилил)карбодиимид 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 полиэфируретанов 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 полисилилкарбодиимида  $(-\text{Ph}_2\text{SiNCN}-)_n$  с молекулярным весом 4285 не наблюдается потеря в весе при нагревании до  $400^\circ$  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 приготвления пленкообразующих полиуретановых покрытий на основе кремнийорганических полиолов и алифатических полиизоцианатов биуретовой структуры [209]. *бис*(Триметилсилил)карбодиимид также является термостабилизатором поливинилхлорида, однако эффективность оловоорганических карбодиимидов значительно выше [212].

Оловоорганические цианамидные производные обладают антибактериальной активностью [139, 188]. Свинцеорганические 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 *симм*-триазинов [138, 194, 195, 197, 199].

Несомненно, области практического применения элементоорганических цианамидов и карбодиимидов IVб 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., Герсга 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., Golestworthy 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., Чуваткин 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 Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Тезисы докл. Иркутск, 1977, с. 231.
63. Hundecck J. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 729.
64. Hundecck J. Ibid., 1965, B. 77, S. 1025.
65. Hundecck J., Volkamer K. Intern. Sympos. Organosilicon Chemistry. Prague, 1965, p. 320.
66. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. I Всесоюз. 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. Birkofer L., Ritter A. *Angew. Chem.*, 1965, B. 77, S. 414.
78. Birkofer L., Ritter A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1962, v. 1, p. 267.
79. Birkofer L., Ritter A., Richter P. *Angew. Chem.*, 1962, B. 74, S. 494.
80. Birkofer 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. Birkofer 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., Hübler 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. *Motach. Chem.*, 1963, B. 94, S. 1013.
99. Hundek 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 Всесоюз. 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. технологии*. 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. Разуваев Г. А., Троицкий Б. Б., Дьячковская О. С., Троицкая Л. С., Малышева И. П., Ленаев 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. Гордеев А. С., Дергунов Ю. И., Бауков Ю. И. *Ж. общ. химии*, 1978, т. 48, с. 473.
116. Востоков И. А., Гордеев 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. Великобрит. 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. Feiccabrino J. A., Kupchik B. J. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 73, p. 319.
126. Kupchik E. J., Feiccabrino 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 Organosilicon Chemistry Sci. Commun. 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. Buß W., Krannich 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. Seyfert D., Flood T. C. J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. C25.
144. Wiberg N., Hübner G. Z. Naturforsch., 1976, B. 31b, S. 1317.
145. Wiberg N., Hübner 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. Johannesen 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. Павлычева 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., Заграничный В. И. Там же, 1977, т. 47, с. 1763.
197. Горбатенко В. И., Герцюк М. Н., Самарай 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. Несмеянова, 1979.
204. Пат. ФРГ 1190176 (1965); С. А., 1965, v. 63, 753.
205. Разуваев Г. А., Троцкий Б. Б., Лепаев А. Ф., Дьячковская О. С., Малышева И. П., Троцкая Л. С. Авт. свид. СССР 390113 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 30, с. 82.
206. Разуваев Г. А., Троцкий Б. Б., Дьячковская О. С., Малышева И. П., Лепаев Л. Ф., Троцкая 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., Запунная 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 с.: 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., Glavinčevski B. M., Henderson H. E., Wong C. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1162.