

УДК 547.491.8'245'246'258.11

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-, ГЕРМАНИЙ-, ОЛОВО- И СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИММ-ТРИАЗИНОВ

Гордецов А. С., Дергунов Ю. И.

Обобщены и систематизированы сведения о методах синтеза и свойствах *симм*-триазинов, содержащих элементы IV б группы. Обсуждены схемы реакций, рассмотрены некоторые аспекты практического применения *симм*-триазинов.

Библиография — 222 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2076
II. Методы синтеза	2076
III. Физико-химические свойства и строение	2091
IV. Химические свойства	2093
V. Практическое применение	2100

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые публикации по синтезу производных *симм*-триазина появились в середине прошлого столетия. К настоящему времени получены, исследованы и в ряде случаев практически используются тысячи соединений данного класса. Интерес к этим веществам объясняется их высокой прочностью, химической и термической стабильностью, являющимися следствием оригинального электронного строения кольца, а также повышенной биологической активностью некоторых производных. Сведения по способам получения, строению, свойствам и применению органических *симм*-триазинов и их солей большей частью объединены в монографии [1] и обзорных статьях [2, 3]. Однако данные по их элементоорганическим аналогам, интерес к которым непрерывно возрастает, практически не систематизированы.

Целью настоящей работы является систематизация литературных данных по синтезу, реакционной способности, физико-химическим свойствам и применению кремний-, германий-, олово- и свинецорганических *симм*-триазинов, в которых элементосодержащие фрагменты связаны непосредственно с циклом.

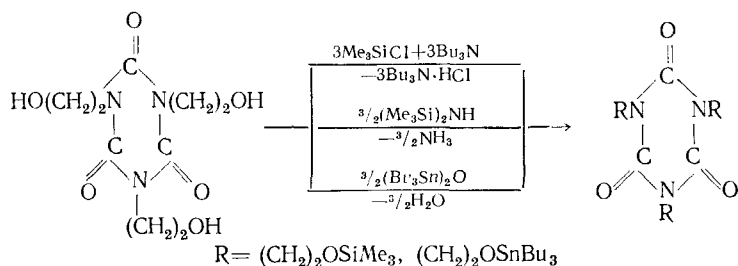
Публикации, посвященные карбофункциональным *симм*-триазинам подробно не рассматриваются и служат лишь для сравнения с данными по основной группе исследуемых соединений, хотя сведения о них приведены полностью. Обзор включает материалы, содержащиеся в монографиях, журнальных статьях и патентах, вышедших до июня 1984 г.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Взаимодействие *симм*-триазинов с элементоорганическими соединениями

Первый представитель рассматриваемой группы соединений — *трис*(β-триметилсилоксиэтил)изоцианурат — был синтезирован с высоким выходом при взаимодействии *трис*(β-оксиэтил)изоцианурата с триметилхлорсиланом в присутствии Bu_3N [4] (схема 1):

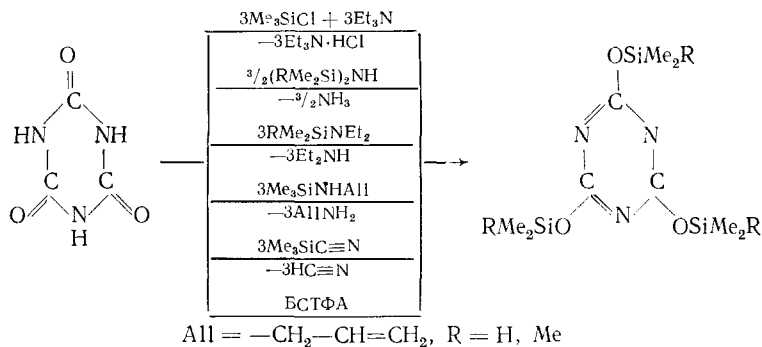
Схема 1



Оловоорганический аналог того же изоцианурата получен с количественным выходом при реакции с гексабутилдистанноксаном [5, 6], а также в взаимодействии $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ с *бис* (β-иодэтил) (β-оксиэтил) изоциануратом (выход 15%) и *трис* (трибутилстаннил) изоцианурата с окисью этилена [5].

Попытка силилирования изоциануровой кислоты в автоклаве при 350° С по схеме, аналогичной схеме 1, первоначально потерпела неудачу [7], однако применение диметилформамида в качестве растворителя и триэтиламина (Et_3N) как акцептора HCl привело к образованию *трис* (триметилсилил) цианурата с выходом 74% [8—11] (схема 2):

Схема 2

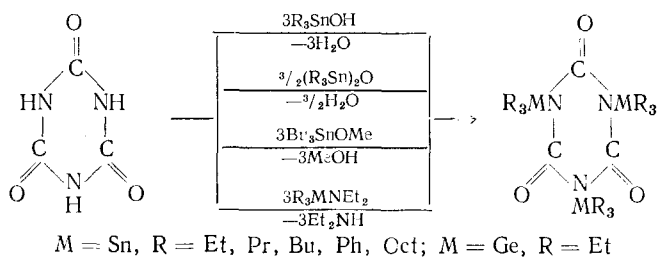


Указанный цианурат и его диметилсилильный аналог были получены также при использовании соответствующих триорганосилилсминов (схема 2) [8—14], триметилсилилцианида [15] или *N,O*-*бис* (триметилсилил) трифторацетамида (БСТФА) [16].

Наиболее перспективными вследствие высоких выходов и частоты целевых продуктов являются реакции изоциануровой кислоты с гексаметилами или тетраметилдисилазанами (катализатор — сульфат аммония). Следует отметить, что образующиеся кремнийорганические цианураты могут быть очищены вакуумной перегонкой, однако повышение температуры дистилляции или присутствие хлорсодержащих примесей приводит к их термораспаду [12—14, 17].

Первые оловоорганические *симм*-триазины были получены Штаммом [18—20] также прямым металлизированием изоциануровой кислоты с помощью оловосодержащих оксидов и гидроксидов (100—160° С, вакуумирование (схема 3):

Схема 3

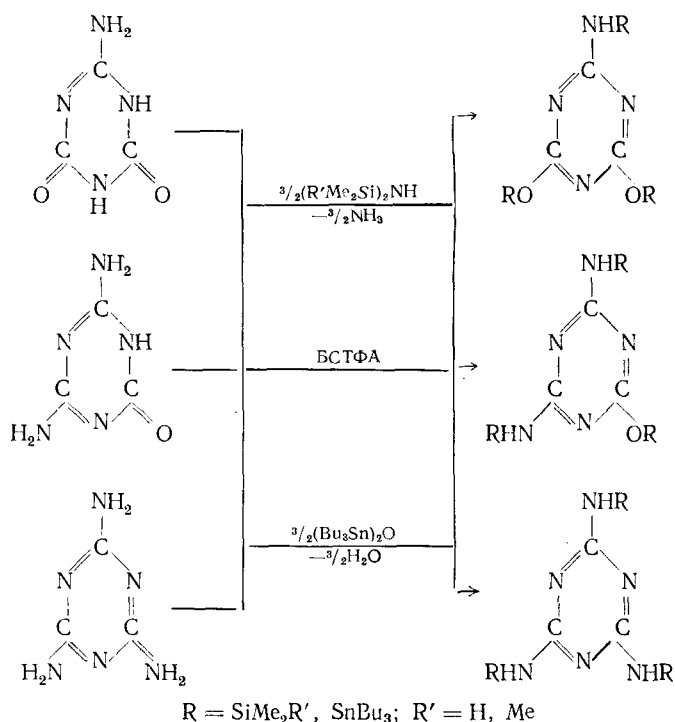


Позднее тем же способом были синтезированы *трис*-замещенные изоцианураты триэтил- и трипропилолова [21—23]. Имеются сведения по синтезу приведенных выше продуктов реакцией циановой кислоты с оловоорганическими оксидами и гидроксидами [24]. Однако, по всей вероятности, в приведенных условиях (120—190°С) процесс проходит через стадию образования изоциануровой кислоты с последующей реализацией схемы [3].

Взаимодействие изоциануровой кислоты с метокси-, диэтиламино-
станными или диэтиламиногерманом приводит к соответствующим ме-
таллорганическим изоциануратам высокой степени чистоты [8, 9, 25].

Аналогично были получены *трис*-кремний- и оловоорганические производные аминоксимм-триазинов. Так, при взаимодействии последних с гексаметил-, тетраметилдисулазанами (ГМДС и ТМДС соответственно) или БСТФА синтезированы *трис*(триметилсилил)- и *трис*(диметилсилил)аммелид, -аммелин и -меламин [9, 11, 16, 26, 27] (схема 4):

Схема 4



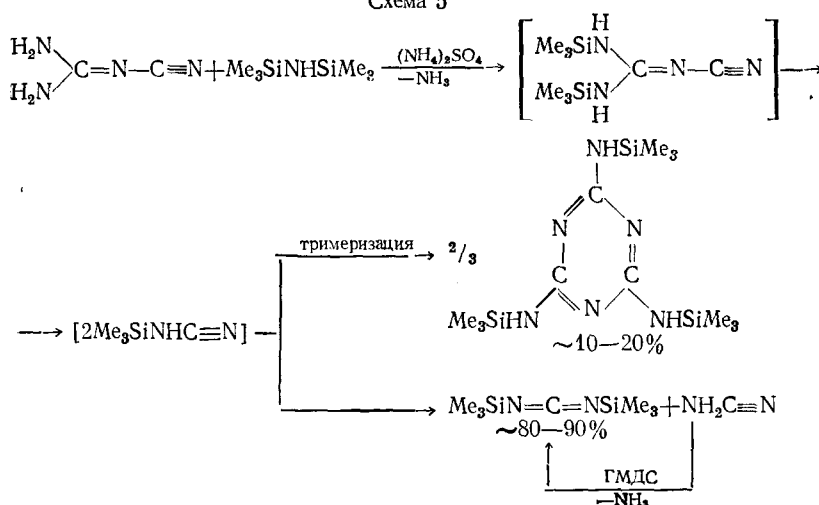
Те же гетероциклы при реакции с гексабутилдиистанноксаном с высокими выходами дают соответствующие оловоорганические соединения [9, 28], однако с гексаэтилдигермоксаном не взаимодействуют.

Следует отметить, что силилирование с помощью ГМДС или ТМДС (катализатор — сульфат аммония) все более затрудняется в ряду: изотиануровая кислота — аммелид — аммелин — меламин, т. е. при накоплении NH_2 -групп вместо карбонильных. Так, если для силирования первого члена ряда требуется не более 1—2 ч и применение катализатора не обязательно, то *трис*-кремнийзамещенный меламин получен с выходом 70% лишь после 60 ч нагревания реагентов в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

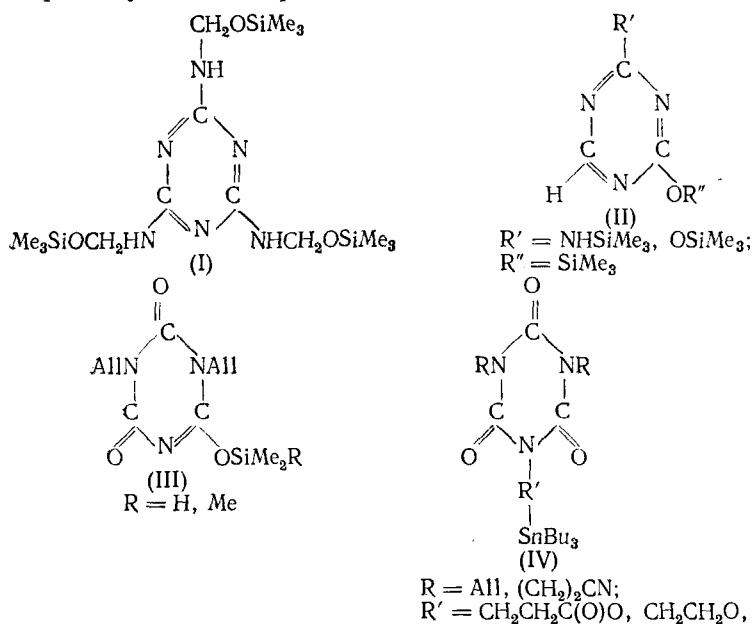
Авторы работы [29], повторившие данный синтез (катализатор — H_2SO_4 , 140°C , 6 ч), сумели выделить лишь 2,4-бис(триметилсилилами)-6-амино-симм-триазин с выходом 35,5%, а его трис-замещенный аналог не получили. Однако сомнений в существовании трис(триметилсилил)меламина не имеется, так как он был в больших количествах выделен и идентифицирован в качестве побочного продукта при расширенных наработках бис(триметилсилил)карбодинида по способу [30—

33). В работе [33] предложена схема образования кремнийорганического меламина (схема 5):

Схема 5

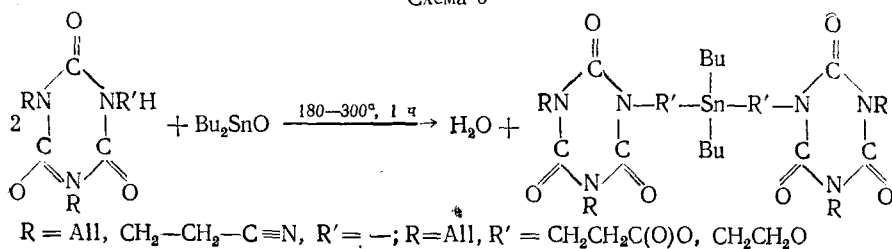


По реакциям, аналогичным схемам 1—4 могут быть получены также силилированные производные метилол- и органоаминных меламинов (например (I)) [34—37], амина(окси)симм-триазинов (II) [38—42], кремний- и оловоорганические диаллил- или дицианэтилизоцианураты (III), (IV) [5, 6, 43—45] и другие соединения, часто применяемые в качестве промежуточных в органическом синтезе:



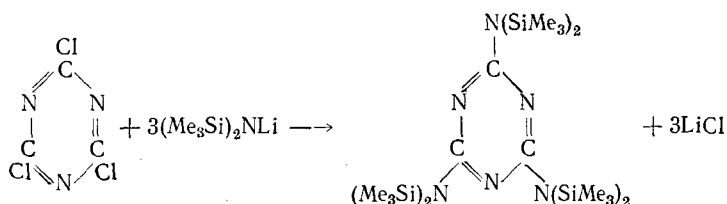
бис-Триазиновые оловоорганические производные образуются по схеме, принципиально не отличающейся от схемы 3 [5, 6, 46, 47] (схема 6):

Схема 6



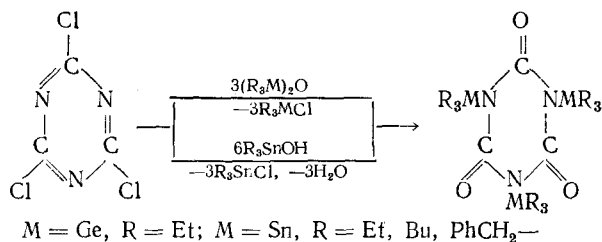
Моно-, ди- и триметилсилильные производные меламина могут быть синтезированы при использовании в качестве исходного *симм*-триазина цианурхлорида, а гексакис(триметилсилил)меламин получен с небольшим выходом при взаимодействии последнего с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ [29, 32, 48—50] (схема 7):

Схема 7



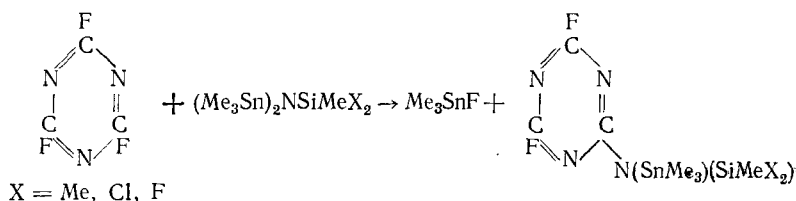
Цианурхлорид использован для получения и других элементоорганических *симм*-триазинов. Так, германийорганический *симм*-триазин — *трис*(триэтилгермил)изоцианурат — был впервые синтезирован по схеме 8 при длительном нагревании смеси реагентов в дибутиловом эфире. Выход продукта составил 73% [51].

Схема 8



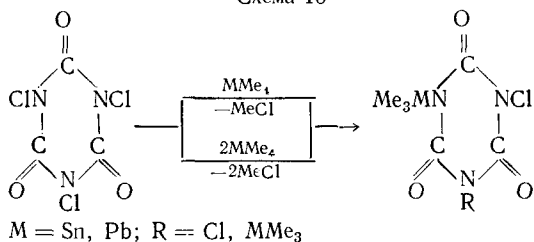
Аналогично взаимодействует цианурхлорид с гидроксидами триэтилтрибензилолова и гексабутилдиэтаннооксаном [51]. В литературе также имеются сведения об использовании цианурхлорида в целях получения различных карбофункциональных кремнийорганических *симм*-триазинов [48, 52—57] (в том числе триметилсилилэтильных [52], триметилсилилфенильных [53] и т. д.) и триазинсодержащих полисилоксанов [58—66]. Вместо цианурхлорида может быть применен цианурфторид. Так, при реакции последнего со смешанными кремнийоловоорганическими аминами синтезирован ряд соответствующих монозамещенных *симм*-триазинов [67] (схема 9):

Схема 9



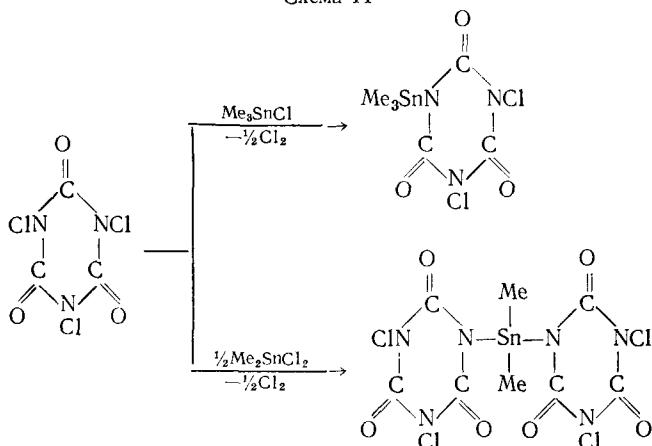
Для синтеза элементоорганических соединений данного класса применена трихлоризоциануровая кислота. В работе (68) описан способ получения моно- и дизамещенных оловоорганических изоциануратов и *бис*-изоциануратного производного диалкилолова с использованием указанного хлорсодержащего гетероцикла. Таким же образом получены единственные пока моно- и дизамещенные свинецорганические *симм*-триазины-триметилплюмбидихлоризоцианурат и *бис*(триметилплюмбил)хлоризоцианурат [68] (схема 10):

Схема 10



Если металлирующий реагент содержит в своем составе атом хлора, то вместо хлористого метила выделялся молекулярный хлор. Например, в случае триметилхлор- или диметилдихлорстаннанов получены хлор и триметилстаннилдихлоризоцианурат или *бис* (дихлоризоцианурато) диметилстаннан соответственно (схема 11)

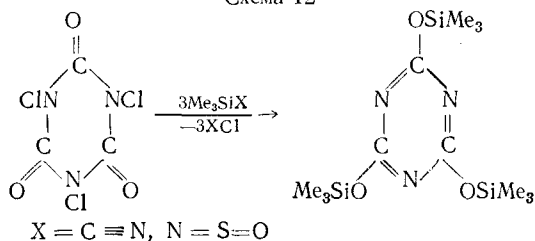
Схема 11



Сведения по аналогичным кремнийорганическим производным — триметил- и диметилсилилдихлоризоциануратам — приведены в работе [69].

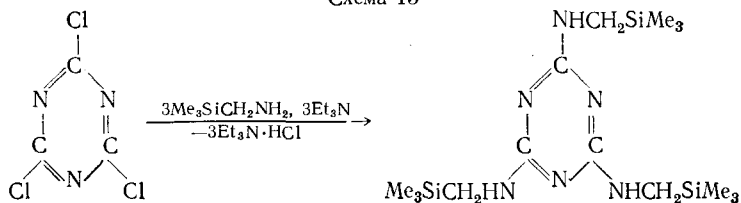
Позднее была изучена реакция трихлоризоциануровой кислоты с триметилсилилцианидом и сульфенилимидом [15], в которой происходит обмен триметилсилильных фрагментов на атомы хлора и образуется *трис* (триметилсилил)цианурат (схема 12):

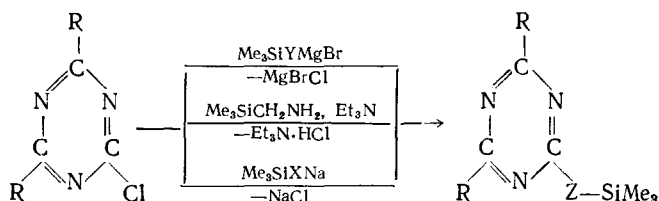
Схема 12



Пути перехода от цианурхлорида и других галогентриазинов к их элементорганическим аналогам весьма разнообразны. Например, уже упомянутые триметилсилилэтильные [52] или триметилсилилфенильные [53] гетероциклы получены с помощью реактива Гриньяра, а ряд карбофункциональных производных — реакцией с $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{NH}_2, \text{ONa}, \text{SNa}$; кипящий бензол, 6 ч) [57] (схема 13):

Схема 13



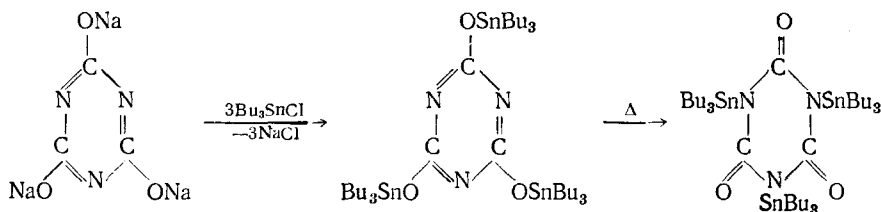


$\text{R} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Z} = -\text{C} \equiv \text{C}-, -\text{C}_6\text{H}_4-; \text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Z} = \text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{S}; \text{R} = \text{Ph}, \text{NH}_2, \text{Z} = \text{CH}_2\text{NH}$

В отличие от этой схемы реакция цианурхлорида с триэтилсианолятом натрия ($160-200^\circ\text{C}$, 1 ч, без растворителя), вместо *транс*(триэтилсил)цианурата привела к выделению продукта его разложения — Et_3SiNCO и NaCl [17].

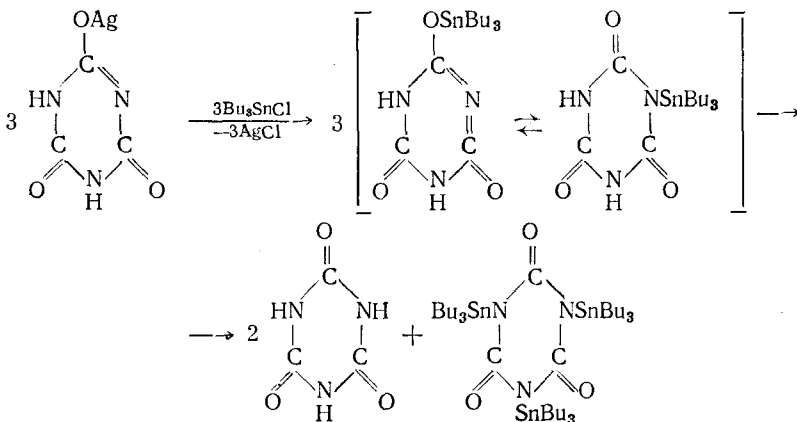
Хлорид натрия образуется и при взаимодействии натриевой соли изоциануровой кислоты с трибутилстаннилхлоридом, (50°C , 5 ч), причем выход целевого продукта — *трис*(трибутилстаннил)изоцианурата — достигает лишь 18% [51]. Авторы предложили и подтвердили с помощью ИК-спектров схему реакции, протекающей через промежуточное образование сравнительно неустойчивого циануратного изомера (схема 14):

Схема 14



Более подробно взаимопревращения с участием трибутилстаннилхлорида и различных солей изоциануровой кислоты изучены в работе [70]. Как оказалось, введение в реакционную систему влажных растворителей (ацетонитрил, диметилформамид) увеличивает выход *Sn-симм*-триазина до 37%. В сухом диметилформамиде он составлял 15%. Влияние влаги объясняется частично происходящим гидролизом исходной соли с образованием изоциануровой кислоты, которая затем станилируется выделяющимся гексабутилдистанноксаном до *трис*-замещенного изоцианурата по схеме 3. Взаимодействие трибутилстаннилхлорида с тщательно высушенной моносеребряной солью изоциануровой кислоты привело, против ожидания, также к *трис*(трибутилстаннил)изоцианурату (выход 79%) (схема 15):

Схема 15

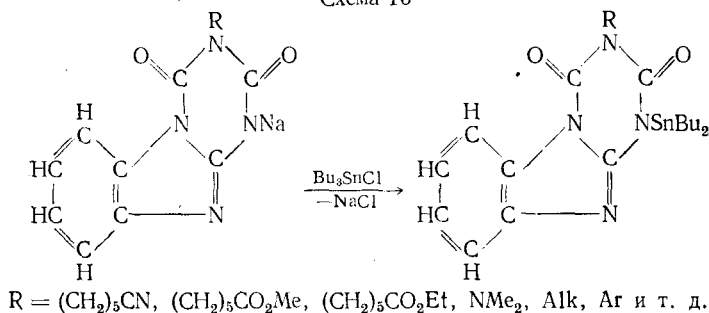


Обработка неразделенной реакционной смеси гексабутилдистанноксаном привела к получению дополнительного количества оловоорганического изоцианурата. Подвергнута аналогичной обработке монокальцие-

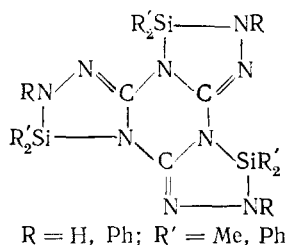
вая соль изоциануровой кислоты превращается в тот же продукт с выходом 70%.

В отличие от этого, мононатриевые соли триазинобензимидазолов при взаимодействии с трибутилстаннилхлоридом образуют соответствующие монозамещенные оловоорганические соединения [71, 72] по схеме 16:

Схема 16



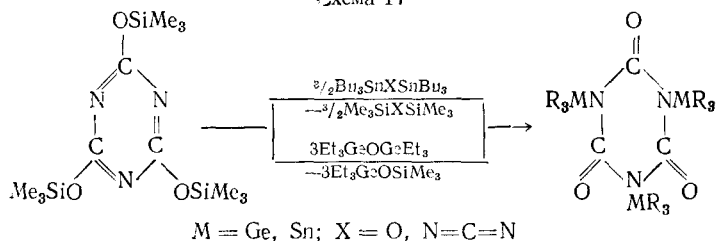
Аналогично получен ряд замещенных кремнийорганических триазолов, имеющих в своем составе триазиновые кольца [73].



Перспективным способом получения элементоорганических симметричных триазинов являются реакции переметаллирования, характеризующиеся высокими выходами и чистотой целевых продуктов. Основным условием успешного протекания процесса является непрерывная отгонка легкокипящих продуктов в вакууме.

Указанным методом синтезированы *трис*(триэтилгермил)- и *трис*(трибутилстаннил)изоцианураты, причем в качестве субстрата использован *трис*(триметилсилил)цианурат, а гексаэтилдигермоксан переметаллируется до $\text{Et}_3\text{GeOSiMe}_3$ [9, 33, 74] (схема 17):

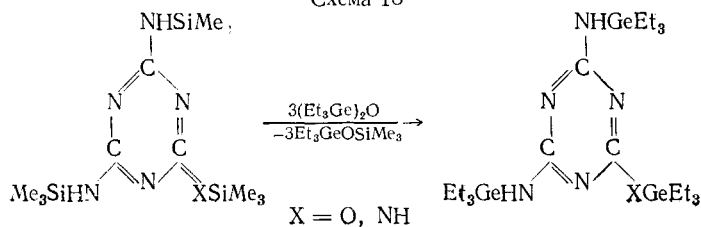
Схема 17



Реакция переметаллирования обратима и без вакуумирования приводит к смеси исходных и конечных продуктов [75] (гл. IV, схема 43).

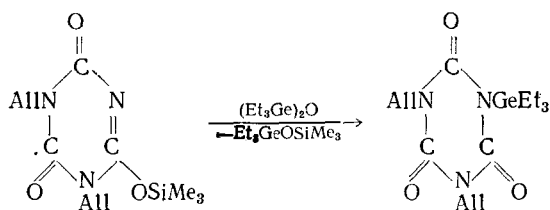
По аналогии со схемой [17] из соответствующих кремнийорганических соединений удалось впервые получить *трис*-замещенные германийорганические производные аммелина и меламина [9, 28] (схема 18):

Схема 18



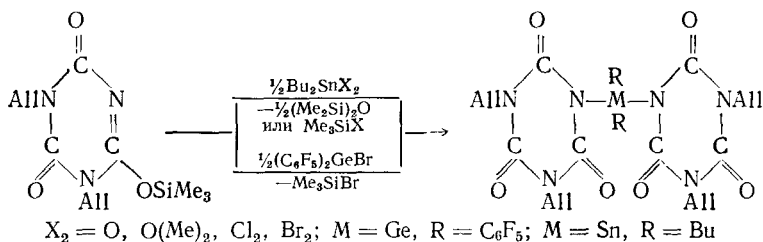
Прием переметаллирования оказался удачным и для синтеза триэтилгермилдиаллилизотиоцианурата, поскольку диаллилизотиоцианурат с гексаэтилдигермоксаном непосредственно практически не реагируют (200° С, выход <5%) [43] (схема 19):

Схема 19

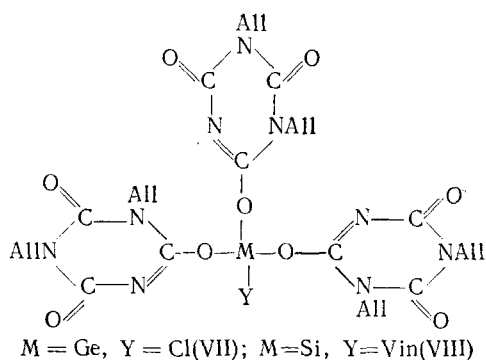
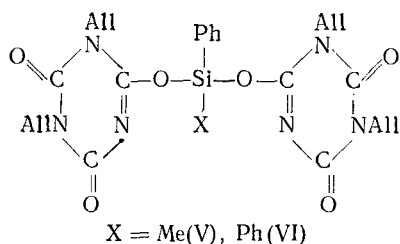


Указанным методом синтезирован ряд элементоорганических производных полидиаллилизотиоциануратов. Так, при взаимодействии двух молей триметилсилилдиаллилизотиоцианурата с дихлор-, дибром-, диметоксидибутылстаннанами или дибутылстанноксаном в сравнительно мягких условиях (100—120° С, 0,5 ч) получен бис(диаллилизотиоцианурато)дибутилстаннан [46, 76] по схеме 20:

Схема 20



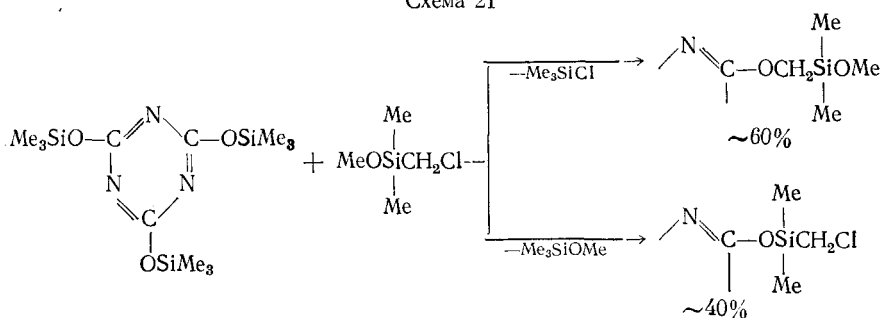
При использовании соответствующих элементоорганических галогенидов и соотношений исходных реагентов аналогично синтезированы с количественными выходами бис(диаллилизотиоцианурато)метилфенил- и -дифенилсиланы (соединения(V), (VI)), а также трис(диаллилизотиоцианурато)хлоргерман- и -винилсилан (VII), (VIII) [76]:



Следует подчеркнуть, что германийорганические симм-триазины становятся доступными именно благодаря реакциям переметаллирования, поскольку наиболее распространенные исходные реагенты — изотиоциануровая кислота, аммелид, аммелин, меламина и их многочисленные производные в реальных условиях с гексаэтилдигермоксаном не взаимодействуют. Применение других гермилирующих агентов приводит к низким выходам продуктов [9].

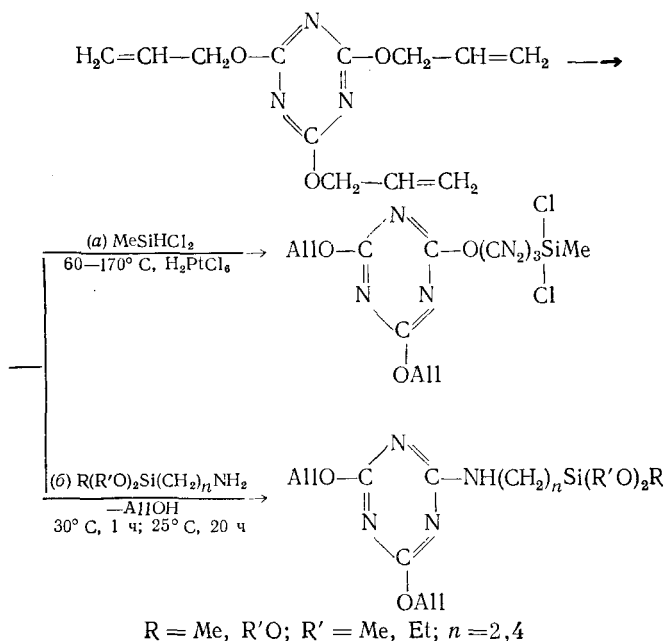
трис(Триметилсилил)цианурат способен вступать в реакцию с α-хлорметилсиланами типа (MeO)Me₂SiCH₂Cl, (EtO)₂MeSiCH₂Cl, (EtO)₃SiCH₂Cl и др. как по направлению пересилилирования с выделением алкокситриметилсилана, так и силикоалкилирования с выделением триметилхлор-

Схема 21



Соединения аналогичного типа могут быть получены также гидросилированием триаллилизотиоцианурата хлоргидросиланами, протекающим в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции с образованием продуктов моно-, ди-, и *трис*-присоединения, например, по схеме, 22a [48]:

Схема 22

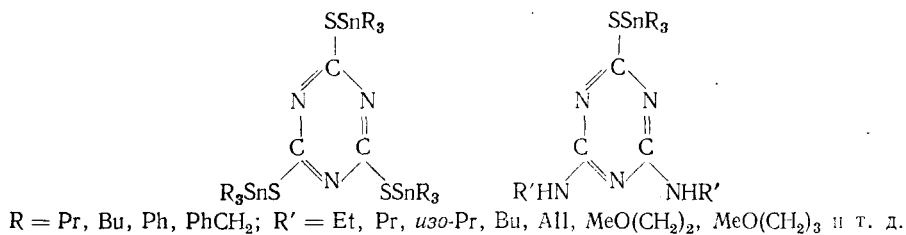


Реакция гидросилилирования использована и для приготовления фторсиликонтриазиновых полимеров [79—82].

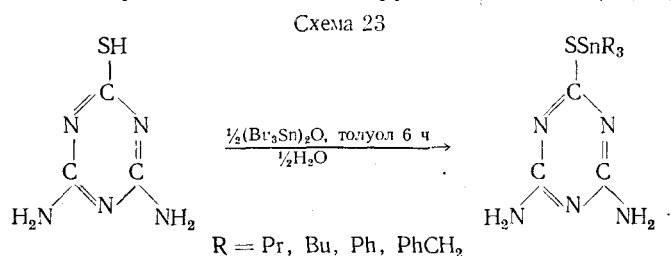
Здесь следует отметить, что *симм*-триазины, синтезированные по схемам 21, 22 [49, 77, 78, 83] являются пока единственными карбофункциональными циануратами, поскольку другие известные аналоги этого ряда существуют в оксо-форме. В частности, Бергер методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показал, что карбофункциональные моно-, ди- и триалкоксисоединений органические гетероциклы исследуемого класса, полученные реакцией триаллилизоцианурата с алкоксигидридсиланами (100°C , H_2PtCl_6) являются изоциануратами [84—87].

2085

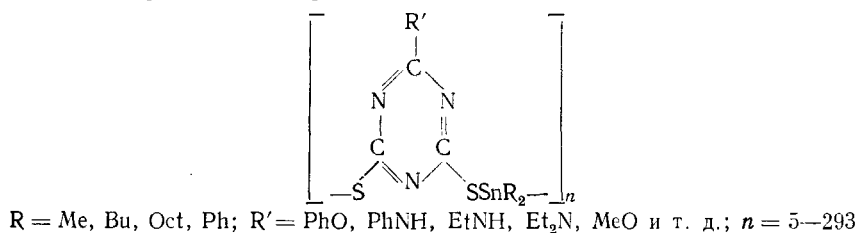
Серусодержащие производные оловоорганических *симм*-триазинов получены с высокими выходами взаимодействием соответствующих тиопроизводных с различными металлирующими агентами по схемам, аналогичным схемам 1—4 [88—92]. Примерами таких соединений являются *трис*[триалкил(арил)станнил]тритиоцианураты и замещенные триалкил(арил)станниллиоаммелины:



В отличие от аммелина в тиоаммелине может быть реализовано селективное станилирование тиольной группы (схема 23) [88]:

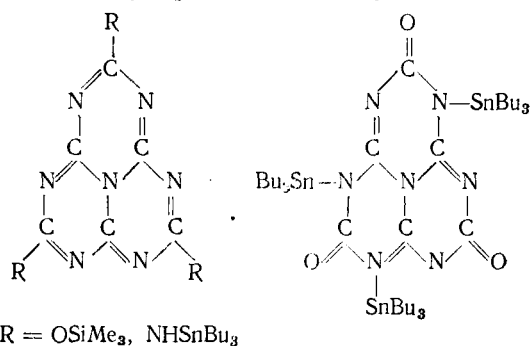


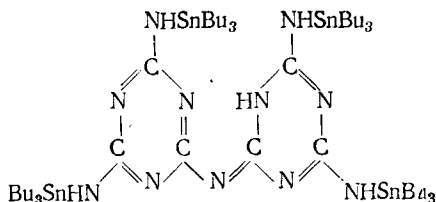
При взаимодействии тиотриазинов или их натриевых солей с диалкил-станноксанами и дихлорстаннанами соответственно получены олигомерные и полимерные *симм*-триазиновые соединения типа [93]:



Кроме представленных в схеме 13 [57] данных по кремнийорганическим серусодержащим *симм*-триазином, в литературе имеются такие сведения о получении и использовании ряда их аналогов [94, 95].

Рассмотренная группа методов применима и для синтеза конденсированных и других сложных элементоорганических систем, содержащих в своем составе *симм*-триазиновые кольца. Так, реакцией гексабутилдистанноксана с циамелуровой кислотой, мелом и мелаом получены соответственно *трис*(трибутилстаннил)циамеллурат, -мелем и тетра(трибутилстаннил)мелем [27, 96, 97]. С помощью ГМДС удалось синтезировать с высоким выходом *трис*(триметилсилил)циамеллурат, однако мелем и мелаом в данную реакцию не вступают.

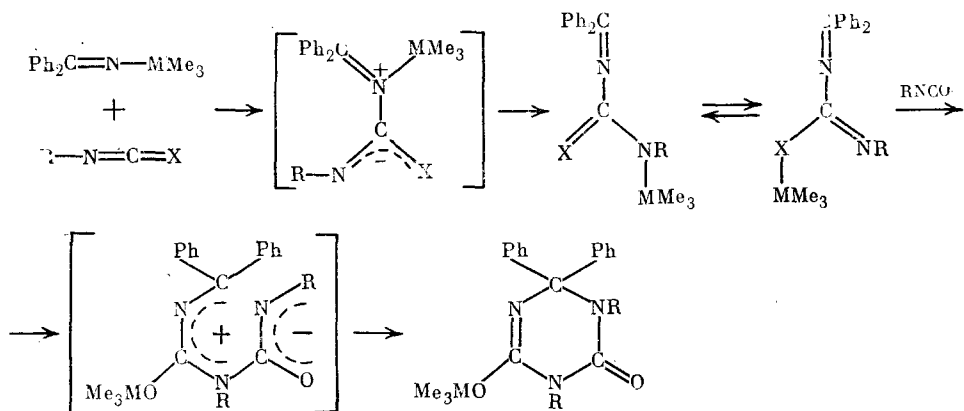




2. Реакции циклоприсоединения изоцианатов к веществам с C=N-связями

Весьма интересным и оригинальным способом получения элементоорганических *симм*-триазинов является реакция циклоприсоединения изоцианатов по двойным связям азотсодержащих элементоорганических соединений. В данном случае *симм*-триазиновый цикл образуется в результате реакции, а не поступает в систему в «готовом» виде. Так, при взаимодействии изоцианатов с кремний- и оловоорганическими производными кетиминов в результате двухстадийного процесса образуются соответствующие элементосодержащие *симм*-триазины (условия реакции различны для разных M, R и X) [98—100] (схема 24):

Схема 24



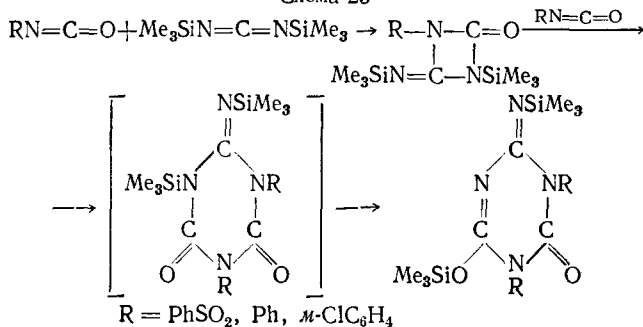
M = Si, Sn; R = Me, Ph; X = O, S

На первой стадии происходит внедрение изоцианата по связи элемент — азот, причем аддукт 1 : 1 существует в двух таутомерных формах (в случае изоцианата взаимодействие на этом заканчивается). На второй стадии следующая молекула изоцианата вступает в реакцию циклоприсоединения с аддуктом 1 : 1.

Образование подобных *симм*-триазинов в качестве промежуточных соединений установлено и при взаимодействии $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}(\text{O})-\text{PhSiMe}_3$ с метилизоцианатом или $\text{Cl}_3\text{CC}\equiv\text{N}$ [101].

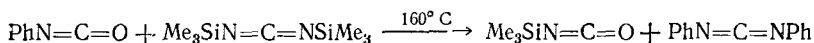
Своеобразно протекают реакции изоцианатов с кремний-, германий- и оловоорганическими карбодиимидами. Взаимодействие фенил(сульфонил) изоцианата с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом проходит при нагревании до 100—150°С, причем в зависимости от соотношения исходных соединений при этом образуются четырех- или шестичленные кремнийсодержащие гетероциклы по схеме 25 [32, 33, 102]:

Схема 25



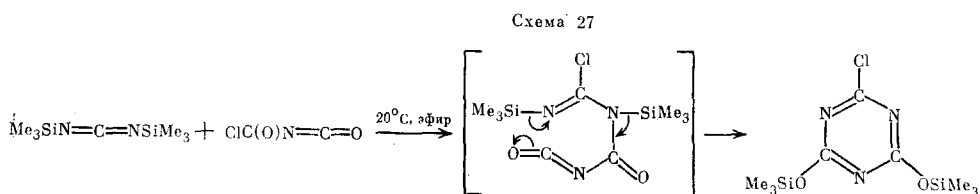
Подобная схема предложена и для взаимодействия изоцианатов с органическими карбодиимидами [103, 104]. Аналогичная реакция фенил- и *м*-хлорфенилизоцианатов протекает в более жестких условиях (190—250° С, 3 ч) и приводит к образованию в качестве основных продуктов соответствующих кремнийорганических *симм*-триазинов (выходы 82—90%) [8, 17, 32, 33, 105]. По мнению авторов [106], реакция PhNCO с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом при условии отгонки легкокипящего продукта (Me₃SiNCO) протекает как обменная, однако экспериментальные доказательства этого не приведены (см. схему 26):

Схема 26



В отличие от схем 25, 26 хлорформилизоцианат реагирует с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом при соотношении реагентов 1:1 в мягких условиях, образуя 2,4-*бис*(триметилсилокси)-6-хлор-1,3,5-триазин с выходом 64% по схеме 27 [32, 107]:

Схема 27



Как видно из схемы, реакция начинается с электрофильного присоединения изоцианата по C=N-связям карбодиимида. Полученный при этом продукт циклизуется с одновременной миграцией Me₃Si-групп от атомов азота к атомам кислорода.

При взаимодействии того же изоцианата с Me₃SiNSO вместо ожидаемых OCN—CO—NSO и Me₃SiCl образуется *трис*-(триметилсилил)цианурат (выход 84%) и (ClCONSO)_x [15].

Германий- и оловоорганические *симм*-триазины также образуются в результате трехстадийного взаимодействия фенилизоцианата с *бис*(триэтилгермил)- и *бис*(трибутилстаннил)карбодиимидами (схема 28) [32, 33, 105, 108].

Схема 28

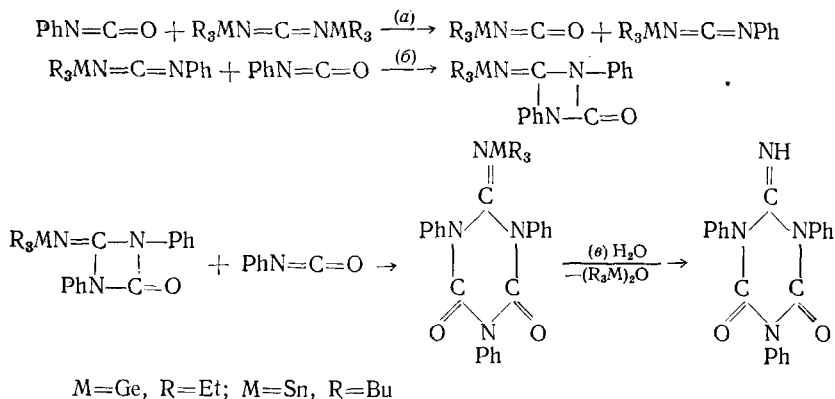
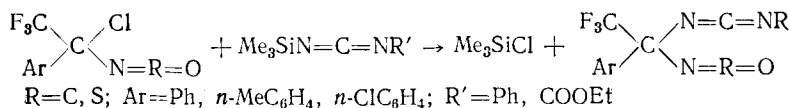


Схема доказана с помощью ИК-спектров реакционных смесей и идентификацией продуктов гидролиза. Например, нагревание фенилизоцианата с Bu₃SnN=C=NSnBu₃ в соотношении 3:1 и последующий гидролиз реакционной смеси привели к получению 1,3,5-трифенил-2-имино-

4,6-диоксо-1,3,5-триазина с выходом 61%. Последний мог образоваться только при гидролитическом расщеплении SnN-связи соответствующего оловоорганического гетероцикла (схема 28в) [32, 33, 108].

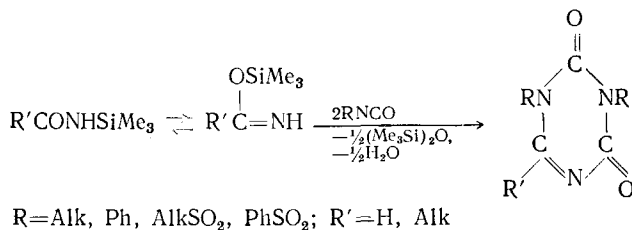
В случае PhSO_2NCO схема 28 не реализуется, а *симм*-триазины германия или олова среди продуктов реакции не обнаружены. Реакция протекает по типу обменной и может быть проиллюстрирована схемой, аналогичной схемам 26, 28а. Подобный результат установлен и при исследовании реакции несимметричных кремнийорганических карбодимидов с α -хлоризоцианатами по схеме 29 [109—111]:

Схема 29



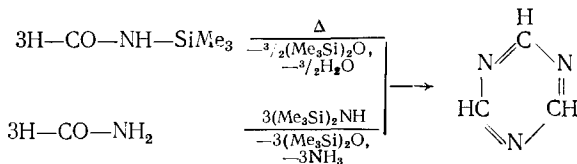
Реакция циклоприсоединения с участием триметилсилилформамидов и изоцианатов, приводящая к промежуточному образованию соответствующих кремнийорганических *симм*-триазинов была использована для получения их труднодоступных органических аналогов [112] (схема 30):

Схема 30



По-видимому, подобный процесс лежит в основе синтеза *симм*-триазина по схеме 31 [113]:

Схема 31



Аналогичные реакции карбофункциональных кремнийорганических иминов приводят, в отличие от предыдущих систем, к стабильным в обычных условиях кремнийорганическим *симм*-триазинам. Так, из

$\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ с количественным выходом синтезирован 2,4,6-трис[β -(триметилсилил)этил]-1,3,5-триазин [114]. При взаимодействии аминосиланов типа $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{EtO}$) с формальдегидом или параформом получен ряд других карбофункциональных кремнийорганических аналогов последнего [115—118]. По-видимому, первоначально аминосилан по механизму $\text{A}_\text{N}-\text{E}$ реагирует с CH_2O , образуя основания Шиффа типа $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{CH}_2$, тримеризующиеся далее в соответствующие *симм*-триазины.

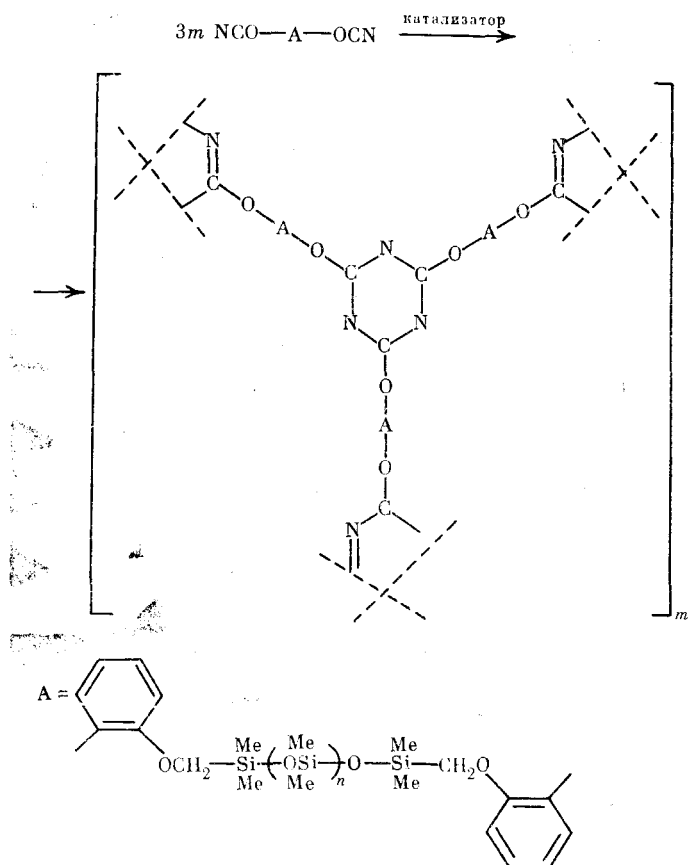
Присоединение формальдегида к триметилизоцианатосилану привело к образованию в качестве конечного продукта трис-[(триметилсилилокси)метил]изоцианурата вместо его мономера — $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (барботировали CH_2O через Me_3SiNCO при 80—83°С) [119].

Образование изоциануратов отмечено также при получении карбофункциональных и кремнийорганических изоцианатов реакций KOCN с хлоросодержащими силоксанами в диметилформамиде [120—122]. Усовершенствование метода защищено серией патентов, посвященных синтезу карбофункциональных *симм*-триазинов нагреванием цианатов ме-

таллов в смеси с различными силилорганогалогенидами в среде апротонных растворителей (3—10 ч, 90—140°С, выходы 90—95%) [123—130].

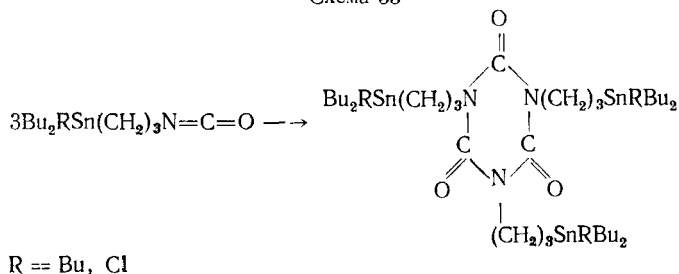
Имеются сообщения об осуществлении тримеризации изоцианатов типа $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{NCO}$ при непродолжительном их нагревании в диметилформамиде в присутствии PhCO_2Na [131], а также получении полимерных циануратсодержащих силоксанов полициклотримеризацией соответствующих дицианатов по схеме 32 [132, 133]:

Схема 32



Тримеризация изоцианатов широко применяется для производства органических изоциануратов [134, 135]. Однако в химии элементосодержащих соединений IV, Б группы эта реакция практически не используется, поскольку изоцианаты R_3MNCO вообще не тримеризуются, а подобные данные по их карбофункциональным аналогам ограничены приведенными выше публикациями [120—133] для кремний- и оловоорганических производных [136, 137]. В последних работах отмечено, что циклотримеризация $\text{Bu}_2\text{RSn}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ протекает уже при комнатной температуре и приводит к высоким выходам соответствующих продуктов (схема 33):

Схема 33



Сведения об аналогичном монозамещенном гетероцикле — 2-[γ-(бромдифенилстаннил)пропокси]-4,6-дихлор-1,3,5-триазине — приведены в работах [138, 139].

Исследования по синтезу и свойствам германий- и свинецсодержащих карбофункциональных *симм*-триазинов пока не проводились.

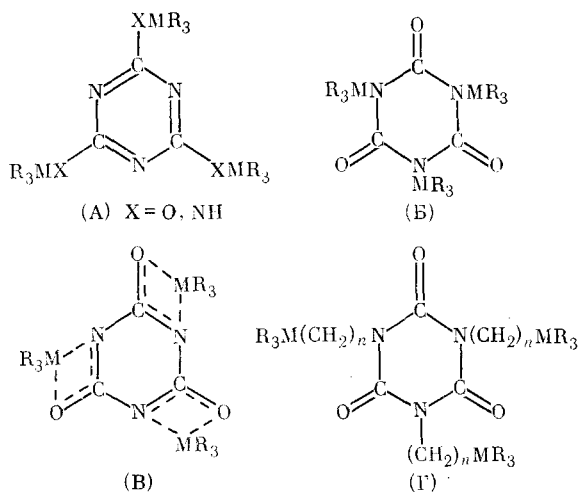
III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Рассматриваемые элементоорганические соединения представляют собой глицеринообразные высококипящие или неперегоняющиеся под вакуумом бесцветные или слабоокрашенные жидкости, вазелинообразные или твердые вещества. Они, как правило, растворимы в эфире, диоксане, бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и не растворимы в воде, причем большинство элементоорганических *симм*-триазинов (за исключением карбофункциональных) гидролизуются водой. Соединения могут храниться в герметичной таре в течение многих месяцев практически без изменения. Они весьма термостабильны [18—21, 24] и могут перегоняться под вакуумом при значительном нагревании. Однако некоторые из этих веществ при сильном нагревании быстро разлагаются [12—14, 17, 49, 50] или полимеризуются [43, 46, 76]. Конкретных сведений по указанным процессам в литературе практически не имеется. Исключение составляют данные по термораспаду *трис*(триметилсилил)цианурата, который при 280° С и индивидуальном состоянии [12—14, 17] или при 200—230° С в присутствии хлорсодержащих веществ [17] разлагается до мономера — триметилизоцианатосилана с количественным выходом. Реакция осуществляется настолько просто, что может быть использована как способ получения $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$. Как упоминалось выше, попытка получения *трис*(триэтилсилил)цианурата из цианурхлорида и Et_3SiONa (160—200° С, 1 ч) также привела в преимущественному образованию $\text{Et}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$ [17]. В отличие от этого, нагревание карбофункциональных изоцианатов в среде апротонных растворителей приводит к противоположному результату — образованию тримера [119—131].

Большинство авторов для доказательства строения получаемых элементоорганических *симм*-триазинов использовали метод ИК-спектроскопии. Некоторый объем информации получен также при изучении ЯМР- [11, 15, 29, 36, 37, 84—87, 98, 115, 140], КР- [15] и масс-спектров [15, 16, 122] рассматриваемых соединений. Поскольку другие инструментальные методы (УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ) практически не применялись, выводы, полученные при изучении ИК- и ЯМР-спектров, представляются весьма важными. Как оказалось, строение элементоорганических амино(окси)производных изоциануровой кислоты зависит, в основном, от природы элемента-заместителя, а также от объема органических остатков, связанных с ним. Так, все кремнийзамещенные некарбофункциональные *симм*-триазины существуют в окси-форме (А) ($\text{O}-\text{Si}$) и имеют в кольце соответствующее числу R_3Si -групп количество двойных $\text{C}=\text{N}$ -связей [8—16, 26, 27, 32, 33, 43, 74, 76, 98—100, 107]. Это, вероятно, объясняется проявлением повышенного, по сравнению с другими элементами IVб группы, родства кремния к кислороду, являющегося причиной высокой термодинамической устойчивости связи $\text{Si}-\text{O}$.

В отличие от этого, германий-, олово- и свинецорганические аналоги любой степени замещения имеют изоциануратную структуру (Б) ($\text{M}-\text{N}$), характеризующуюся наличием свободных карбонильных групп, полосы поглощения которых в ИК-спектрах расположены в интервале 1720—1620 см^{-1} . Исключение представляют производные аммелина [9, 28, 33] и аммелида [99, 100], поскольку их R_3M -группы ($\text{M}=\text{GeSn}$) соединены с циклом через атомы кислорода подобно кремнийорганическим циануратам. Аналогично построен и *трис*(бензоил)аммелин [17]. Факт существования перечисленных соединений только в указанной форме

объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями при образовании соответствующих азотфункциональных изомеров и, таким образом, их вынужденной симметризацией. Аналогично может быть объяснено строение олигодиаллилизоциануратных элементоорганических соединений в работе [76].



Кроме приведенных выше полос поглощения карбонильных групп, ИК-спектры Ge- и Sn-органических изоциануратов содержат также полосы поглощения триазинового кольца с заместителями у атома азота при 1480—1460, 780—760 см^{-1} [2, 9, 17, 51]. Сильное понижение частот валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп в ИК-спектрах германий- и оловоорганических *симм*-триазинов [9, 20, 76] является, вероятно, следствием ослабления $\text{C}=\text{O}$ -связей в результате координации атомов металла с близлежащими атомами кольцевого азота подобно титаноорганическим изоциануратам (форма (B)) [141—144]. Спектры ИК *симм*-триазинов типа (A) содержат полосы поглощения, принадлежащие скелетным колебаниям циануратного цикла при 1580—1515, 1460—1400, 815—810 см^{-1} , причем полосы поглощения карбонильных групп отсутствуют [2, 8, 9, 11, 26, 28, 33, 43, 74]. Окси-структура кремнийсодержащих соединений подтверждается также наличием полос поглощения группировок $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ с максимумом при 1140—1110 см^{-1} [8, 9, 11, 15, 26].

Окси-форма кремнийорганических амино(окси)-*симм*-триазинов убедительно доказана при исследовании их тризамещенных диметилсилильных производных методами ИК- и ПМР-спектроскопии [8, 11]. При этом показано, что $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в ИК-спектрах данных соединений смещается в более высокочастотную область и возрастает в ряду производных меламина — аммелина — аммелида — циануровой кислоты. Так, если в первом случае $\nu(\text{Si}-\text{H})$ равна 2140 см^{-1} , то в последнем частота повышается до 2180 см^{-1} . Это указывает на возрастание прочности связи $\text{Si}-\text{H}$ в кислородсодержащих кремнийорганических *симм*-триазинах по сравнению с родственными соединениями, имеющими фрагменты $\text{H}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}$.

Одной из причин данного явления считается различие в степени сопряжения связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{N}$. Полосы поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в группировках $\text{Me}_2\text{HSiOC}\equiv$ (Д) и $\text{Me}_2\text{HSiNH}-$ (Е) *трис*(диметилсиллил)аммелида и -аммелина удалось разделить. Они равны соответственно 2170 и 2160 см^{-1} для (Д) и 2130, 2135 для (Е). По соотношению интенсивностей сигналов силильных протонов в спектрах ПМР («химические сдвиги для (Д) и (Е) — 4,92 и 4,60 м.д. соответственно) можно также судить о числе указанных фрагментов. Таким образом, перегруппировка изоциану-

рагной системы в циануратную и наоборот может быть вызвана либо введением в структуру изоциануровой кислоты кремнийорганических заместителей, либо заменой последних другими металлоорганическими фрагментами, содержащими элементы IVб группы [74, 75] (гл. IV, схема 43). Изомерный переход индивидуальных элементоорганических *симм*-триазинов, как правило, необратим, причем в некоторых случаях он может быть проконтролирован инструментальными методами. Так, схема 14, представленная в работе [51], доказана ИК-спектрами реакционных смесей (50° С, 5 ч), в которых присутствуют полосы поглощения *трис*(трибутилстаннил)цианурата (форма (А)): 1560 и 820 см⁻¹. При нагревании до 100—150° С цианурат переходит в изоцианурат, что регистрируется появлением полос изоциануратного кольца при 1480 и 780 см⁻¹, а также карбонильных групп в области 1680—1620 см⁻¹ (форма (Б)), причем частоты, характерные для формы (А) исчезают. Отметим, что в работах [23, 145] трипропил- и трибутилстаннилпроизводным изоциануровой кислоты ошибочно приписана окси-форма (А).

Как уже упоминалось выше, карбофункциональные *симм*-триазины, содержащие элементы IVб группы обычно существуют в виде изоциануратов, что доказано с помощью ИК- [17, 33, 58, 84, 120, 122, 136, 137] и ЯМР ¹³С-спектроскопии [36, 37]. Например, согласно [122] ν_{as} (C=O) кремнийорганических *симм*-триазинов типа $[RC_6H_4SiMe_2CH_2NCO]_3$ (R=Hal, *n*-Me₃C, *n*-Me₃Si, *n*-Me₃N) находится при 1680 см⁻¹, а оловоорганических $[Bu_2Sn(CH_2)_3NCO]_3$ (R=Bu, Cl) при 1700 см⁻¹ [136, 137], т. е. практически в области карбонильных колебаний обычных органических изоциануратов. При этом обнаружены и полосы поглощения изоциануратного кольца (1470, 775 см⁻¹) [136, 137].

Однако в литературе имеются данные, свидетельствующие о возможности образования оксипроизводных карбофункциональных *симм*-триазинов в случае использования в качестве исходного гетероцикла *трис*(аллил)цианурата [4, 48, 77, 78, 83]. Это подтверждено ИК-спектрами продуктов, в которых имеются полосы поглощения скелетных колебаний кольца при 820—818 см⁻¹ и аллилоксигрупп при 995—990 и 950—925 см⁻¹, причем полосы поглощения C=O-групп в области 1700 см⁻¹ отсутствуют [77].

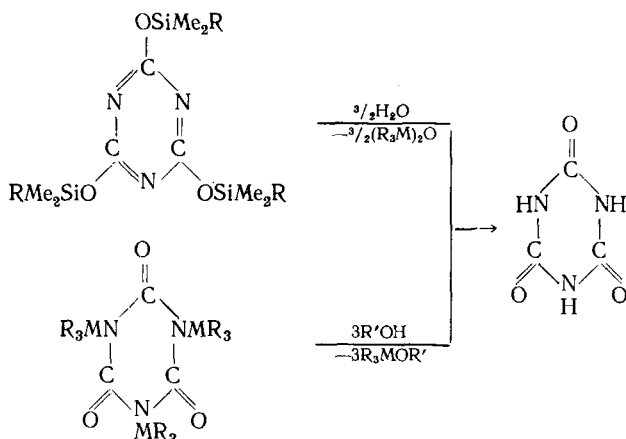
Следует отметить, что кремнийсодержащие производные циамеллуровой кислоты так же, как и их *симм*-триазиновые аналоги, существуют в O—Si-, а оловосодержащие — в N—Sn-форме [96—97].

В процессе синтеза и идентификации элементоорганических *симм*-триазинов применялся и метод рефрактометрии, причем при исследовании ряда кремний-, германий- и оловоорганических производных диаллилизацианурата и изоциануровой кислоты найдено, что средняя разница расчетных и экспериментальных значений молекулярной рефракции составляет —1,20 см³ (2σ=0,15 см³). Эта величина может быть принята в качестве поправки на изоциануратный цикл в рефракции соединений данного класса [146].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кремний-, германий-, олово- и свинецорганические *симм*-триазины являются весьма высокореакционноспособными веществами, однако их химические свойства еще недостаточно изучены. Наиболее известными можно считать реакции элементосодержащих производных изоциануровой кислоты с водой и другими нуклеофильными реагентами. Большинство этих веществ гидролизуются даже атмосферной влагой, поэтому их можно хранить только в герметически закрытой таре или запаянных ампулах. Так, *трис*-(триметилсиллил)цианурат и *трис*(триэтилгермил)изоцианурат почти мгновенно гидролизуются при комнатной температуре влагой воздуха до изоциануровой кислоты и гексаметилдисилоксана (или гексаэтилдигермоксана соответственно) схема 34 [8, 11, 15, 33, 52, 74] (ср. со схемами 2, 3):

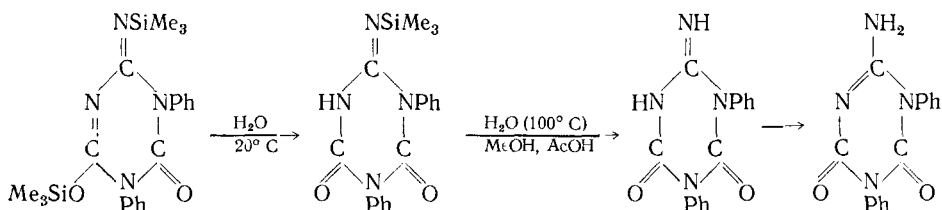
Схема 34



$M = \text{Si}, R = \text{H}, \text{Me}, R' = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{Ph}, \text{MeCO}, \text{PhCO}; M = \text{Ge}, R = \text{Et}, R' = \text{H};$
 $M = \text{Sn}, R = \text{Bu}, R' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, o\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{MeCO}, \text{PhCO}$

Для полного гидролиза *трис*(трибутилстаннил)изоцианурата требуются либо более длительное время, либо нагревание с водой [51]. *трис*(Триметилсиллил)меламин, -аммелин, -аммелид, триметилсилилдиаллизоцианурат, их триэтилгермилльные и трибутилстаннильные аналоги, трибутилстаннилдицианэтилизозианурат, *бис*(диаллизоцианурато)дибутилстаннан и другие подобные соединения также легко гидролизуются [9, 11, 26, 28, 33, 43, 105, 108, 147]. Кремнийорганический имино-*симм*-триазин, полученный по схеме 25 гидролизует ступенчато [33, 105]. Если расщепление его Si—O-связи начинается уже при воздействии влажного воздуха или эфира, то для разрушения связи Si—N и отделения обеих триметилсилильных групп требуется нагревание с кипящей водой, либо обработка метанолом или уксусной кислотой. Конечным продуктом гидролиза является, по-видимому, нестабильный фенилзамещенный изоаммелид, который перегруппировывается в соответствующий аммелид [33] по схеме 35:

Схема 35



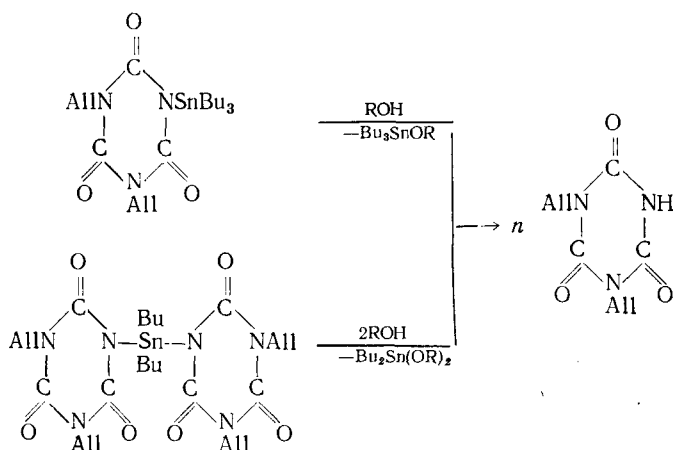
Метод мягкого гидролиза или алкоголиза применен также для доказательства образования азотсодержащих гетероциклов в других реакциях циклоприсоединения [98, 99, 102, 108] (схемы 24, 25, 28).

В отличие от приведенных выше данных, тримеры силатриазолов обладают весьма высокой гидролитической стойкостью. Например, дифенилсилильные производные данной группы вполне стабильны даже при двухминутном кипячении в смесях с 10%-ной HCl или NaOH [73].

Карбофункциональные *симм*-триазины также весьма устойчивы к действию нуклеофильных реагентов и даже могут быть синтезированы в водно-спиртовой или спиртовой среде [115—118, 123—125].

Изучены реакции *трис*(триметилсиллил)цианурата [33, 74], диаллил(трибутилстаннил)изоцианурата и *бис*(диаллизоцианурато)дибутилстаннана [147] со спиртами, фенолами и карбоновыми кислотами (схемы 34, 36):

Схема 36

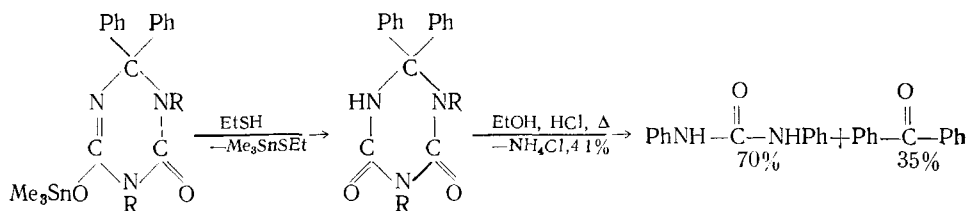


R = Et, Pr, *изо*-Pr, Ph, MeCO, PhCO, CCl_3CO ; $n = 1, 2$

Следует отметить, что скорость и глубина этих реакций, а также выходы конечных продуктов, существенно зависят от природы центрального атома в элементоорганических фрагментах, используемого реагента и условий проведения процесса. Например, кремнийорганические симм-триазины значительно более реакционно способны, чем оловоорганические, а их взаимодействие с гидроксилсодержащими веществами необратимо. Это объясняется химической инертностью изоциануровой кислоты по отношению к образующимся силоксанам или алкокси(ацилокси)силанам. В отличие от этого реакция *трис*(трибутиллстаннил)изоцианурата с метанолом является обратимой [25]. Замена метанола на фенол, уксусную и бензойную кислоты приводит к практически полному смещению равновесия в сторону образования изоциануровой кислоты.

Реакция 1,3,4,6-тетрафенил-6-триметилстаннилокси-1,3,5-триазина с этантиолом в бензоле привела к получению соответствующего дестаннированного симм-триазина (схема 37) [99, 100]:

Схема 37



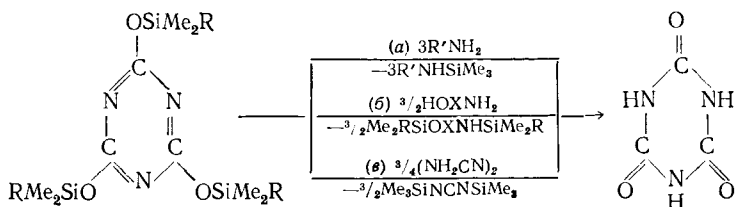
R = Me, Ph

При дальнейшем гидролизе (R = Ph; EtOH + HCl, концентрированная, 4 дня) образуется смесь бензофенона, NN'-дифенилмочевины и NH_4Cl [99].

Первая стадия схемы 37 предложена как метод синтеза органических триазиндионов с тремя различными заместителями при атомах азота [99]. Выходы конечных гетероциклов составляют 76—96%.

трис(Триметилсилил)цианурат реагирует при нагревании с первичными аминами (100—200°С, 1—2 ч) [33, 74]. В результате образуется изоциануровая кислота и монозамещенные силиламины. Интересно отметить тот факт, что реакция является обратимой. Особенно это заметно на примере аллиламина, который дает лишь 50—70% соответствующего аминосилана (схема 38). Именно поэтому последний был использован для получения *трис*(триметилсилил)цианурата [8, 33] (схема 2).

Схема 38



R = H, Me; R' = Alk, Ph, n -C₇H₁₅, циклогексил, Bu₃Sn(CH₂)₃; X = CH₂CH₂, C₆H₄SO₂

Поскольку указанный *симм*-триазин является довольно сильным силилирующим агентом, равновесие процесса (схема 38a) определяется сравнительной активностью кремнийорганических реагентов.

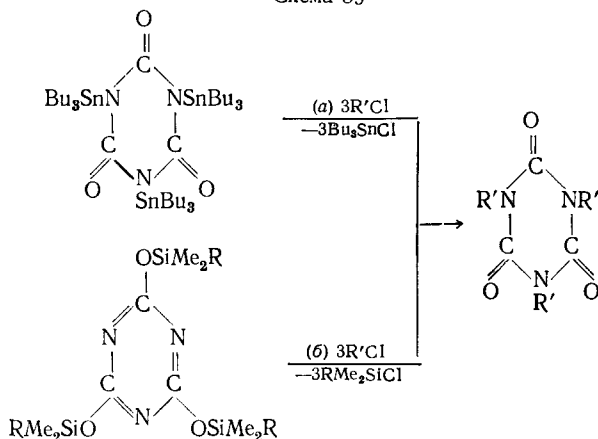
Авторы работы [74] нашли, что образующаяся изоциануровая кислота в случае алифатических аминов может выводиться из зоны реакции в виде комплексов с исходными аминами (1 : 1), разлагающихся на составляющие при температуре свыше 240°С.

Взаимодействие кремнийорганических циануратов с бифункциональными соединениями (этанолмином, сульфаниловой кислотой) принципиально не отличается от рассмотренных реакций и протекает по общей схеме 38б.

Введение в реакцию с *трис*(триметилсилил)циануратом дициандиамида привело к образованию с количественным выходом *бис*-(триметилсилил)карбодимида (схема 38в). Для получения последнего соединения может быть использован *трис*(триметилсилил)меламин [31].

Кремнийорганические цианураты со вторичными аминами не реагируют, а *трис*(трибутилстаннил)изоцианурат не взаимодействует и с первичными. Однако он легко вступает в реакцию с галогенангидридами карбоновых кислот, образуя *трис*(ацил)изоцианураты по схеме 39 [17, 25, 33, 148]:

Схема 39



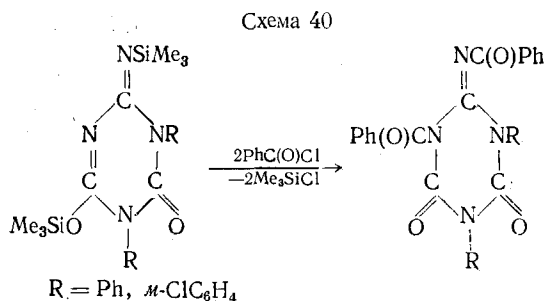
M = Sn, R' = MeCO, PrCO, PhCO, CH₂CH(CH₃)CO; M = Si, R = H, Me, R' = MeCO, PhCO, Me₃Si(CH₂)₂CO, (CH₂)₆N=C=O, замещенные моносахариды

Другие оловоорганические *симм*-триазины — трибутил- и дибутил-станнил-диаллилизацианураты [147], *трис*(трибутилстаннил)меламин, -аммелин, -аммелид [17] — также превращаются под воздействием галогенангидридов в соответствующие ацилированные гетероциклы.

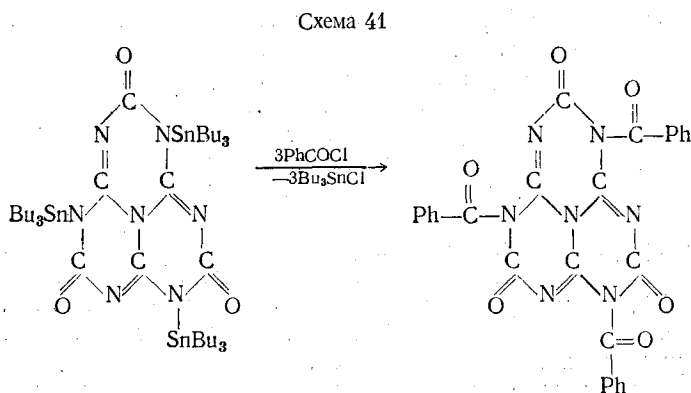
Схема 39a может быть применена для получения различных ацилпроизводных *симм*-триазинов. Для нее характерны высокие выходы продуктов. Высокая чистота целевых соединений достигается заменой оловоорганических *симм*-триазинов их кремнийсодержащими аналогами.

В литературе имеются сведения по синтезу различных *трис*- и

бис(ацил)изоциануратов с применением в качестве исходных соединений соответствующих кремнийорганических *симм*-триазинов [10, 17, 33] (схемы 39б, 40):



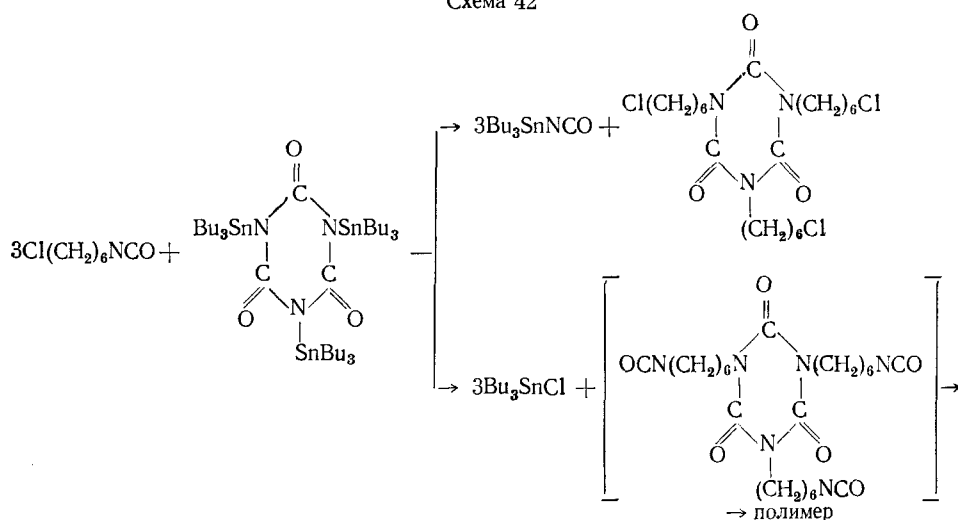
трис(Трибутилстаннил)циамеллурат также взаимодействует с хлористым бензоилом, давая соответствующее *трис*(бензоил)производное [17] с выходом до 75% по схеме 41:



С галогеналкилами и галогенарилами элементоорганические *симм*-триазины при нормальных условиях или нагревании непосредственно не реагируют [148], однако в некоторых случаях в среде полярных апротонных растворителей типа диметилформамида взаимодействие происходит. Так, при реакции *трис*(триметилсилил)цианурата с хлоргексаметиленизоцианатом получен *трис*-(6-изоцианатогексаметилен)изоцианурат (ДМФА, 120—170°С, 3—4 ч, выход 96,5%) [149]. Интересно отметить, что нагревание смеси тех же исходных соединений без растворителя, равно как и нагревание смеси *трис*(триметилсилил)цианурата с цианурхлоридом, приводит к образованию исключительно триметилсилилизотиоцианата [17]. Аналогичное расщепление триазинового кольца наблюдается при нагревании *трис*(трибутилстаннил)изоцианурата с бензолсульфохлоридом (120—160°С). При соотношении исходных веществ 1:1 с высоким выходом образуется трибутилстаннилизотиоцианат. Изменение соотношения на 1:2 или 1:3 приводит к преимущественному выделению фенилсульфонизотиоцианата. Процесс сопровождается значительным смолообразованием [25]. Попытка проведения реакции *трис*(триметилсилил)цианурата с $\text{ClC}(\text{O})\text{NCO}$ (соотношение реагентов 1:3, эфир, 20°С) привела к образованию полимерного N-замещенного триизоцианата, который деполимеризовался при 150°С, давая 95—97% $(\text{OCN})_2\text{CO}$ [150].

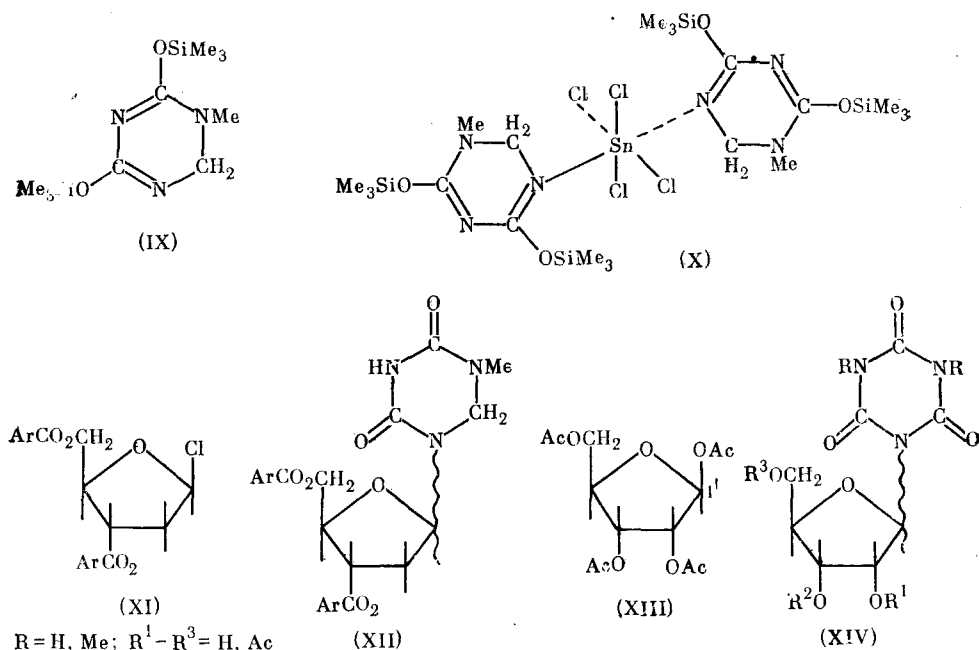
трис(Трибутилстаннил)изоцианурат также взаимодействует с $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ в диметилформамиде при нагревании до 180—210°С в течение 5 ч по схеме 42 [151]:

Схема 42



Способность кремнийорганических *симм*-триазинов сравнительно легко и количественно реагировать с активными галогенсодержащими соединениями в последнее время широко используется для синтеза нуклеозидов. Взаимодействие ускоряется в присутствии каталитических количеств SnCl_4 [140, 152—158], хотя может быть осуществлено и без него [38, 39]. Роль катализатора недавно выяснена авторами работ [140, 153], причем оказалось, что он образует промежуточное соединение (X), которое удалось выделить и охарактеризовать спектрами ЯМР ^{13}C . Таким образом, упрощенная схема получения нуклеозидов (например (XII)) заключается в предварительном синтезе кремнийорганического *симм*-триазина (IX), промежуточном образовании комплекса (X), реакции последнего с галогенсахаридом (XI) (О-ацилсахаридом), а затем гидролизе образующегося соединения [140].

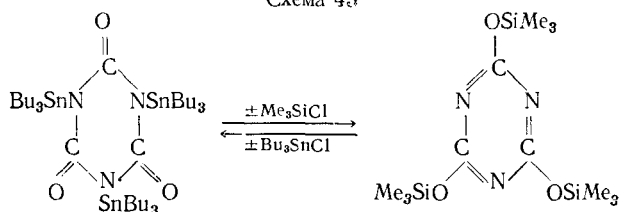
Полученные в результате описанных или подобных химических операций N-гликозиды могут быть в дальнейшем прометилованы или деацетилованы при наличии соответственно N—H-групп в триазиновом кольце или Ac—O-групп в углеводе (например (XIII), (XIV)).



Вместо галогенсахаридов часто используют их ацилпроизводные [152, 159—166], например, тетра-О-ацетил-β-D-рибофуранозид (VIII) [166]. При этом кремнийорганические фрагменты *симм*-триазинов разрывают (I') связи C—O, O-гликозидов и связываются с AcO-группами, образуя соединения типа Me₃SiOAc и целевые замещенные нуклеозиды (XIV) (N-гликозиды). Применение катализаторов типа SnCl₄ обязательно. В работе [161] предложены новые катализаторы рассматриваемых процессов — Me₃SiOSO₂CF₃, Me₃SiOSO₂C₄F₉, Me₃SiClO₄. Во многих случаях все операции, описанные выше, проводятся в одну стадию нагреванием смеси всех исходных реагентов в растворителях, однако и здесь в основе лежит метод Гильберта — Джонсона [161, 162]. Следует отметить, что в исследованиях [163—166] применялся *трис*(триметилсилил)цианурат, полученный по методике [8, 10].

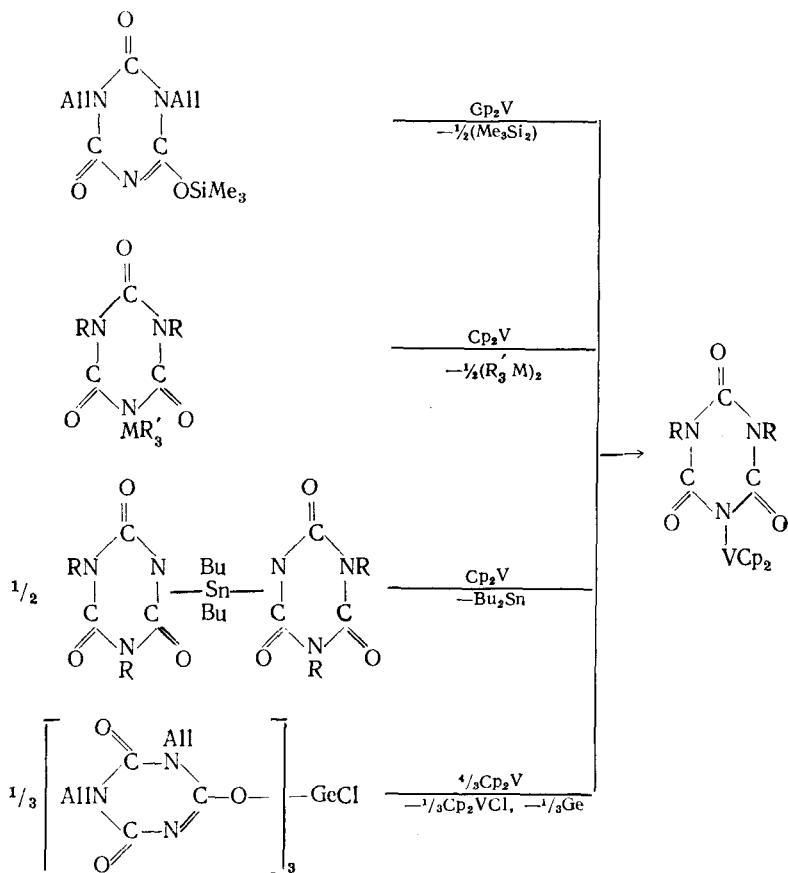
Как упоминалось выше, *трис*(трибутилстаннил)изоцианурат вступает в обратимую реакцию переметаллирования с триметилхлорсиланом, образуя трибутилстаннилхлорид и триметилсилильное производное циануровой кислоты, существующее в окси-форме по схеме 43 [75]:

Схема 43



Подобные схеме 43 процессы подробно рассмотрены во II главе настоящего обзора (схемы 17—21).

Схема 44

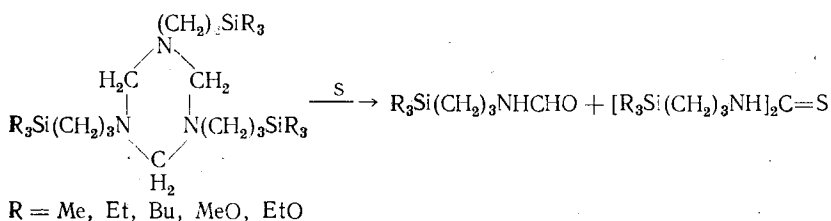


M = Ge, R' = Et; M = Sn, R' = Bu; R = AlI, (CH₂)₂Cl ≡ N

Широкоизвестная для элементоорганических соединений со связью элемент — азот реакция внедрения применительно к *симм*-триазинам крайне мало разработана. Единственным примером является синтез *трис* (β -трибутилстаннилоксиэтил)изоцианурата с использованием соответствующего оловоорганического *симм*-триазина и окиси этилена (диметилформамид, нагревание) по схеме 45 [5]:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Bu}_3\text{SnN} \quad \text{C} \quad \text{NSnBu}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\ \quad \text{SnBu}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Bu}_3\text{SnO}(\text{CH}_2)_2\text{N} \quad \text{C} \quad \text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OSnBu}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\ \quad (\text{CH}_2)_6\text{OSnBu}_3 \end{array}$$

Схемм 46



V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ.

Начало прикладным работам в области химии соединений указанного класса было положено синтезом и успешными исследованиями воз-

возможностей применения карбофункциональных кремнийорганических *симм*-триазинов и силоксановых полимеров на их основе. Они были использованы в качестве средств для улучшения физических, механических или придания специфических свойств волокнистым материалам, (шерсти, вискозе, хлопчато-бумажным тканям, нейлону, стекловолокну и т. д.), а также изготовления тепло-, водо-, химически стойких пленок и покрытий для металлов, дерева, различных полимеров [54, 55, 58—66, 84—87, 123—131, 171—182]. Так, соответствующая обработка тканей триазин-полисилоксанами придает им водоотталкивающие свойства [60—65, 123—127, 182], устойчивость к многочисленным стиркам [63—65], износостойкость [180, 181]. Рассматриваемые кремнийорганические продукты обладают и повышенными адгезионными свойствами, поэтому они часто включаются в состав клеевых композиций [84—87, 171—179]. Наиболее эффективными промоторами адгезии являются изоцианураты типа $[(\text{RO})_3-\text{R}_n-\text{SiR}''\text{NCO}]_3$, $\text{R}, \text{R}' = \text{Alk}$, $\text{R}'' = \text{CH}_3$, а также 1,3,5-трис-(триметоксисилилпропил)изоцианурат. Эти и другие аналогичные соединения применяются как вулканизирующие добавки к резиновым смесям, а также как связывающие и сшивающие агенты в синтезе различных полимеров [78, 94, 95, 132, 133, 173—181]. В патентной литературе имеются сведения о синтезе фторсилоксантриазиновых каучуков и эластомеров [79—82]. Следует отметить, что описанные вещества и их производные обладают повышенной термостабильностью [59, 128—133] и практически не изменяются при хранении [174].

Оловоорганические *симм*-триазины использованы в качестве катализаторов и модифицирующих добавок в синтезе некоторых полимеров. Например, трис(триэтилстаннил)изоцианурат применен при получении полиоксиметилена и полиэфиров с улучшенными оттенками и прозрачностью [21, 22]. Включение в состав композиций на основе поливинилхлорида трис(трибутилстаннил)изоцианурата, -меламмина или циамеллурата придает полимеру повышенную стабильность и прозрачность [27, 183]. Стабилизирующее действие оловоорганических *симм*-триазинов усиливается их способностью связывать выделяющийся при нагревании поливинилхлорида HCl , который ускоряет процесс термораспада этого полимера. Однако участие применяющихся добавок в связывании HCl не является определяющим, поскольку более реакционноспособные по отношению к HCl кремнийорганические цианураты как термостабилизаторы гораздо менее эффективны, чем оловозамещенные [27]. Отмечено также, что применение последних в сочетании с известными уже компонентами (стеараты кальция, цинка) дает синергический эффект.

Внедрение трис(трибутилстаннил)- или трис(триоктилстаннил)изоциануратов в структуру полимеров на основе ϵ -капролактама придает образующемуся полиамидному волокну бактерицидные свойства при сохранении его прочности и бесцветности [184].

Оловосодержащие *симм*-триазины оказались весьма эффективными катализаторами реакций изоцианатов со спиртами, применяемых в промышленности для получения полиуретанов, в том числе их пленкообразующих кремнийорганических аналогов [6, 47, 185—193]. Найдено, что трибутилстаннильные производные рассматриваемых гетероциклов так же, как и бис(трибутилстаннил)оксид или метокситрибутилстаннан, относятся к соединениям среднего каталитического действия и могут применяться при получении полиуретановых клеев и покрытий, для которых важным показателем является жизнеспособность полимерных композиций [193]. В отличие от них дибутилстаннильные *симм*-триазины, обладая повышенной каталитической активностью, могут быть рекомендованы в одностадийном способе получения полиуретановых пен, в котором процесс должен развиваться энергично с момента смешения компонентов [6, 47].

Оловоорганические *симм*-триазины являются активными и весьма перспективными бактерицидами и пестицидами с разнообразными сферами применения. Так, они проявляют инсектицидные, акарицидные, фунгицидные, альгицидные свойства и используются для борьбы с бактерия-

ми, вредными насекомыми, клещами, грибами, паразитирующими на сельскохозяйственных растениях или древесине, а также как средства против обрастания рыбацких сетей, подводных частей кораблей и т. д. [19, 23, 71, 72, 88—92, 138, 139, 145, 194]. Следует отметить, что по данным [89] тиопроизводные оловосодержащих *симм*-триазинов малотоксичны по отношению к теплокровным животным и поэтому могут быть использованы в приготовлении фумигантов, детергентов, дезодорантов, покрытий для нейлона, бумаги, пластиков, древесины и др.

В патентах [40, 195] описаны гербицидные и фунгицидные композиции на основе кремнийорганических *симм*-триазинов.

Элементоорганические *симм*-триазины часто применяются в качестве активных промежуточных соединений для получения их разнообразных аналогов и производных, в том числе бактерицидов, фармацевтических, лекарственных препаратов, добавок к полимерам [16, 34, 52, 196, 197], отбеливателей тканей [69], триазиндионов [112], *бис*-(триметилсилил)-карбодимида [49], труднодоступных ацилированных и германийсодержащих аналогов [9, 17, 25, 28, 74, 148] «сэндвич»-соединений ванадия [167—170].

Сравнительно недавно синтезированный *трис*-(триметилсилил)цианурат к настоящему времени уже использован для получения триметилизотиоцианатосилана [12—14], карбонилдизотиоцианата — $(\text{OCN})_2\text{CO}$ [150], *бис*-(триметилсилил)карбодимида, *трис*-(триэтилгермил)- и *трис*-(трибутилстанил)изотиоциануратов [74], *трис*-(6-изотиоцианатогексил)изотиоцианурата — исходного продукта в синтезе полимерных материалов [149], триацелизотиоциануратов [10, 17] N-гликозидов [163—166].

Особый интерес, с точки зрения авторов обзора, представляет последняя группа соединений, к которым относятся и другие триазинсодержащие нуклеозиды [38, 39, 140, 152—162, 198, 199]. Данные вещества представляют не только самостоятельный интерес, являясь антивирусными, антибактериальными или противоопухолевыми препаратами, но могут быть использованы в синтезе новых макроэргических соединений типа нуклеотидов.

* * *

За время подготовки обзора к печати появились дополнительные публикации по синтезу [200—208], свойствам [203, 208, 209] и практическому применению [204—207, 210—222] кремний- и оловоорганических *симм*-триазинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smolin E. M., Rapoport L. In: *s-Triazines and Derivatives*, New York — London: Interscience, 1959.
2. Финкельштейн А. И., Бойцов Е. Н. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 1496.
3. Мур В. И. Там же, 1964, т. 33, с. 182.
4. Sprung M. M., Nelson L. S. J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 1750.
5. Гордеев А. С., Перешейн В. В., Скобелева С. Е., Павлова Л. А., Тютина Т. П., Карлик В. М., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2762.
6. Гордеев А. С., Носков Н. М., Тасалова М. Э., Павлова Л. А., Карлик В. М., Кузика В. И., Дергунов Ю. И. Журн. прикл. химии, 1983, т. 56, с. 2635.
7. Goubeau J., Paulin D. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 1111.
8. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордеев А. С., Гальперин В. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1573.
9. Гордеев А. С., Востоков И. А., Олейник Э. П., Самарина Л. В., Василейская Н. С., Дергунов Ю. И. Производство изотиоцианатов. Труды ГИАП, М., 1976, вып. 42, с. 63.
10. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордеев А. С., Гальперин В. А. Авт. свид. СССР, 615082 (1978), Бюл. изобр., 1978, № 26, с. 78.
11. Гордеев А. С., Востоков И. А., Труб Е. П., Егорочкин А. И., Скобелева С. Е., Косолапова И. Г., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1057.
12. Козюков В. П., Добровинская Е. К., Миронов В. Ф. Там же, 1976, т. 46, с. 1531.
13. Козюков В. П., Добровинская Е. К., Миронов В. Ф. Там же, 1977, т. 50, с. 2739.
14. Козюков В. П., Добровинская Е. К., Миронов В. Ф. Деп. ВИНТИ, 1977, с. 547.
15. Nachbaur E., Kosmus W., Krannich H. J., Sundermeyer W. Monatsh. Chem., 1978, B. 109, S. 1211.
16. Lusby W. R., Kearney P. C. J. Agric. Food Chem., 1978, v. 26, p. 635.
17. Гордеев А. С., Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гальперин В. А., Заграничный В. И. Журн. общ. химии, 1977, т. 46, с. 1763.

18. Stamm W. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 693.
19. Пат. США 3326906 (1967); РЖХим., 1968, 19Н713.
20. Davies A. G., Mitchell T. N., Symes W. R. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 1311.
21. Пат. ФРГ 1946077 (1970); С. А., 1970, v. 72, 133404.
22. Пат. Японии 40, 311 (1970); С. А., 1971, v. 74, 127377.
23. Пат. Японии 25422 (1967); РЖХим., 1969, 4Н670.
24. Заявка Нидерл. 6411318 (1965); С. А., 1965, v. 63, 13316.
25. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 612.
26. Гордецов А. С., Востоков И. А., Гальперин В. А., Дергунов Ю. И. Там же, 1976, т. 46, с. 1654.
27. Гордецов А. С., Востоков И. А., Зюзина В. И., Бендерский Л. Л., Овчинников Ю. В. В сб.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1980, с. 80.
28. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордецов А. С., Гальперин В. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1910.
29. Андрианов К. А., Копылов В. М., Ногайдели А. И., Хасиева Д. С., Астахин В. В. Изв. АН ГрузССР. Сер. хим., 1977, т. 3, с. 135.
30. Востоков И. А., Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Авт. свид. СССР 583125 (1977), Бюл. изобр., 1977, № 45, с. 90.
31. Востоков И. А., Дергунов Ю. И., Гордецов А. С. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1769.
32. Гордецов А. С., Козюков В. П., Востоков И. А., Шелудякова С. В., Дергунов Ю. И., Миронов В. Ф. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 848.
33. Гордецов А. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГПИ им. А. А. Жданова, 1977.
34. Пат. Англии 1127729 (1968); С. А., 1969, v. 70, 4270.
35. Braun D., Legradic V. Angew. Makromol. Chem., 1972, B. 25, S. 193.
36. Braun D., Legradic V. Ibid., 1973, B. 34, S. 35.
37. Braun D., Legradic V. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1974, v. 13, p. 412.
38. Piskala A., Fiedler P., Sorm F. Nucleic Acids Res., Spec. Publ., 1975, 1 (III Symp. Chem. Nucleic Acids Components, 1975), S 17-S20; С. А., 1976, v. 85, 33348.
39. Piskala A., Sorm F. Nucl. Acid Chem., 1978, v. 1, p. 435.
40. Пат. ФРГ 2208329 (1972); С. А., 1972, v. 77, 152236.
41. La Brecque E. C., Fye R. L., DeMilo A. B., Borkovec A. B. J. Econ. Entomol., 1968, v. 61, p. 1621.
42. Заявка Японии 81295 (1978); С. А., 1979, v. 90, 15831.
43. Востоков И. А., Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Гальперин В. А. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 817.
44. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Там же, 1976, т. 46, с. 1768.
45. Востоков И. И., Дергунов Ю. И., Заграничный В. И. Авт. свид. СССР 441269 (1972), Бюл. изобр., 1974, № 32, с. 61.
46. Гордецов А. С., Рукевич О. С., Латяева В. Н., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2641.
47. Гордецов А. С., Носков Н. М., Тасалова М. Э., Воротынцева В. Д., Гуревич Н. Ю., Латяева В. Н., Дергунов Ю. И. Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 2370.
48. Козюков В. П., Миронов В. Ф. I Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тез. докл. Иркутск, 1977, с. 126.
49. Atopoo-Neizer E. H., Gotesworthy R. C., Shaw R. A., Smith B. C. J. Chem. Soc., 1965, p. 5452.
50. Козюков В. П., Шелудякова С. В., Миронов В. Ф. Кремнийсодержащие карбодинмиды и цианамиды. М.: НИИТЭХИМ, 1976.
51. Дергунов Ю. И., Кузьмина Е. А., Воротынцева В. Д., Герега В. Ф., Финкельштейн А. И. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 372.
52. Пат. ФРГ 2209470 (1972); С. А., 1972, v. 77, 164744.
53. Murphy C. J., Post H. W. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1486.
54. Пат. США 2949434 (1960); С. А., 1961, v. 55, 591.
55. Пат. США 2963338 (1960); С. А., 1961, v. 55, 7855.
56. Campbell J. R., Hatton R. E. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2786.
57. Goan J. C., Smith S. H., Miller R. R. Ibid., 1962, v. 27, p. 2657.
58. Пат. Франции 1352334 (1964); С. А., 1964, v. 60, 13271.
59. Beitelheim F. A., D'Amelia R. J. Polym. Sci., C, 1966, p. 409.
60. Заявки Нидерланд. 6500420 (1965); С. А., 1966, v. 64, 867.
61. Пат. Англии 1051938 (1966); С. А., 1967, v. 66, 47421.
62. Пат. Англии 1088662 (1967); РЖХим., 1969, 18С1038.
63. Пат. Англии 1025428 (1966); РЖХим., 1967, 14С894.
64. Пат. Японии 21156 (1966); РЖХим., 1967, 14М894.
65. Пат. Франции 1407956 (1965); Bull. Offic. Prop. Ind., 1965, v. 6, № 32, 10109.
66. Андрианов К. А., Хазиева Д. С., Чашникова Н. П. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2255.
67. Roesky H. W., Weizer H. Inorg. Nucl. Chem.—Herbert H. Hyman Mem. v. 1976, p. 45; С. А., 1976, v. 85, 192830.
68. Leimeister H., Dehnicke K. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 415, S. 115.
69. Клаус И. В., Бельцов В. М., Стоцкий А. А., Вайнбург В. М., Сквородина Г. В. Авт. Свид. СССР 610890 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 22, с. 92.
70. Гордецов А. С., Рукевич О. С., Дергунов Ю. И. В сб.: Химия элементоорганических соединений, Горький, 1980, с. 58.

71. Пат. ФРГ 2528623 (1977); С. А., 1977, п. 86, 155796.
72. Пат. ФРГ 2612313 (1977); С. А., 1978, в. 88, 37969.
73. *Sunthankar S. V., Mahadik S. T.* Chem. Commun., 1975, p. 281.
74. Гордецов А. С., Востоков И. А., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 372.
75. Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Бауков Ю. И. Там же, 1978, т. 48, с. 473.
76. Гордецов А. С., Латяева В. Н., Скобелева С. Е., Перешейн В. В., Рукевич О. С., Дергунов Ю. И. Там же, 1982, т. 52, с. 2072.
77. *Ahne H., Wiedenmann R., Kleeberg W.* Synthesis, 1975, S. 182.
78. Пат. ФРГ 2308591 (1974); С. А., 1975, в. 82, 73803.
79. *Kim Y. K., Pierce O. R. J.* Org. Chem., 1969, v. 34, p. 602.
80. Пат. ФРГ 1928050 ((1969); С. А., 1970, в. 72, 67083.
81. Пат. США 3847916 (1974); РЖХим., 1975, 17Н258.
82. Пат. США 3884875 (1975); РЖХим., 1976, 11Н195.
83. Козюков В. П., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1470.
84. Пат. Франции 1579903 (1969); С. А., 1970, в. 72, 132943.
85. Пат. Японии 23354 (1970); С. А., 1970, в. 72, 132943.
86. Пат. Англии 1202498 (1970); С. А., 1970, в. 72, 132943.
87. Пат. США 3517001 (1970); РЖХим., 1971, 8Н145.
88. Пат. Швейцарии 496733 (1970); РЖХим., 1971, 12Н557.
89. Пат. Бельгии 666691 (1966); С. А., 1966, в. 65, 17004.
90. Пат. США 3412090 (1968); С. А., 1966, в. 65, 17004.
91. Пат. Англии 1122595 (1968); С. А., 1966, в. 65, 17004.
92. Пат. США 3764678 (1973); РЖХим., 1974, 17Н659.
93. Заявка Японии 25582 (1978); С. А., 1978, в. 89, 111353.
94. Пат. ФРГ 2035778 (1972); С. А., 1972, в. 76, 142129.
95. Пат. США 3947436 (1976); С. А., 1976, в. 85, 95565.
96. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Бойцов Е. Н. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1653.
97. Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Гаврилова Н. К. В сб.: Химия элементоорганических соединений, Горький, 1980, с. 59.
98. *Matsuda I., Itoh K., Ishii Y. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 1678.
99. *Suzuki H., Itoh K., Matsuda I., Ishii Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 3131.
100. *Harrison P. G. J.* Organometal. Chem., 1974, v. 79, p. 17.
101. *Matsuda I., Yamamoto S., Ishii Y. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1523.
102. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Гальперин В. А. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2234.
103. *Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3484.
104. *Ulrich H., Tucker B., Stuber F. A., Sayigh A. A. R. J.* Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2250.
105. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Герега В. Ф. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1523.
106. Козюков В. П., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тез. докл. Иркутск, 1977, с. 132.
107. Горбатенко В. И., Герцюк М. Н., Самарай Л. И. Журн. орг. химии, 1977, т. 13, с. 899.
108. Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А., Герега В. Ф. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2166.
109. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Герцюк М. Н., Самарай Л. И. Журн. орг. химии, 1976, т. 12, с. 231.
110. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Герцюк М. Н., Самарай Л. И. Там же, 1976, т. 12, с. 2103.
111. Шермолевич Ю. Г., Горбатенко В. И. Там же, 1976, т. 12, с. 1129.
112. Пат. ФРГ 2724673 (1978); С. А., 1979, в. 90, 104024.
113. *Schirawski G., Wannagat U.* Monatsh. Chem., 1969, B. 100, S. 1901.
114. Швехгеймер Г. А., Крючкова А. П. Тр. Московского ин-та нефтехим. газов. пром., 1967, вып. 72, с. 87.
115. Воронков М. Г., Власова Н. Н., Пестунович А. Е., Пестунович В. А., Кайко В. В. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1657.
116. Власова Н. Н., Пестунович А. Е., Пестунович В. А., Кейко В. В., Погодаева Т. К., Воронков М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 666.
117. Власова Н. Н., Пестунович А. Е., Воронков М. Г. Там же, 1979, с. 2105.
118. Воронков М. Г., Власова Н. Н., Пестунович А. Е. Авт. свид. СССР, 643507 (1979). Бюл. изобр., 1979, № 9, с. 88.
119. Миронов В. Ф., Козюков В. П. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2382.
120. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 11, с. 115.
121. Сметанкина Н. П., Ласковенко Н. Н. Там же, 1973, вып. 12, с. 17.
122. *Schott G., Kelling H., Ahrens R. Z.* Chem., 1975, B. 15, S. 27.
123. Пат. США 3494951 (1970); С. А., 1970, в. 72, 90616.
124. Пат. США 3598852 (1971); С. А., 1971, в. 75, 152499.
125. Пат. США 3607901 (1971); С. А., 1972, в. 76, 15180.
126. Пат. США 3821218 (1974); С. А., 1975, в. 82, 4952.
127. Пат. Канады 943, 544 (1974); С. А., 1974, в. 81, 78083.
128. Заявка Японии 142584 (1975); С. А., 1976, в. 85, 108765.

129. Заявка Нидерл. 05388 (1974); С. А., 1976, v. 85, 21605.
130. Пат. ФРГ 2419125 (1975); С. А., 1976, v. 84, 74425.
131. Пат. Японии 34823 (1970); С. А., 1971, v. 74, 76515.
132. *Виноградова С. В., Папурия М. М., Панкратов В. А., Коршак В. В., Макарова Л. И., Андрианов К. А.* Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 80.
133. *Панкратов В. А., Аскадский А. А., Папурия М. М., Кочергин Ю. С., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* Там же, 1977, т. 19А, с. 142.
134. *Саундерс Дж., Фриш К. К.* В кн.: Химия полиуретанов. М., Химия, 1968.
135. *Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энгелис С. Г.* Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1672.
136. *Дергунов Ю. И., Павлычева А. В., Мушкин Ю. И.* Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 817.
137. *Павлычева А. В., Дергунов Ю. И., Мушкин Ю. И.* Там же, 1975, т. 45, с. 1396.
138. *Heertjes P. M., DeJong J. J.* Oil Colour Chem. Ass., 1971, v. 54, p. 642.
139. Пат. ФРГ 2054483 (1972); С. А., 1972, v. 77, 63685.
140. *Wierenga W., Skulnick H. I.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 3631.
141. *Гордецов А. С., Латяева В. Н., Линева А. Н.* В сб. Химия элементоорганических соединений. Горький, 1981, с. 31.
142. *Fieselmann B. F., Hendrickson D. N., Stucky G. D.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 17, p. 1841.
143. *Corbin D. R., Francesconi L. C., Hendrickson D. N., Stucky G. D.* Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 3069.
144. *Corbin D. R., Francesconi L. C., Hendrickson D. N., Stucky G. D.* Chem. Commun., 1979, p. 248.
145. *Stapfer C. H. J.* Point Technol., 1969, v. 41, p. 309.
146. *Журавлев Е. З., Востоков И. А., Гордецов А. С.* Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2756.
147. *Гордецов А. С., Латяева В. Н., Мишина Е. А., Перешейн В. В., Воротынцева В. Д.* В сб.: Химия элементоорганических соединений, 1982, с. 45.
148. *Freireich S., Gertner D., Zilkha A. J.* Organometal. Chem., 1972, v. 35, p. 303.
149. *Водопьянов В. Г., Голов В. Г., Рысихин А. И., Дергунов Ю. И., Иванов М. Г., Гордецов А. С., Востоков И. А.* Авт. свид. СССР 819099 (1981), Бюл. изобр., 1981, № 13, с. 96.
150. *Горбатенко В. И., Лурье Л. Ф.* Журн. орг. химии, 1980, т. 16, с. 464.
151. *Гордецов А. С., Носков Н. М., Водопьянов В. Г., Дергунов Ю. И.* Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1511.
152. Пат. ФРГ 2032424 (1972); С. А., 1972, v. 76, 113492.
153. *Wierenga W., Skulnick H. I.* Carbohydr. Res., 1981, v. 90, p. 41.
154. Пат. ФРГ 2735378 (1978); С. А., 1978, n. 89, 24728.
155. *Piskala A., Synackova M., Tomonkova H., Fiedler P., Zizkovsky V.* Nucleic Acids Res., Spec. Publ. (IV Symp. Chem. Nucleic Acids Components), 1978, p. 109.
156. *Skulnick H. I., Wierenga W. J.* Carbohydr. Nucleosides, Nucleotides, 1979, v. 6, p. 263.
157. Пат. США 4239753 (1980); С. А., 1980, v. 95, 25542.
158. *Piskala A., Hanna N. B., Budesinsky M., Cinak A., Vesely J.* Nucleic Acids Symp. Ser., 1981, v. 9, p. 83.
159. *Niedballa U., Vorbrueggen H. J.* Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3672.
160. *Beister J. A., Abdasi M. M., Kelley J. A., Driscoll J. S. J.* Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides, 1977, v. 4, p. 281.
161. *Vorbrueggen H., Krolkiewicz K., Bennua B.* Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 1234.
162. *Vorbrueggen H., Bennua B.* Ibid., 1981, B. 114, S. 1279.
163. *Jochims J. C., Von Voithenberg H., Wegner G.* Ibid., 1978, B. 111, S. 1693.
164. *Depmeier W., Von Voithenberg H., Jochims J. C., Klaska K. H.* Ibid., 1978, B. 111, S. 2010.
165. *Jochims J. C., Von Voithenberg H., Wegner G.* Ibid., 1978, B. 111, S. 2745.
166. *Wegner G., Jochims J. C.* Ibid., 1979, B. 112, S. 1941.
167. *Разуваев Г. А., Гордецов А. С., Латяева В. Н., Перешейн В. В., Морозов О. С., Дергунов Ю. И.* Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1334.
168. *Гордецов А. С., Латяева В. Н., Перешейн В. В., Скобелева С. Е., Карлик В. М., Чулкова Т. И.* В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1983, с. 59.
169. *Гордецов А. С., Латяева В. Н., Перешейн В. В., Черкасов В. К.* Там же, 1982, с. 68.
170. *Латяева В. Н., Гордецов А. С., Перешейн В. В.* Тез. докл. II Всесоюз. конф. по металлорганич. химии. Горький, 1982, с. 186.
171. Пат. ФРГ 1795251 (1980); С. А., 1976, v. 84, 74425.
172. Пат. США 3896123 (1975); РЖХим., 1976, 9Т456.
173. Пат. ФРГ 3022978 (1981); С. А., 1981, v. 94, 158160.
174. Пат. ФРГ 2216689 (1972); С. А., 1973, v. 78, 73385.
175. Пат. ФРГ 2229216 (1972); С. А., 1973, v. 78, 85376.
176. Пат. ФРГ 2454408 (1975); С. А., 1975, v. 83, 117337.
177. Пат. США 3960802 (1976); С. А., 1976, v. 85, 109819.
178. Пат. ФРГ 2621796 (1976); С. А., 1977, v. 86, 56579.
179. Заявка Японии 90350 (1979); С. А., 1980, v. 92, 24025.
180. Пат. США 4257932 (1981); С. А., 1981, v. 95, 8998.
181. Пат. Англии 1068020 (1967); С. А., 1967, v. 67, 22725.
182. Пат. Бельгии 613417 (1962); С. А., 1963, v. 58, 4685.
183. *Овчинников В. В., Бендерский Л. Л., Эюзина В. И., Дергунов Ю. И., Гордецов А. С., Востоков И. А.* Авт. свид. СССР 535326 (1976), Бюл. изобр., 1976, № 42, с. 65.
184. Пат. Японии 02501 (1969); С. А., 1969, v. 71, 103040.

185. Бакало Л. А., Сиротинская А. Л., Дергунов Ю. И., Герега В. Ф., В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, Киев, 1975, № 16, с. 6.
186. Кузнецова В. П., Запунная К. В., Омельченко С. И., Бакало Л. А., Соболева А. П. Там же, 1976, № 18, с. 3.
187. Запунная К. В., Кузнецова В. П. Тез. Всесоюзн. н.-тех. совещ. по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них, Владимир, 1976.
188. Липатов Т. Э., Бакало Л. А., Сиротинская А. Л., Благодравова А. А., Пронина И. А. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров, Киев, 1976, № 18, с. 31.
189. Запунная К. В., Кузнецова В. П., Трушина Е. А. Там же, 1976, № 19, с. 38.
190. Запунная К. В., Кузнецова В. П., Трушина Е. А. Там же, 1978, № 22, с. 42.
191. Носков Н. М., Дергунов Ю. И., Рысихин А. И. Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 419.
192. Носков Н. М., Гордеев А. С., Гаврилова Н. К., Рысихин А. И., Дергунов Ю. И. Там же, 1979, т. 52, с. 2083.
193. Гордеев А. С., Носков Н. М., Дергунов Ю. И., Тасалова М. Э., Зюзина В. И., Бендерский Л. Л. Там же, 1981, т. 54, с. 1562.
194. Заявка Японии 02904 (1981); С. А., 1981, v. 94, 186851.
195. Европ. пат. заявка 34877 (1981); С. А., 1982, v. 96, 8319.
196. Larsen G. L., Bakke J. E., Feil V. J. Biomed. Mass. Spectrom., 1978, v. 5, p. 382.
197. Toyoshima S., Fukushima K., Fujita H., Sakurai T., Sugimoto Y., Yagi N., Tomioka H., Fukuma M., Seto Y. et al. Gan to Kagaku Ryoho, 1980, v. 7, p. 1942; С. А., 1981, v. 94, 114438.
198. Schulnick H. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3188.
199. Kelley J. A., Abbasi M. M., Beisler J. A. Anal. Biochem., 1980, v. 103, p. 203.
200. Козюков В. П., Козюков В. П., Миронов В. Ф. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1386.
201. Козюков В. П., Козюков В. П., Миронов В. Ф. Там же, 1983, т. 53, с. 2091.
202. Козюков В. П., Музовская Е. В., Миронов В. Ф. Там же, 1983, т. 53, с. 1096.
203. Ahlbrecht H., Dueber E. O. Synthesis, 1982, № 4, S. 273.
204. Пат. США 4374986 (1983); С. А., 1983, v. 98, 198432.
205. Reiser R. W., Belasco I. J., Rhodes R. C. Biomed. Mass Spectrom., 1983, v. 10, p. 581.
206. Европ. пат. заявка 77301 (1983); С. А., 1983, v. 99, 105522.
207. Европ. пат. заявка 49682 (1982); С. А., 1982, v. 97, 127820.
208. Гольдин Г. С., Левитес Э. И., Львов А. И., Синько Н. Л. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 563.
209. Гордеев А. С., Латыева В. Н., Перешейн В. В., Алферов В. А., Конкина Т. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 2566.
210. Заявка Японии 108159 (1982); С. А., 1983, v. 98, 5209.
211. Заявка Японии 137355 (1982); С. А., 1983, v. 98, 180414.
212. Пат. США 4395507 (1983); С. А., 1983, v. 99, 141391.
213. Заявка Японии 12964 (1984); С. А., 1984, v. 100, 211444.
214. Пат. Канады 1147084 (1983); С. А., 1983, v. 99, 106921.
215. Заявка Японии 190840 (1983); С. А., 1984, v. 100, 125757.
216. Ласковенко Н. Н., Сметанкина Н. П., Добровольская А. Н., Запунная К. В. Высоккомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 696.
217. Заявка Японии 34154 (1982); С. А., 1982, v. 97, 7943.
218. Европ. пат. заявка 92928 (1983); С. А., 1984, v. 100, 126936.
219. Заявка Японии 30336 (1982); С. А., 1982, v. 97, 32193.
220. Hansch C., Hathaway B. A., Guo Z., Selassie C. D., Dietrich S. W., Blaney J. M., Langridge R., Volz K. W., Kaufman B. T. J. Med. Chem., 1984, v. 27, p. 129.
221. Selassie C. D., Hansch C., Khwaja T. A., Dias C. B., Pentecost S. Ibid., 1984, v. 27, p. 347.
222. Пат. США 4423212 (1983); С. А., 1984, v. 100, 121554.

Дзержинский филиал ГИАП