

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.

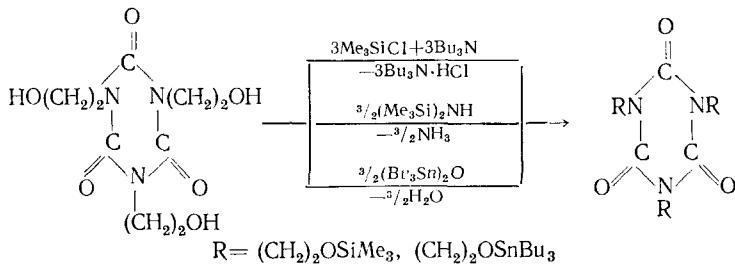
Публикации, посвященные карбофункциональным симм-триазинам подробно не рассматриваются и служат лишь для сравнения с данными по основной группе исследуемых соединений, хотя сведения о них приведены полностью. Обзор включает материалы, содержащиеся в монографиях, журнальных статьях и патентах, вышедших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

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Взаимодействие симм-триазинов с элементоорганическими соединениями

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

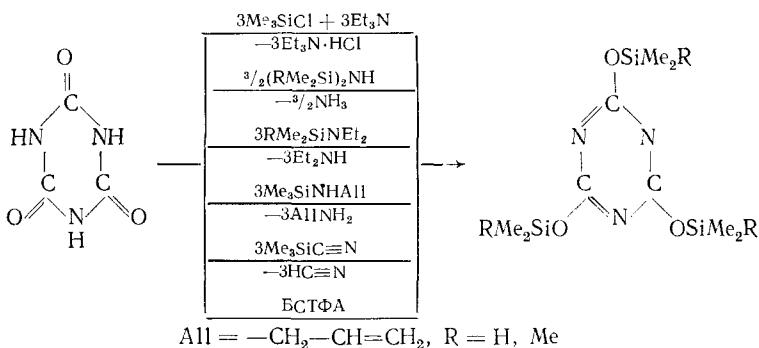
Схема 1



Оловоорганический аналог того же изоцианурата получен с количественным выходом при реакции с гексабутилдистанноксаном [5, 6], а также взаимодействии $(Bu_3Sn)_2O$ с *bis*(β -иодэтил)(β -оксиэтил)изоциануратом (выход 15%) и *tris*(трибутилстанил)изоцианурата с окисью этилена [5].

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

Схема 2

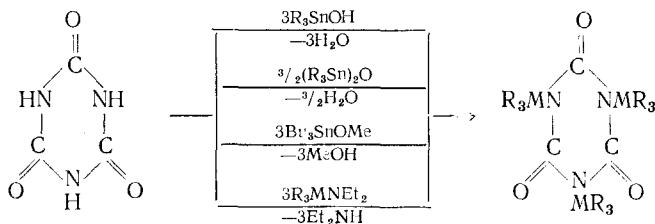


Указанный цианурат и его диметилсилильный аналог были получены также при использовании соответствующих триорганосилилсамонов (схема 2) [8—14], trimетилсилицианида [15] или N,O-бис(три-метилсилил)трифторацетамида (БСТФА) [16].

Наиболее перспективными вследствие высоких выходов и частоты целевых продуктов являются реакции изоциануровой кислоты с гексаметил- или тетраметилдисилазанами (катализатор — сульфат аммония). Следует отметить, что образующиеся кремнийорганические цианураты могут быть очищены вакуумной перегонкой, однако повышение температуры дистилляции или присутствие хлорсодержащих примесей приводят 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



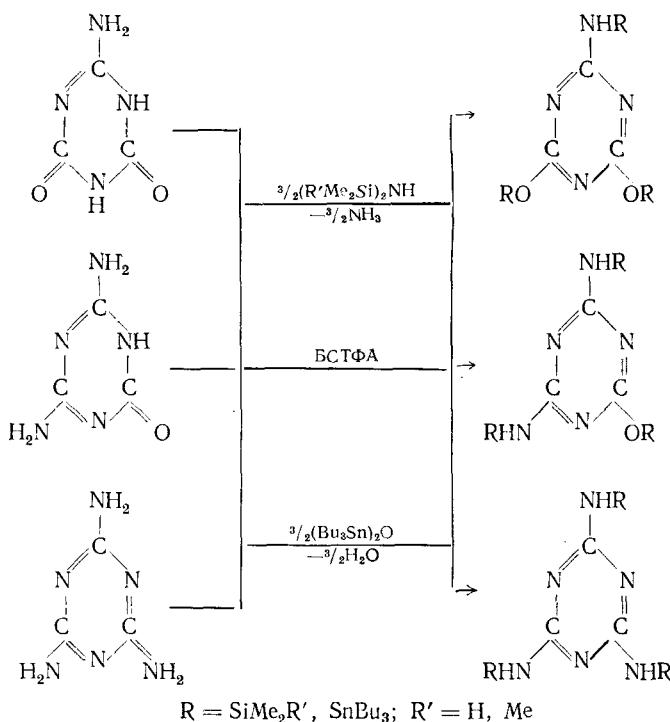
M = Sn, R = Et, Pr, Bu, Ph, Oct; M = Ge, R = Et

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°C) процесс проходит через стадию образования изоциануровой кислоты с последующей реализацией схемы [3].

Взаимодействие изоциануровой кислоты с метокси-, диэтиламиностанинами или диэтиламиногерманом приводит к соответствующим металлоганическим изоциануратам высокой степени чистоты [8, 9, 25].

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

Схема 4

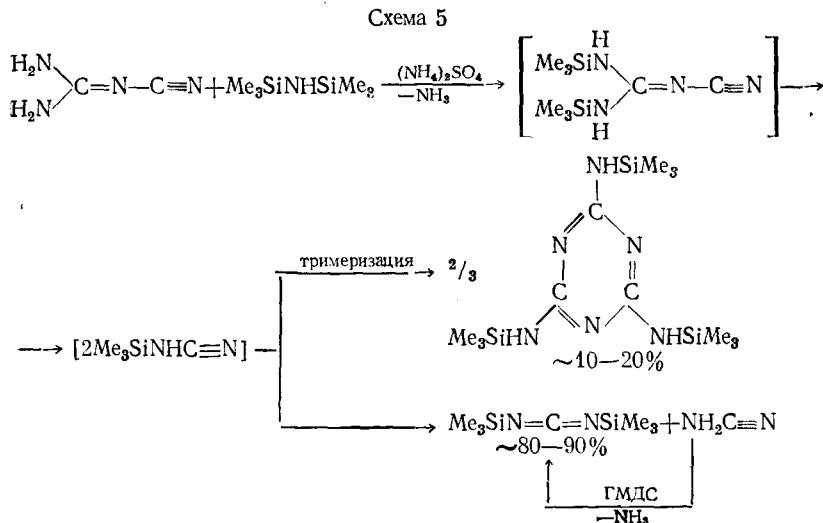


Те же гетероциклы при реакции с гексабутилдиистаноксаном с высокими выходами дают соответствующие оловоорганические соединения [9, 28], однако с гексаэтилдигермоксаном не взаимодействуют.

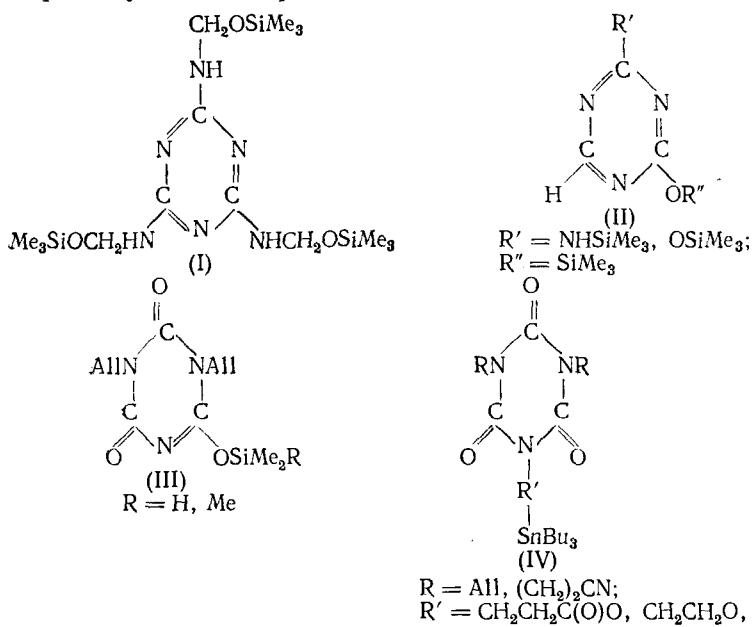
Следует отметить, что силирирование с помощью ГМДС или ТМДС (катализатор — сульфат аммония) все более затрудняется в ряду: изоциануровая кислота — аммелид — аммелин — меламин, т. е. при накоплении NH₂-групп вместо карбонильных. Так, если для силирирования первого члена ряда требуется не более 1—2 ч и применение катализатора не обязательно, то *трис*-кремнийзамещенный меламин получен с выходом 70% лишь после 60 ч нагревания реагентов в присутствии (NH₄)₂SO₄.

Авторы работы [29], повторившие данный синтез (катализатор — H₂SO₄, 140°C, 6 ч), сумели выделить лишь 2,4-бис(триметилсilyламино)-6-амино-симм-триазин с выходом 35,5%, а его *трис*-замещенный аналог не получили. Однако сомнений в существовании *трис*(триметилсilyл)меламина не имеется, так как он был в больших количествах выделен и идентифицирован в качестве побочного продукта при расширенных наработках бис(триметилсilyл)карбодииимида по способу [30—

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

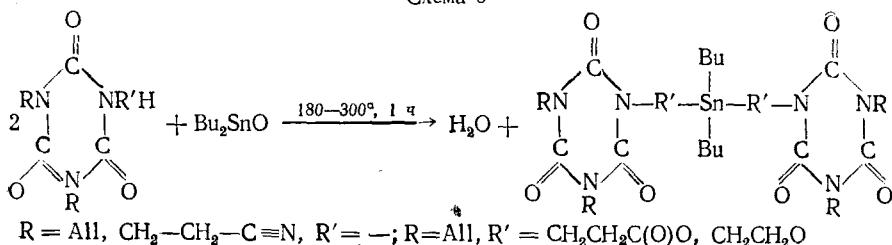


По реакциям, аналогичным схемам 1—4 могут быть получены также силилированные производные метилол- и органозамещенных меламинов (например (I)) [34—37], амино(окси)симм-триазинов (II) [38—42], кремний- и оловоорганические диаллил- или дицианэтилизоциануры (III), (IV) [5, 6, 43—45] и другие соединения,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



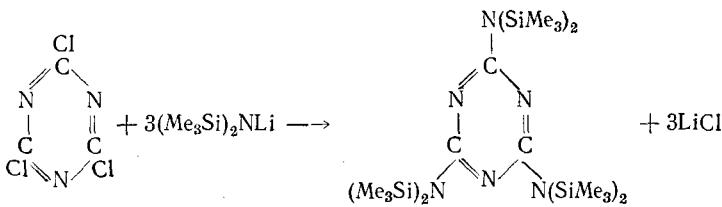
бис-Триазиновые оловоорганические производные образуются по схеме, принципиально не отличающейся от схемы 3 [5, 6, 46, 47] (схема 6):

Схема 6



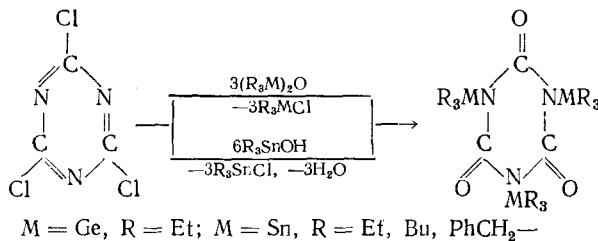
Моно-, ди- и триметилсилильные производные меламина могут быть синтезированы при использовании в качестве исходного *симм*-триазина цианурхлорида, а гексакис(триметилсилил)меламин получен с небольшим выходом при взаимодействии последнего с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ [29, 32, 48–50] (схема 7):

Схема 7



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

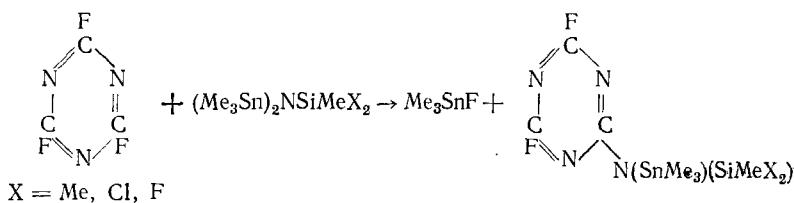
Схема 8



$M = \text{Ge}, R = \text{Et}; M = \text{Sn}, R = \text{Et}, \text{Bu}, \text{PhCH}_2$

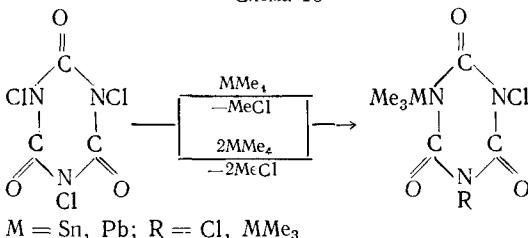
Аналогично взаимодействует цианурхлорид с гидроксидами триэтилтрибензилолова и гексабутилдистанноксаном [51]. В литературе также имеются сведения об использовании цианурхлорида в целях получения различных карбофункциональных кремнийорганических *симм*-триазинов [48, 52–57] (в том числе триметилсилилэтинильных [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



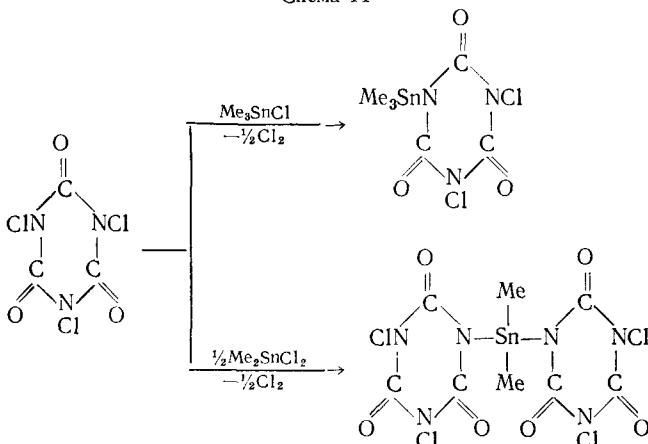
Для синтеза элементоорганических соединений данного класса применена треххлоризоциануровая кислота. В работе (68) описан способ получения моно- и дизамещенных оловоорганических изоциануратов и *бис*-изоциануратного производного диалкилолова с использованием указанного хлорсодержащего гетероцикла. Таким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

Схема 10



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

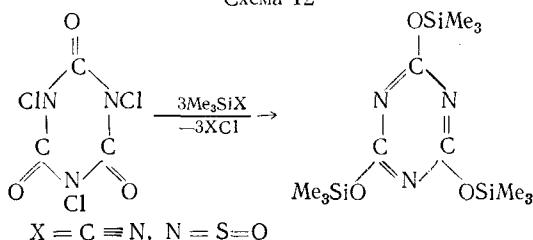
Схема 11



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

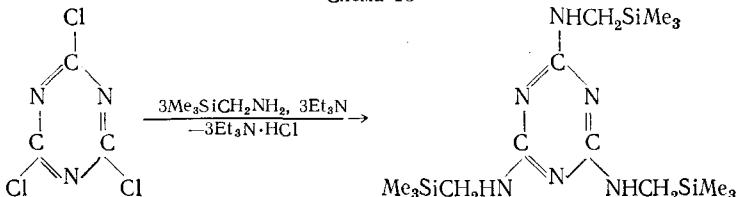
Позднее была изучена реакция трихлоризоциануровой кислоты с триметилсилицианидом и сульфилинилимидом [15], в которой происходит обмен триметилсилильных фрагментов на атомы хлора и образуется *tris*(триметилсилил)цианурат (схема 12):

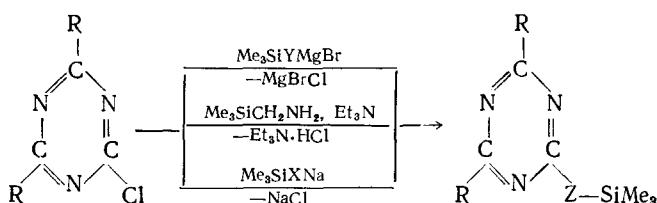
Схема 12



Пути перехода от цианурхлорида и других галогентриазинов к их элементоорганическим аналогам весьма разнообразны. Например, уже упомянутые триметилсилилэтинильные [52] или триметилсилилфенильные [53] гетероциклы получены с помощью реактива Гриньара, 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



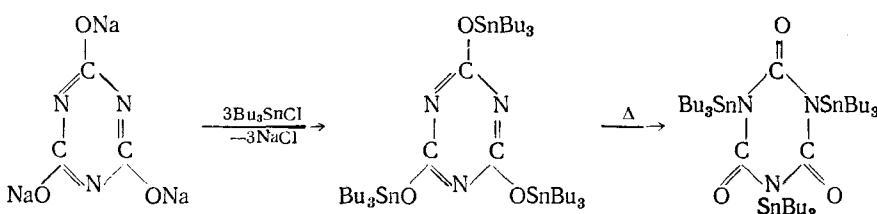


$R = Cl, Y = Z = -C \equiv C-, -C_6H_4-$; $R = Ph, X = Z = CH_2O, CH_2S; R = Ph, NH_2, Z = CH_2NH$

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

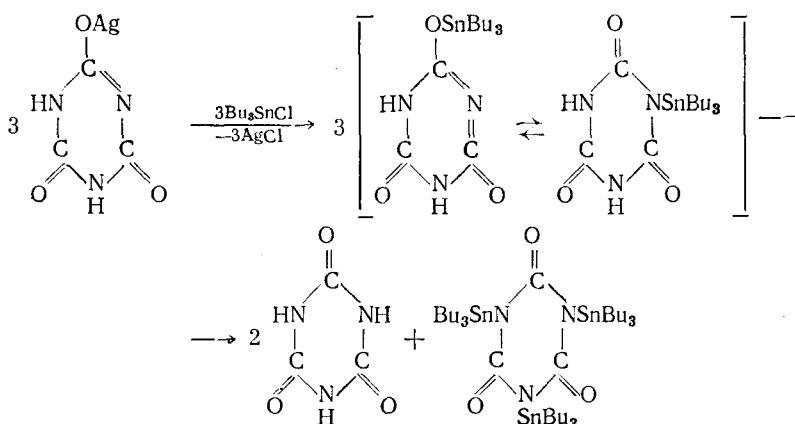
Хлорид натрия образуется и при взаимодействии натриевой соли изоциануровой кислоты с трибутилстанилхлоридом, ($50^\circ C$, 5 ч), причем выход целевого продукта — *тристрибутилстанил*изоцианурата — достигает лишь 18% [51]. Авторы предложили и подтвердили с помощью ИК-спектров схему реакции, протекающей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

Схема 14



Более подробно взаимопревращения с участием трибутилстанилхлорида 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 станинируется выделяющимся гексабутилдистанноксаном до *тристрибутилстанил*изоцианурата по схеме 3. Взаимодействие трибутилстанилхлорида с тщательно высушенной моносеребряной солью изоциануровой кислоты привело, против ожидания, также к *тристрибутилстанил*изоцианурату (выход 79%) (схема 15):

Схема 15

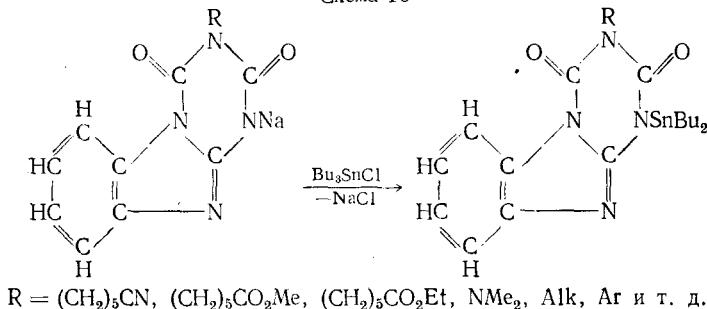


Обработка неразделенной реакционной смеси гексабутилдистанноксантеном привела к получению дополнительного количества оловоорганического изоцианурата. Подвергнута аналогичной обработке монокальце-

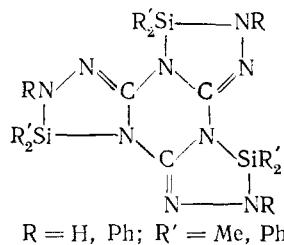
вая соль изоциануровой кислоты превращается в тот же продукт с выходом 70%.

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

Схема 16



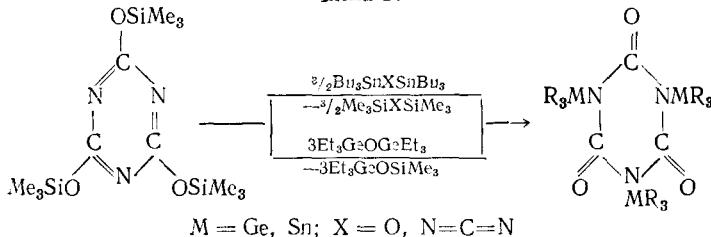
Аналогично получен ряд замещенных кремнийорганических триазолов, имеющих в своем составе триазиновые кольца [73].



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

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

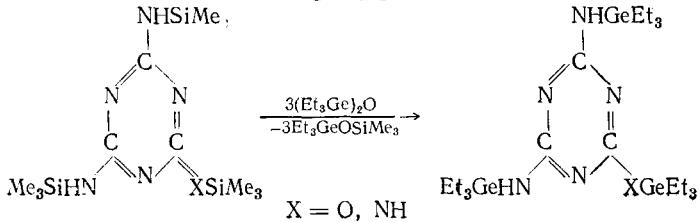
Схема 17



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

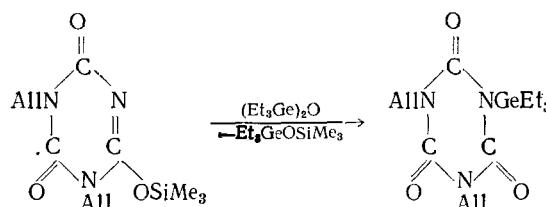
По аналогии со схемой [17] из соответствующих кремнийорганических соединений удалось впервые получить *трис*-замещенные германий-органические производные аммелина и меламина [9, 28] (схема 18):

Схема 18



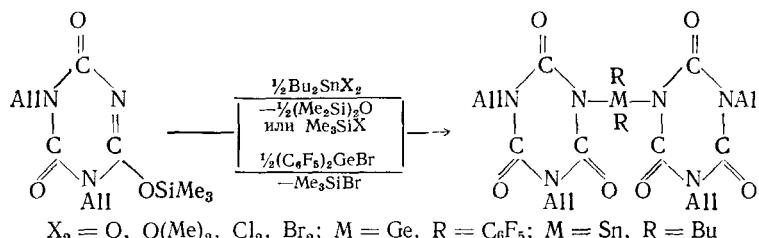
Прием переметаллирования оказался удачным и для синтеза триэтилгермилдиаллилизоцианурата, поскольку диаллилизоцианурат с гексаэтилдигермоксаном непосредственно практически не реагируют (200°C , выход $<5\%$) [43] (схема 19):

Схема 19



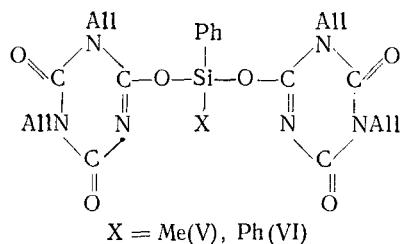
Указанным методом синтезирован ряд элементоорганических производных полидиаллилизоциануратов. Так, при взаимодействии двух молей триметилсилиддиаллилизоцианурата с дихлор-, дибром-, диметокси-дибутилсттаннанами или дибутилсттаноксаном в сравнительно мягких условиях ($100\text{--}120^{\circ}\text{C}$, 0,5 ч) получен бис(диаллилизоцианурато)дибутилсттаннан [46, 76] по схеме 20:

Схема 20

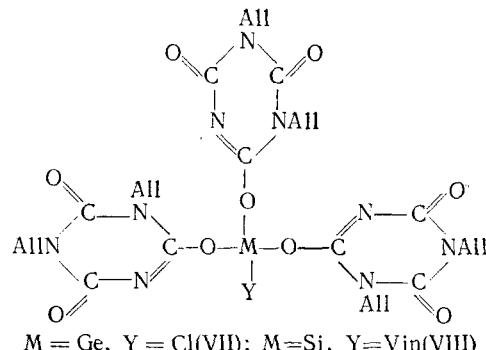


$X_2 = \text{O}, \text{O}(\text{Me})_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2; M = \text{Ge}, R = \text{C}_6\text{F}_5; M = \text{Sn}, R = \text{Bu}$

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



$X = \text{Me(V)}, \text{Ph(VI)}$



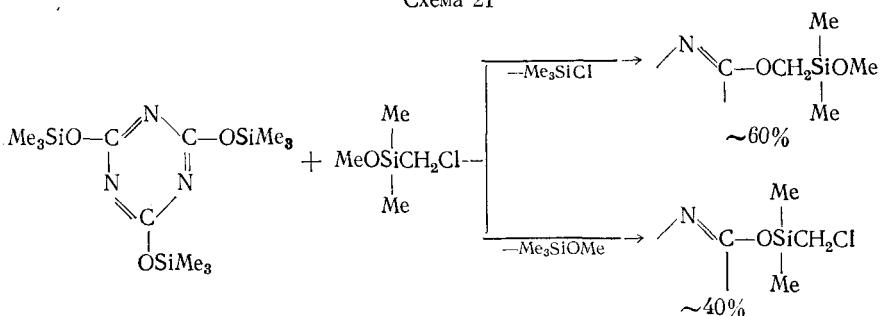
$M = \text{Ge}, Y = \text{Cl(VII)}; M = \text{Si}, Y = \text{Vin(VIII)}$

Следует подчеркнуть, что германийорганические *симм*-триазины становятся доступными именно благодаря реакциям переметаллирования, поскольку наиболее распространенные исходные реагенты — изоциануровая кислота, аммелид, аммелин, меламин 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 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$, $(\text{EtO})_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$, $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ и др. как по направлению пересилилирования с выделением алcoxитриметилсилана, так и силикоалкилирования с выделением триметилхлор-

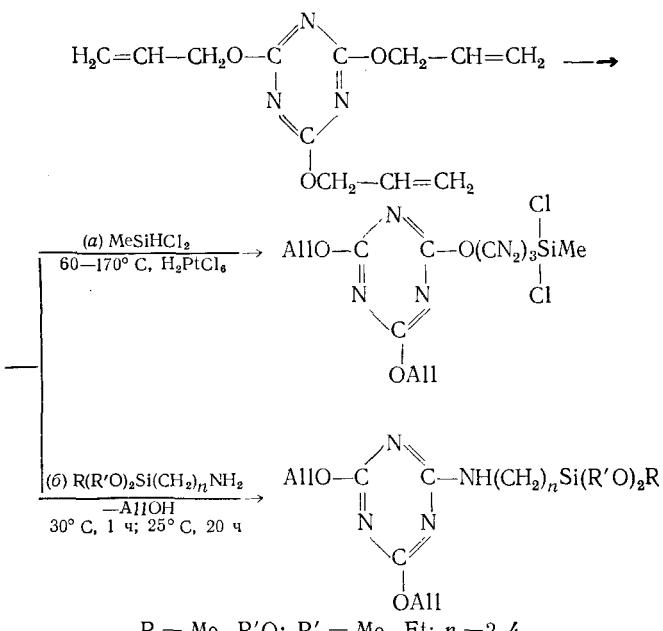
силана. В результате образуется смесь кремнийорганических циануратов, содержащих при триазиновом кольце два типа заместителей в различном сочетании [48] (схема 21):

Схема 21



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

Схема 22



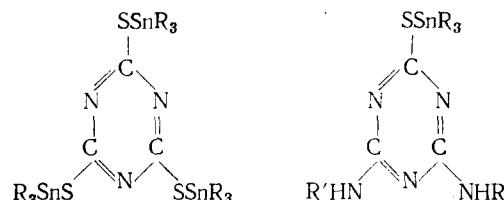
Тот же исходный *симм*-триазин при частичном аминолизе под действием силиламинов типа $\text{R}(\text{R}'\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ превращается в соответствующие монозамещенные аминосилилпроизводные (схема 22б) [77, 78].

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 триаллоксикремнийорганические гетероциклы исследуемого класса, полученные реакцией триаллилизоцианурата с алкосигидридсиланами ($100^\circ \text{C}, \text{H}_2\text{PtCl}_6$) являются изоциануратами [84—87].

Карбофункциональное оксосоединение — *трис*[$(\beta$ -триметилсилил)пропионилазил]изоцианурат был синтезирован взаимодействием *трис*(триметилсилил)цианурата с хлорангидридом β -(триметилсилил)пропионовой кислоты [17] (гл. IV, схема 39б).

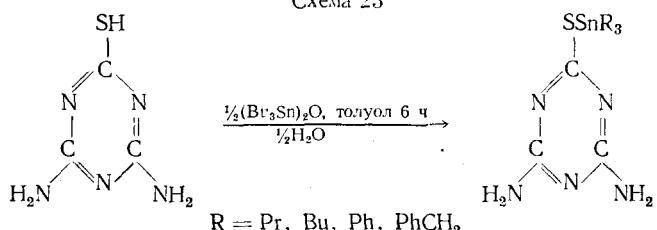
Серусодержащие производные оловоорганических *симм*-триазинов получены с высокими выходами взаимодействием соответствующих тиоизомерных с различными металлирующими агентами по схемам, аналогичным схемам 1—4 [88—92]. Примерами таких соединений являются *tris*[триалкил(арил)станил]тритиоцианураты и замещенные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



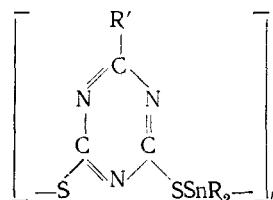
$R = Pr, Bu, Ph, PhCH_2; R' = Et, Pr, изо-Pr, Bu, AlI, MeO(CH_2)_2, MeO(CH_2)_3$ и т. д.

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

Схема 23



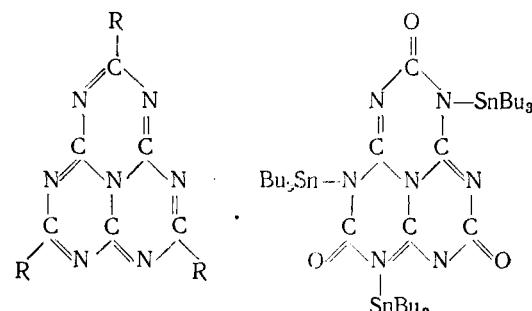
При взаимодействии тиотриазинов или их натриевых солей с диалкилстанилоксанами и дихлорстанинанами соответственно получены олигомерные и полимерные *симм*-триазиновые соединения типа [93]:



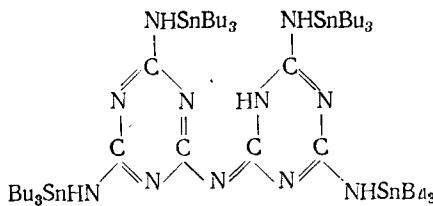
$R = Me, Bu, Oct, Ph; R' = PhO, PhNH, Et_2NH, Et_2N, MeO$ и т. д.; $n = 5—293$

Кроме представленных в схеме 13 [57] данных по кремнийорганическим серусодержащим *симм*-триазинам, 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 гексабутилдистаниоксана с циаммелуровой кислотой, мелемом и меламом получены соответственно *tris*(трибутилстанил)циамеллурат, -мелем и тетра(трибутилстанил)мелам [27, 96, 97]. С помощью ГМДС удалось синтезировать с высоким выходом *tris*(триметилсилил)циамеллурат, однако мелем и мелам в данную реакцию не вступают.



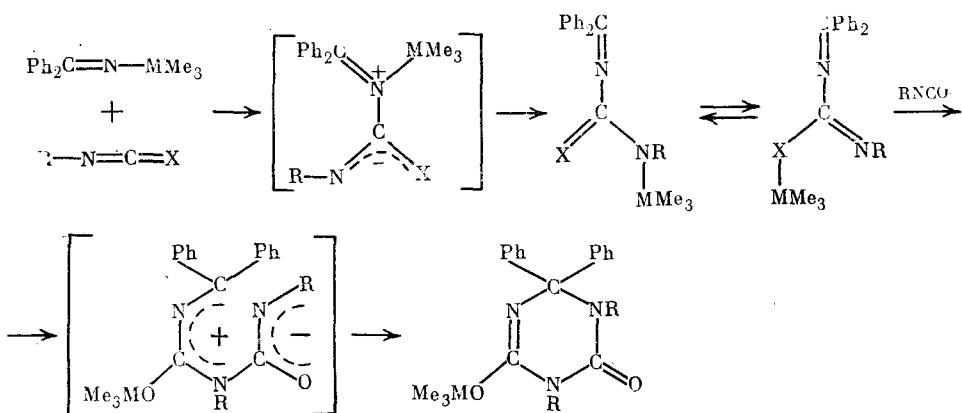
$R = OSiMe_3, NHSnBu_3$



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



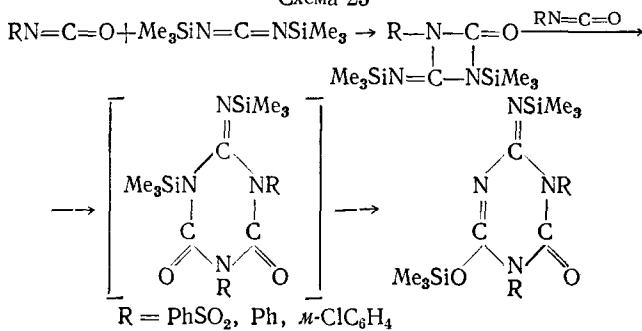
M = Si, Sn; R = Me, Ph; X = O, S

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].

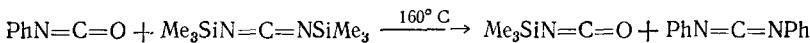
Своеобразно протекают реакции изоцианатов с кремний-, германий- и оловоорганическими карбодиимидами. Взаимодействие фенил(сульфонил) изоцианата с бис(триметилсилил)карбодиимидом проходит при нагревании до 100—150° С, причем в зависимости от соотношения исходных соединений при этом образуются четырех-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

Схема 25



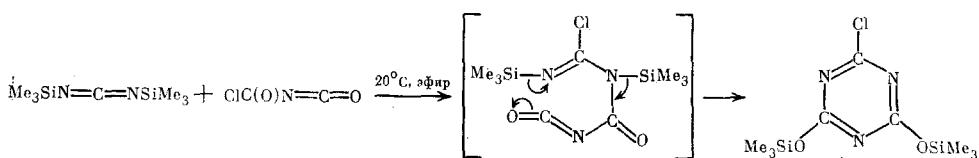
Подобная схема предложена и для взаимодействия изоцианатов с органическими карбодиимидами [103, 104]. Аналогичная реакция фенил- и *m*-хлорфенилизоцианатов протекает в более жестких условиях (190–250°C, 3 ч) и приводит к образованию в качестве основных продуктов соответствующих кремнийорганических *симв.-триазинов* (выходы 82–90%) [8, 17, 32, 33, 105]. По мнению авторов [106], реакция PhNCO с *бис*(триметилсилил)карбодиимидом при условии отгонки легкокипящего продукта (Me_3SiNCO) 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*(триметилсилилокси)-6-хлор-1,3,5-триазин с выходом 64% по схеме 27 [32, 107]:

Схема 27

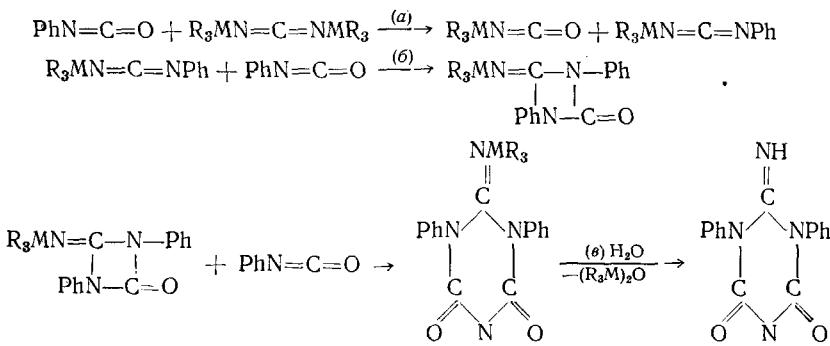


Как видно из схемы, реакция начинается с электрофильного присоединения изоцианата по C=N-связям карбодиимида. Полученный при этом продукт циклизуется с одновременной миграцией Me_3Si -групп от атомов азота к атомам кислорода.

При взаимодействии того же изоцианата с Me_3SiNSO вместо ожидаемых $\text{OCN}-\text{CO}-\text{NSO}$ и Me_3SiCl образуется *трикс*-(триметилсилил)цианурат (выход 84%) и $(\text{ClCONSO})_x$ [15].

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

Схема 28



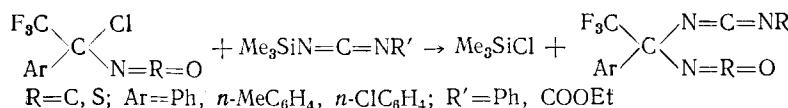
$M=\text{Ge}, R=\text{Et}; M=\text{Sn}, R=\text{Bu}$

Схема доказана с помощью ИК-спектров реакционных смесей и идентификацией продуктов гидролиза. Например, нагревание фенилизоцианата с $\text{Bu}_3\text{SnN}=\text{C}=\text{NSnBu}_3$, 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].

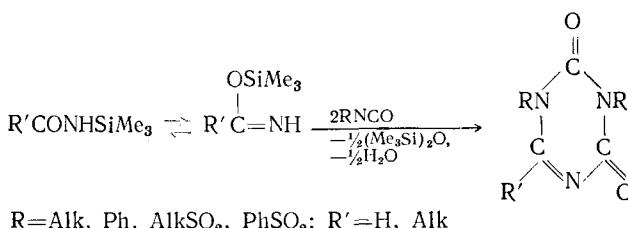
В случае PhSO_2NCO схема 28 не реализуется, а *симм*-триазины герmania или олова среди продуктов реакции не обнаружены. Реакция проходит по типу обменной и может быть проиллюстрирована схемой, аналогичной схемам 26, 28а. Подобный результат установлен и при исследовании реакции несимметричных кремнийорганических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

Схема 29



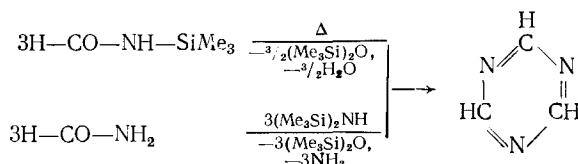
Реакция циклоприсоединения с участием триметилсилилформамидов и изоцианатов, приводящая к промежуточному образованию соответствующих кремнийорганических *симм*-триазинов была использована для получения их труднодоступных органических аналогов [112] (схема 30):

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

OEt

$\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ с количественным выходом синтезирован 2,4,6-*трик*[β -(триметилсилил)этил]-1,3,5-триазин [114]. При взаимодействии аминосиланов типа $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($\text{R}=\text{Me, Et, Bu, EtO}$) с формальдегидом или параформом получен ряд других карбофункциональных кремнийорганических аналогов последнего [115—118]. По-видимому, первоначально аминосилан по механизму A_n-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.

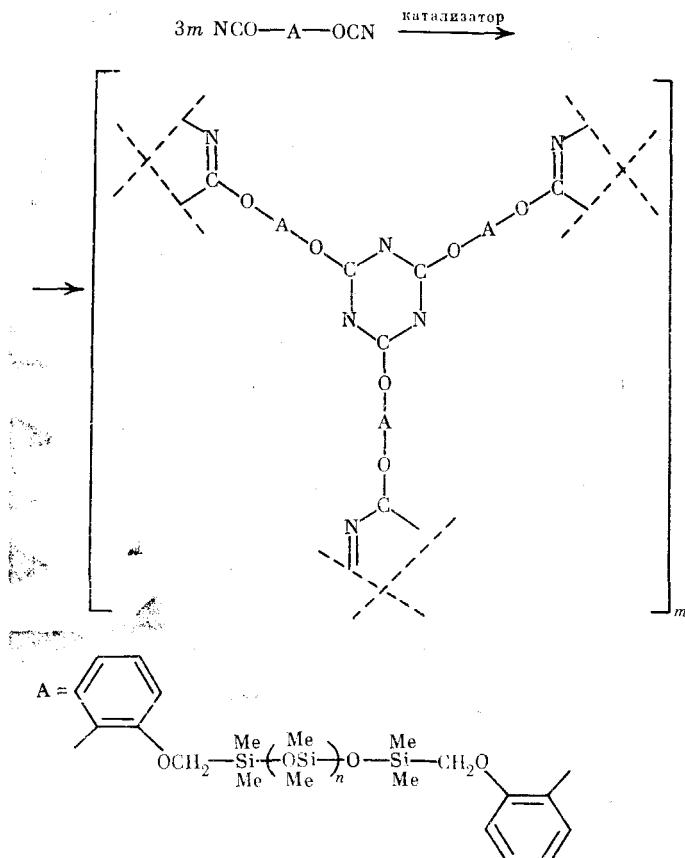
Присоединение формальдегида к триметилизоцианатосилану привело к образованию в качестве конечного продукта *трик*-[(триметилсилилокси)метил]изоцианурата вместо его мономера — $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{N}=\text{C=O}$ (барботировали CH_2O через Me_3SiNCO при $80-83^\circ\text{C}$) [119].

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-

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

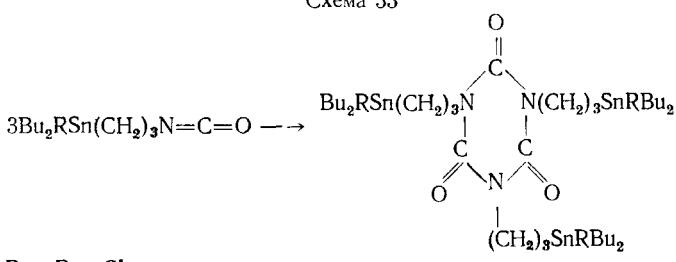
Имеются сообщения об осуществлении тримеризации изоцианатов типа $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{NCO}$ при непродолжительном нагревании в диметилформамиде в присутствии PhCO_2Na [131], а также получении полимерных циануратсодержащих силоксанов полициклотримеризацией соответствующих дицианатов 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 $Bu_2RSn(CH_2)_3N=C=O$ протекает уже при комнатной температуре и приводит к высоким выходам соответствующих продуктов (схема 33):

Схема 33



R = Bu, Cl

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.

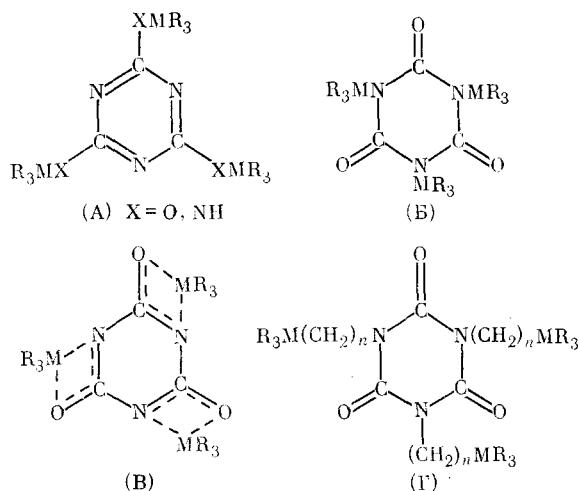
III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

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, бензole, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и не растворимы в воде, причем большинство элементоорганических *симм*-триазинов (за исключением карбофункциональных) гидролизуется 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*(trimethylsilyl)цианурата, который при 280° С и индивидуальном состоянии [12—14, 17] или при 200—230° С в присутствии хлорсодержащих веществ [17] разлагается до мономера — trimетилизоцианатосилана 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*(триэтилсilyl)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 аprotонных 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 число 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 IVb группы, сродства 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 cm^{-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 C=O-групп в ИК-спектрах германий- и оловоорганических *симм*-триазипов [9, 20, 76] является, вероятно, следствием ослабления C=O-связей в результате координации атомов металла с близлежащими атомами кольцевого азота подобно титаноорганическим изоциануратам (форма (В)) [141—144]. Спектры ИК *симм*-триазинов типа (А) 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 Si—O—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 ν(Si—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 ν(Si—H) равна 2140 см⁻¹, то в последнем частота повышается до 2180 см⁻¹. Это указывает на возрастание прочности связи Si—H в кислородсодержащих кремнийорганических *симм*-триазинах по срав-

нению с родственными соединениями, имеющими фрагменты H—Si—N=.

Одной из причин данного явления считается различие в степени сопряжения связей Si—O и Si—N. Полосы поглощения ν(Si—H) в группировках Me₂HSiOC≡(Д) и Me₂HSiNH—(Е) *трист*(диметилсилил)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 металлорганическими 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°C , 5 ч), в которых присутствуют полосы поглощения *трис*(трибутилстанил)цианурата (форма (А)): 1560 и 820 cm^{-1} . При нагревании до 100 — 150°C цианурат переходит в изоцианурат, что регистрируется появлением полос изоциануратного кольца при 1480 и 780 cm^{-1} , а также карбонильных групп в области 1680 — 1620 cm^{-1} (форма (Б)), причем частоты, характерные для формы (А) исчезают. Отметим, что в работах [23, 145] трипропил- и трибутилстанил производным 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 ^{13}C -спектроскопии [36, 37]. Например, согласно [122] ν_{as} ($\text{C}=\text{O}$) кремнийорганических *симм*-триазинов типа $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{NCO}]_3$ ($\text{R}'=\text{Hal}$, $n\text{-Me}_3\text{C}$, $n\text{-Me}_3\text{Si}$, $n\text{-Me}_2\text{N}$) находится при 1680 cm^{-1} , а оловоорганических $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}]_3$ ($\text{R}=\text{Bu}$, Cl) при 1700 cm^{-1} [136, 137], т. е. практически в области карбонильных колебаний обычных органических изоциануратов. При этом обнаружены и полосы поглощения изоциануратного кольца (1470 , 775 cm^{-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 cm^{-1} и аллилоксигрупп при 995 — 990 и 950 — 925 cm^{-1} , причем полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп в области 1700 cm^{-1} отсутствуют [77].

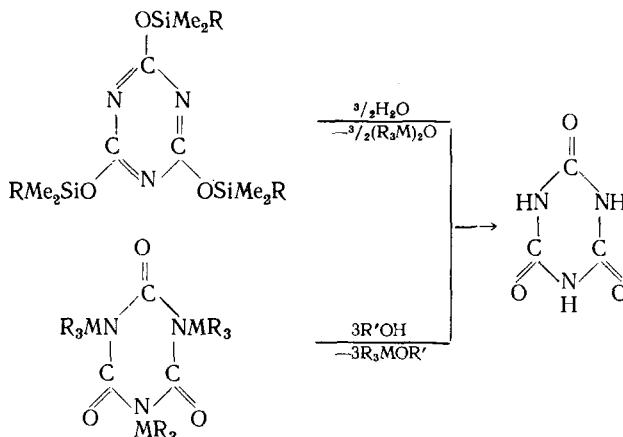
Следует отметить, что кремнийсодержащие производные циамеллуровой кислоты так же, как и их *симм*-триазиновые аналоги, существуют в $\text{O}-\text{Si}-$, а олвосодержащие — в $\text{N}-\text{Sn}$ -форме [96—97].

В процессе синтеза и идентификации элементоорганических *симм*-триазинов применялся и метод рефрактометрии, причем при исследовании ряда кремний-, германий- и оловоорганических производных диаллилизоцианурата и изоциануровой кислоты найдено, что средняя разница расчетных и экспериментальных значений молекулярной рефракции составляет $-1,20\text{ cm}^3$ ($2\sigma=0,15\text{ cm}^3$). 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 гидролизуется даже атмосферной влагой, поэтому их можно хранить только в герметически закрытой таре или запаянных ампулах. Так, *трис*- (триметилсилил)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):

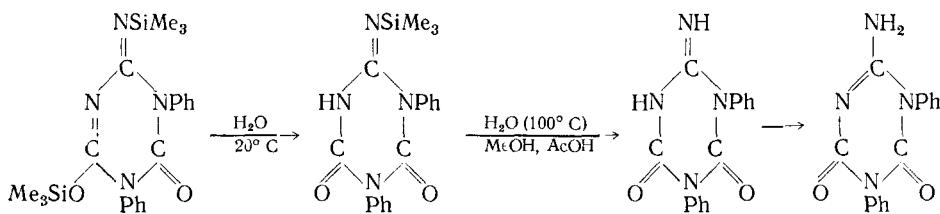
Схема 34



$M = Si, R = H, Me, R' = H, Me, Bu, C_{10}H_{21}, Ph, MeCO, PhCO; M = Ge, R = Et, R' = H;$
 $M = Sn, R = Bu, R' = H, Me, Ph, o-ClC_6H_4, MeCO, PhCO$

Для полного гидролиза *тристрибутилстанилил*изоцианурата требуется либо более длительное время, либо нагревание с водой [51]. *тристрибутостанилил*меламин, -аммелин, -аммелид, *триметилсилилдиаллилизоцианурат*, их триэтилгермильные и трибутилстанильные аналоги, *трибутилстанилдицианэтилизоцианурат*, *бис(диаллилизоцианурато)дибутилстанинан* и другие подобные соединения также легко гидролизуются [9, 11, 26, 28, 33, 43, 105, 108, 147]. Кремнийорганический имино-*симв-триазин*, полученный по схеме 25 гидролизуется 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



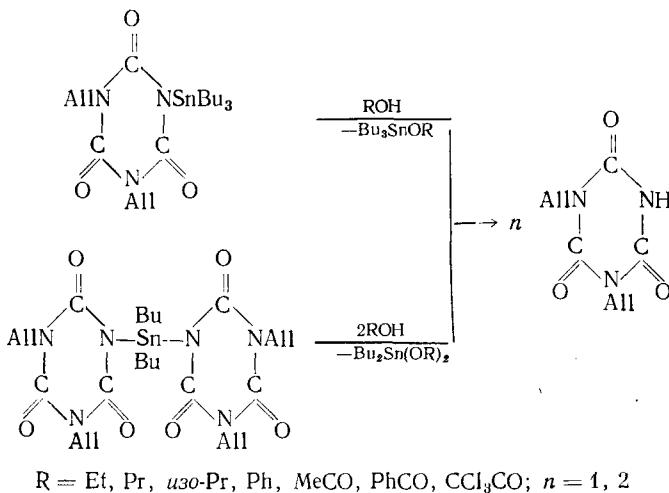
Метод мягкого гидролиза или алкоголяза применен также для доказательства образования азотсодержащих гетероциклов в других реакциях циклоприсоединения [98, 99, 102, 108] (схемы 24, 25, 28).

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 *симв-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 *тристрибутостанилил*изоцианурата [33, 74], *диаллил(трибутилстанил)изоцианурата* и *бис(диаллилизоцианурато)дибутилстанинана* [147] со спиртами, фенолами и карбоновыми кислотами (схемы 34, 36):

Схема 36

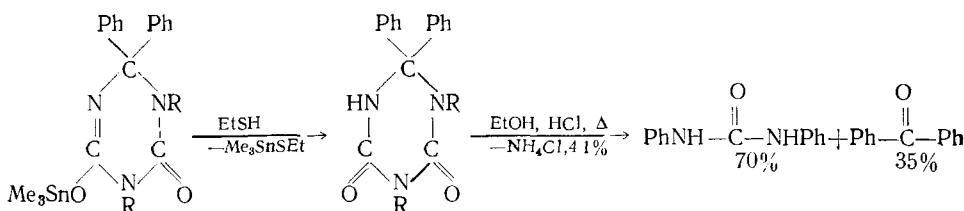


$R = Et, Pr, iso-Pr, Ph, MeCO, PhCO, CCl_3CO; n = 1, 2$

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 *симметриазины* 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 аллокси(ацилокси)силанам. В отличие от этого реакция *трис*(трибутилтионил)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 1,3,4,4-тетрафенил-6- trimetilstanniloksi-1,3,5-триазина с этантиолом в бензоле привела к получению соответствующего дестаннилированного *симметриазина* (схема 37) [99, 100]:

Схема 37



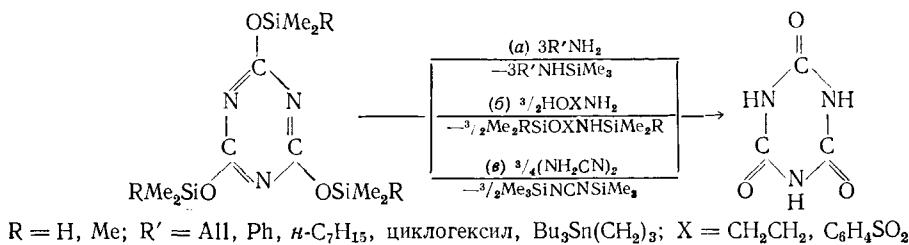
$R = Me, Ph$

При дальнейшем гидролизе ($R = Ph$; EtOH + HCl, концентрированная, 4 дня) образуется смесь бензофенона, NN'-дифенилмочевины и NH₄Cl [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°C, 1—2 ч) [33, 74]. В результате образуется изоциануровая кислота и монозамещенные силанамины. 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



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{R}' = \text{AlI}, \text{Ph}, \text{n-C}_7\text{H}_{15}$, циклогексил, $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3$; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$

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

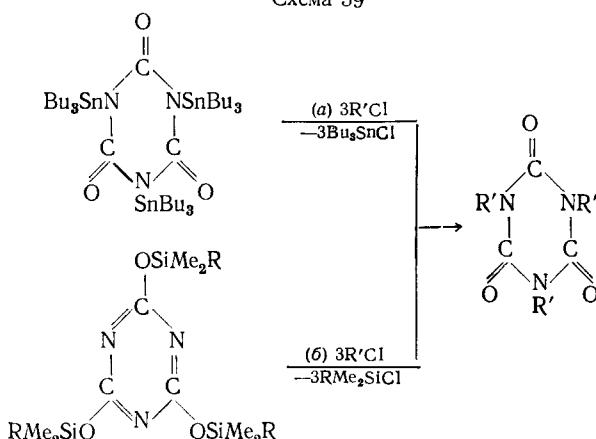
Авторы работы [74] нашли, что образующаяся изоциануровая кислота в случае алифатических аминов может выводиться из зоны реакции в виде комплексов с исходными аминами (1:1), разлагающихся на составляющие при температуре выше 240° С.

Взаимодействие кремнийорганических циануратов с бифункциональными соединениями (этаноламином, 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)карбодииимида (схема 38в). Для получения последнего соединения может быть использован *трис*(триметилсилил)меламин [31].

Кремнийорганические цианураты со вторичными аминами не реагируют, а *трис*(трибутилстанил)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



$\text{M} = \text{Sn}, \text{R}' = \text{MeCO}, \text{PrCO}, \text{PhCO}, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}; \text{M} = \text{Si}, \text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{R}' = \text{MeCO}, \text{PhCO}, \text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CO}, (\text{CH}_2)_6\text{N}=\text{C}=\text{O}$, замещенные моносахариды

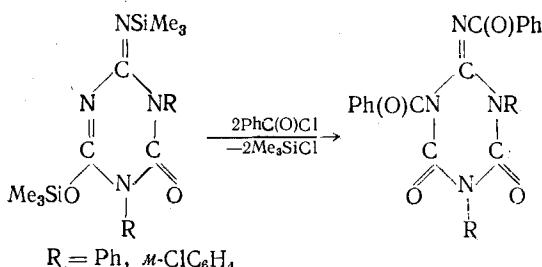
Другие оловоорганические *симм*-триазины — трибутил- и дигидро-станил-диаллилизоцианураты [147], *трис*(трибутилстанил)меламин, -аммелин, -аммелид [17] — также превращаются под воздействием галогенангидридов в соответствующие ацилированные гетероциклы.

Схема 39а может быть применена для получения различных ацильных производных *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

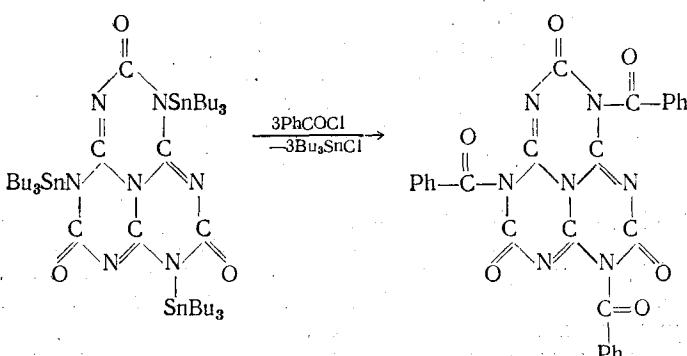
*бис(ацил)изоциануратов с применением в качестве исходных соединений соответствующих кремнийорганических *симм*-триазинов [10, 17, 33] (схемы 39б, 40):*

Схема 40



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

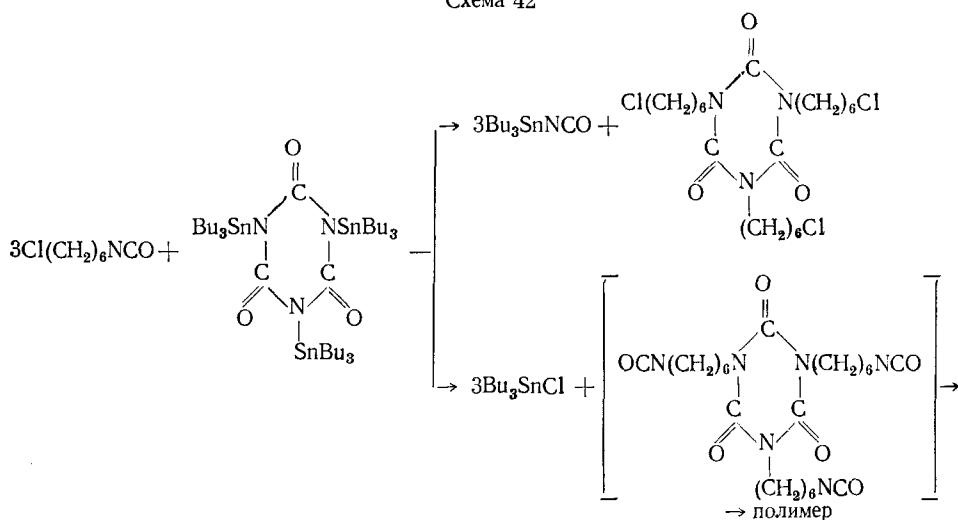
Схема 41



С галогеналкилами и галогенарилами элементоорганические *симм*-триазины при нормальных условиях или нагревании непосредственно не реагируют [148], однако в некоторых случаях в среде полярных аprotонных растворителей типа диметилформамида взаимодействие происходит. Так, при реакции трист(триметилсилил)цианурата с хлоргексаметилизиоцианатом получен трист-(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 трист(триметилсилил)цианурата с цианурхлоридом, приводит к образованию исключительно триметилсилилизоцианата [17]. Аналогичное расщепление триазинового кольца наблюдается при нагревании трист(трибутилстанил)изоцианурата с бензосульфохлоридом (120—160° С). При соотношении исходных веществ 1:1 с высоким выходом образуется трибутилстанилизоцианат. Изменение соотношения на 1:2 или 1:3 приводит к преимущественному выделению фенилсульфонилизоцианата. Процесс сопровождается значительным смолообразованием [25]. Попытка проведения реакции трист(триметилсилил)цианурата с ClC(O)NCO (соотношение реагентов 1:3, эфир, 20° С) привела к образованию полимерного N-замещенного триизоцианата, который деполимеризовался при 150° С, давая 95—97% (OCN)₂CO [150].

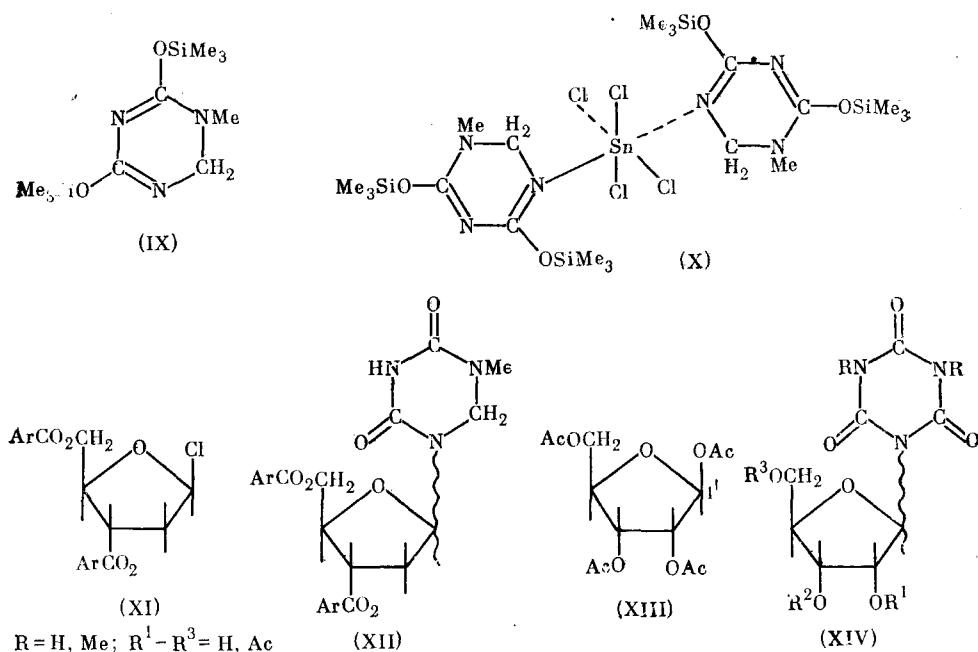
трист(Трибутилстанил)изоцианурат также взаимодействует с Cl(CH₂)₆NCO в диметилформамиде при нагревании до 180—210° С в течение 5 ч по схеме 42 [151]:

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 катализитических 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) (O-ацилсахаридом), а затем гидролизе образующегося соединения [140].

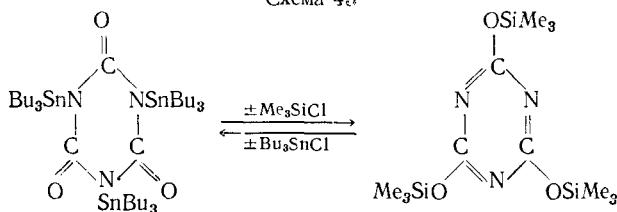
Полученные в результате описанных или подобных химических операций N-гликозиды могут быть в дальнейшем прометилированы или деацетилированы при наличии соответственно N—H-групп в триазиновом кольце или Ac—O-групп в углеводе (например (XIII), (XIV)).



Вместо галогенсахаридов часто используют их ацилпроизводные [152, 159—166], например, тетра-O-ацетил- β -D-рибофuranозид (VIII) [166]. При этом кремнийорганические фрагменты симм-триазинов разрываются ($1'$) связи C—O, O-гликозидов и связываются с AcO-группами, образуя соединения типа Me_3SiOAc и целевые замещенные нуклеозиды (XIV) (N-гликозиды). Применение катализаторов типа SnCl_4 обязательно. В работе [161] предложены новые катализаторы рассматриваемых процессов — $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{Me}_3\text{SiClO}_4$. 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 *трикс*(триметилсилил)цианурат, полученный по методике [8, 10].

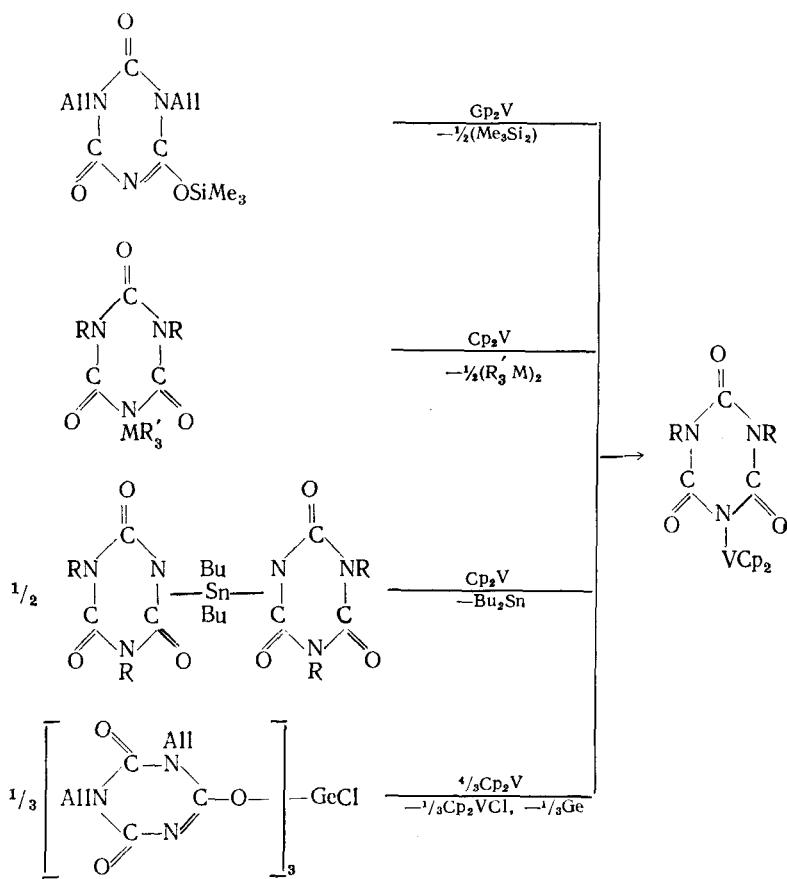
Как упоминалось выше, *трикс*(трибутилстанил)изоцианурат вступает в обратимую реакцию переметаллирования с триметилхлорсиланом, образуя трибутилстанилхлорид и триметилсилильное производное циануровой кислоты, существующее в окси-форме по схеме 43 [75]:

Схема 43



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

Схема 44

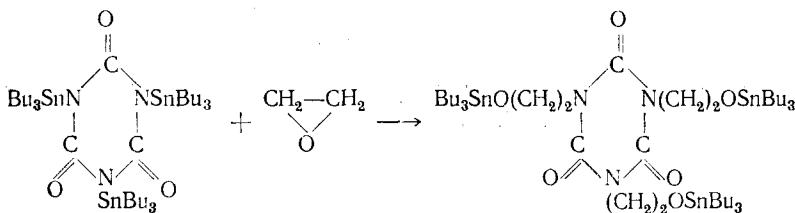


$M = \text{Ge}$, $R' = \text{Et}$; $M = \text{Sn}$, $R' = \text{Bu}$; $R = \text{All}$, $(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \equiv \text{N}$

Кремний-, германий- и оловоорганические *симм*-триазины могут вступать в реакции переметаллирования не только с элементоорганическими соединениями IV₆ группы, но и с другими соединениями. Группой исследователей с участием авторов данного обзора опубликован ряд сообщений о взаимодействии Si-, Ge-, Sn-содержащих производных диаллил- и дицианэтилизоциануратов с *бис*-(η^5 -цикlopентадиенил)ванадием (Cp_2V), а также (триметилсилил)диаллилизоцианурата с тетрахлоридом ванадия или *трист*(ацетил)фосфином [76]. Использование в качестве исходного реагента Cp_2V привело к синтезу первых представителей ванадоценовых *симм*-триазинов, являющихся сине-фиолетовыми кристаллическими веществами, активно окисляющимися кислородом воздуха. Поэтому реакции проводились в среде толуола в вакуумированных или заполненных аргоном ампулах (40–50 ч, 100–120°С для моно- и *трист*-триазиновых и 40 ч, 20°С для дитриазиновых гетероциклов (схема 44). Показано, что реакционноспособность соединений по отношению к Cp_2V возрастает в ряду Si<Ge<Sn [147, 167–170].

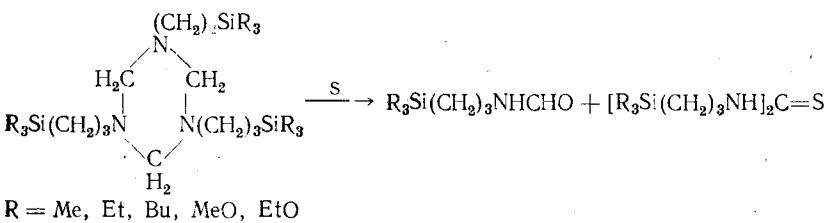
Широкоизвестная для элементоорганических соединений со связью элемент — азот реакция внедрения применительно к *симм*-триазинам крайне мало разработана. Единственным примером является синтез *трист*(β -трибутилстаниллоксиэтил)изоцианурата с использованием соответствующего оловоорганического *симм*-триазина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

Схема 45



Публикаций, описывающих свойства карбофункциональных *симм*-триазинов, практически не имеется. Известно лишь, что 1,3,5-*трист*-(3-триалкилсилилпропил)гексагидротриазин при обработке серой в водно-спиртовой среде превращается в смесь 1:1,6N-(3-триалкилсилилпропил)формамида и NN'-*бис*-(3-триалкилсилилпропил)тиомочевины (схема 46) [115–118]:

Схема 46



R = Me, Et, Bu, MeO, EtO

Опубликованы также сведения о взаимодействии 2,4-дихлор-6-[(триметилсилил)этинил]-1,3,5-триазина (схема 13) с метанолом. Как оказалось, данная реакция не приводит к разрыву Si — C-связи гетероцикла, а дает с высоким выходом соответствующее 2,4-диметоксипроизводное, гидролизующееся, однако в более жестких условиях до 2-этинил-4,6-диметокси-1,3,5-триазина [52].

V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В настоящее время *симм*-триазины, содержащие элементы IV₆ группы имеют большое практическое значение, причем области их применения весьма разнообразны и все более расширяются.

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

можностей 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 $[(RO)_{3-n}R'_nSiR''NCO]_3$, R, R' = Alk, R'' = CH₂, а также 1,3,5-трист-(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, *трист*(триэтилстанил)изоцианурат применен при получении полиоксиметиlena и полиэфиров с улучшенными оттенками и прозрачностью [21, 22]. Включение в состав композиций на основе поливинилхлорида *трист*(трибутилстанил)изоцианурата, -меламина или циамелурата 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 *трист*(трибутилстанил)- или *трист*(триоктилстанил)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 трибутилстанильные производные рассматриваемых гетероциклов также, как и *бист*(трибутилстанил)оксид или метокситрибутилстанинан, относятся к соединениям среднего каталитического действия и могут применяться при получении полиуретановых kleев и покрытий, для которых важным показателем является жизнеспособность полимерных композиций [193]. В отличие от них дибутилстанильные *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, грибками, паразитирующими на сельскохозяйственных растениях или древесине, а также как средства против обрастания рыбачьих 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, дегрентов, дезодорантов, покрытий для нейлона, бумаги, пластика, 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], триазинидонов [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 на настоящему времени уже использован для получения триметилизоцианатосилана [12—14], карбонилдиизоцианата — $(OCN)_2CO$ [150], бис(триметилсилил)карбодимида, *трис*(триэтилгермил)- и *трис*(трибутилстанил)изоциануратов [74], *трис*(6-изоцианатогексил)изоцианурата — исходного продукта в синтезе полимерных материалов [149], триацилизоциануратов [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 оловяноганических *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. Гордецов А. С., Перешиц В. Б., Скобелева С. Е., Павлова Л. А., Тютина Т. П., Карлик В. М., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2762.
6. Гордецов А. С., Носков Н. М., Тасалова М. Э., Павлова Л. А., Карлик В. М., Кузина В. И., Дергунов Ю. И. Журн. прикл. химии, 1983, т. 56, с. 2635.
7. Goubeau J., Paulin D. Chem. Belg., 1960, B, 93, S. 1111.
8. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордецов А. С., Гальперин В. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1573.
9. Гордецов А. С., Востоков И. А., Олейник Э. П., Самарина Л. В., Василеуская Н. С., Дергунов Ю. И. Производство изоцианатов. Труды ГИАП, М., 1976, вып. 42, с. 63.
10. Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гордецов А. С., Гальперин В. А. Авт. свид. СССР, 615082 (1978), Бюл. изобр., 1978, № 26, с. 78.
11. Гордецов 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. ВИНИТИ, 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. Гордецов А. С., Дергунов Ю. И., Востоков И. А., Гальперин В. А., Загорянский 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. Андреанов 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., Ружевич 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. И Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тез. докл. Иркутск, 1977, с. 126.
49. Atopoo-Neizer E. H., Golesworthy 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 карбодиимины и цианамины. 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. J. Ibid., 1962, v. 27, p. 2657.
58. Пат. Франции 1352334 (1964); С. А., 1964, v. 60, 13271.
59. Bettelheim 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, 18C1038.
63. Пат. Англии 1025428 (1966); РЖХим., 1967, 14C894.
64. Пат. Японии 21156 (1966); РЖХим., 1967, 14M894.
65. Пат. Франции 1407956 (1965); Bull. Offic. Prop. Ind., 1965, v. 6, № 32, 10109.
66. Андреанов 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. Nyman Mem. v. 1976, p. 45; С. А., 1976, v. 85, 192830.
68. Leimeister H., Dehnische K. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 415, S. 115.
69. Клаус И. В., Бельцов В. М., Стоцкий А. А., Вайнбург В. М., Сковородина Г. В. Авт. Свид. СССР 610890 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 22, с. 92.
70. Гордецов А. С., Ружевич О. С., Дергунов Ю. И. В сб.: Химия элементоорганических соединений, Горький, 1980, с. 58.

71. Пат. ФРГ 2528623 (1977); С. А., 1977, ц. 86, 155796.
 72. Пат. ФРГ 2612313 (1977); С. А., 1978, в. 88, 37969.
 73. Sunthankar S. V., Mahadik S. T. Chem. Commun., 1975, р. 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 Б. Н., Скобелева С. Е., Перешипин 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, в. 34, р. 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, р. 1678.
 99. Suzuki H., Itoh K., Matsuda I., Ishii Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, в. 47, р. 3131.
 100. Harrison P. G. J. Organometal. Chem., 1974, в. 79, р. 17.
 101. Matsuda I., Yamamoto S., Ishii Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, р. 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, в. 94, р. 3484.
 104. Ulrich H., Tucker B., Stuber F. A., Sayigh A. A. R. J. Org. Chem., 1969, в. 34, р. 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 С. В., Миронов В. Ф. I Всесоюзн. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тез. докл. Иркутск, 1977, с. 132.
 107. Горбатенко В. И., Герцик 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., Герцик М. Н., Самарай Л. И. Журн. орг. химии, 1976, т. 12, с. 231.
 110. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Герцик М. Н., Самарай Л. И. Там же, 1976, т. 12, с. 2103.
 111. Шермолович 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., Кайко В. В., Погодасова 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, в. 85, 21605.
 130. Пат. ФРГ 2419125 (1975); С. А., 1976, в. 84, 74425.
 131. Пат. Японии 34823 (1970); С. А., 1971, в. 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., Фриши К. К. В кн.: Химия полиуретанов. М., Химия, 1968.
 135. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1672.
 136. Дергунов Ю. И., Павличева А. В., Мушкин Ю. И. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 817.
 137. Павличева 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, в. 54, р. 642.
 139. Пат. ФРГ 2054483 (1972); С. А., 1972, в. 77, 63685.
 140. Wierenga W., Skulnick H. I. Tetrahedron Letters, 1979, р. 3631.
 141. Гордецов А. С., Латяева В. Н., Линева А. Н. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький, 1981, с. 31.
 142. Fieselman B. F., Hendrickson D. N., Stucky G. D. J. Organometal. Chem., 1978, в. 17, р. 1841.
 143. Corbin D. R., Francesconi L. C., Hendrickson D. N., Stucky G. D. Inorg. Chem., 1979, в. 18, р. 3069.
 144. Corbin D. R., Francesconi L. C., Hendrickson D. N., Stucky G. D. Chem. Commun., 1979, р. 248.
 145. Stapfer C. H. J. Point Technol., 1969, в. 41, р. 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., Перешиен В. В., Воротынцева В. Д. В сб.: Химия элементоорганических соединений, 1982, с. 45.
 148. Freireich S., Gertner D., Zilkha A. J. Organometal. Chem., 1972, в. 35, р. 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, в. 76, 113492.
 153. Wierenga W., Skulnick H. I. Carbohydr. Res., 1981, в. 90, р. 41.
 154. Пат. ФРГ 2735378 (1978); С. А., 1978, п. 89, 24728.
 155. Piskala A., Synackova M., Tomonkova H., Ficdler P., Zizkovsky V., Nucleic Acids Res., Spec. Publ. (IV Symp. Chem. Nucleic Acids Components), 1978, р. 109.
 156. Skulnick H. I., Wierenga W. J. Carbohydr. Nucleosides, Nucleotides, 1979, в. 6, р. 263.
 157. Пат. США 4239753 (1980); С. А., 1980, в. 95, 25542.
 158. Piskala A., Hanna N. B., Budesinsky M., Cinak A., Vesely J. Nucleic Acids Symp. Ser., 1981, в. 9, р. 83.
 159. Niedballa U., Vorbrueggen H. J. Org. Chem., 1974, в. 39, р. 3672.
 160. Beisler J. A., Abdasi M. M., Kelley J. A., Driscoll J. S. J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides, 1977, в. 4, р. 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., Перешиен В. В., Морозов О. С., Дергунов Ю. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1334.
 168. Гордецов А. С., Латяева В. Н., Перешиен 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., Перешиен В. В., Черкасов В. К. Там же, 1982, с. 68.
 170. Латяева В. Н., Гордецов А. С., Перешиен В. В. Тез. докл. II Всесоюзн конф. по металлогоряч. химии. Горький, 1982, с. 186.
 171. Пат. ФРГ 1795251 (1980); С. А., 1976, в. 84, 74425.
 172. Пат. США 3896123 (1975); РЖХим., 1976, 9Т456.
 173. Пат. ФРГ 3022978 (1981); С. А., 1981, в. 94, 158160.
 174. Пат. ФРГ 2216689 (1972); С. А., 1973, в. 78, 73385.
 175. Пат. ФРГ 2229216 (1972); С. А., 1973, в. 78, 85376.
 176. Пат. ФРГ 2454408 (1975); С. А., 1975, в. 83, 117337.
 177. Пат. США 3960802 (1976); С. А., 1976, в. 85, 109819.
 178. Пат. ФРГ 2621796 (1976); С. А., 1977, в. 86, 56579.
 179. Заявка Японии 90350 (1979); С. А., 1980, в. 92, 24025.
 180. Пат. США 4257932 (1981); С. А., 1981, в. 95, 8998.
 181. Пат. Англии 1068020 (1967); С. А., 1967, в. 67, 22725.
 182. Пат. Бельгии 613417 (1962); С. А., 1963, в. 58, 4685.
 183. Овчинников В. В., Бендерский Л. Л., Зюзина 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, в. 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., Благонравова 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., Гордецов А. С., Гаврилова Н. К., Рысихин А. И., Дергунов Ю. И. Там же, 1979, т. 52, с. 2083.
193. Гордецов 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 Япония 02904 (1981); С. А., 1981, в. 94, 186851.
195. Европ. пат. заявка 34877 (1981); С. А., 1982, в. 96, 8319.
196. Larsen G. L., Bakke J. E., Feil V. J. Biomed. Mass. Spectrom., 1978, в. 5, р. 382.
197. Toyoshima S., Fukushima K., Fujita H., Sakurai T., Sugimoto Y., Yagi N., Tomoka H., Fukuma M., Seto Y. et al. Gan to Kagaku Ryocho, 1980, в. 7, р. 1942; С. А., 1981, в. 94, 114438.
198. Skulnick H. J. Org. Chem., 1978, в. 43, р. 3188.
199. Kelley J. A., Abbasi M. M., Beisler J. A. Anal. Biochem., 1980, в. 103, р. 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, в. 98, 198432.
205. Reiser R. W., Belasco I. J., Rhodes R. C. Biomed. Mass Spectrom., 1983, в. 10, р. 581.
206. Европ. пат. заявка 77301 (1983); С. А., 1983, в. 99, 105522.
207. Европ. пат. заявка 49682 (1982); С. А., 1982, в. 97, 127820.
208. Гольдин Г. С., Левитес Э. И., Львов А. И., Синько Н. Л. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 563.
209. Гордецов А. С., Латяева В. Н., Перешиен В. В., Алферов В. А., Конкина Т. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 2566.
210. Заявка Японии 108159 (1982); С. А., 1983, в. 98, 5209.
211. Заявка Японии 137355 (1982); С. А., 1983, в. 98, 180414.
212. Пат. США 4395507 (1983); С. А., 1983, в. 99, 141391.
213. Заявка Японии 12964 (1984); С. А., 1984, в. 100, 211444.
214. Пат. Канады 1147084 (1983); С. А., 1983, в. 99, 106921.
215. Заявка Японии 190840 (1983); С. А., 1984, в. 100, 125757.
216. Ласковенко Н. Н., Сметанкина Н. П., Добровольская А. Н., Запунная К. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 696.
217. Заявка Японии 34154 (1982); С. А., 1982, в. 97, 7943.
218. Европ. пат. заявка 92928 (1983); С. А., 1984, в. 100, 126936.
219. Заявка Японии 30336 (1982); С. А., 1982, в. 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, в. 27, р. 129.
221. Selassie C. D., Hansch C., Khwaja T. A., Dias C. B., Pentecost S. Ibid., 1984, в. 27, р. 347.
222. Пат. США 4423212 (1983); С. А., 1984, в. 100, 121554.

Дзержинский филиал ГИАП