

УДК 547.441.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МОЧЕВИНЫ

В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков и В. Ф. Миронов

В обзоре впервые предпринята попытка обобщить исследования в области синтеза, изучения свойств и перспектив практического использования силилмочевин. Ввиду существенных различий в методах синтеза и свойствах N-силилмочевины рассмотрены отдельно от карбофункциональных соединений, в которых фрагмент мочевины и атом кремния разделены какой-либо группой атомов.

Библиография — 230 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	897
II. N-Силilizамещенные мочевины	897
III. Силилизомочевины	921
IV. Карбофункциональные кремнийорганические мочевины	923

I. ВВЕДЕНИЕ

Мочевина (карбамид) и ее производные относятся к числу наиболее широко используемых органических соединений.

За последние годы интенсивное развитие получила химия элементоорганических, в частности, кремнийорганических производных мочевины. Введение органосилильного заместителя в молекулу мочевины резко меняет ее физические и химические свойства. Это особенно относится к N-силilizамещенным производным. В частности, резко ослабляются водородные связи, что нашло практическое использование при хромотографировании и разделении многих производных мочевины. Высокая силилирующая способность N-силilizмочевин выдвинула их в число важных вспомогательных реагентов в органических синтезах. Широкие перспективы практического использования имеют полимерные материалы на основе кремнийсодержащих мочевины.

Самостоятельный интерес N-силilizмочевины представляют для развития теоретических представлений о таутомерии амидов, так как в отличие от органических мочевины и амидов ряд физических свойств этих соединений свидетельствует в пользу существования их как в амидной, так и в изоамидной форме.

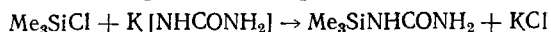
II. N-СИЛИЛЗАМЕЩЕННЫЕ МОЧЕВИНЫ

1. Методы синтеза

а. Взаимодействие силанов и галогенсиланов с мочевинами

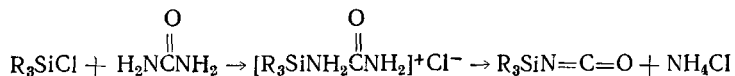
Известно, что NH-группа в аминах легко реагирует с галогенсиланами с образованием соответствующих N-силilizпроизводных. Однако эта реакция сильно затрудняется при наличии рядом с аминогруппой группы $C=O^{1-3}$, как это имеет место в случае мочевины, амидов, уретанов, семикарбазидов и других подобных соединений. При действии на моче-

вину триорганогалогенсиланов в умеренно мягких условиях кремнийзамещенные мочевины не образуются^{2, 3} и их удается получить только при применении металлизированных производных мочевины⁴:



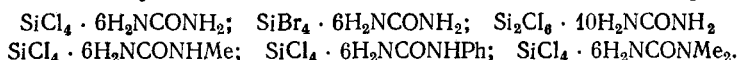
или при проведении реакции в присутствии акцепторов галогенводородной кислоты⁵⁻⁷.

В жестких условиях взаимодействие триорганогалогенсиланов с мочевиной приводит, по-видимому, вследствие разложения промежуточно образующихся четвертичных солей, к образованию изоцианатосиланов⁸:

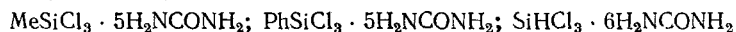


(при R=Ph реакция проводилась в расплаве, при R=Me — в автоклаве при 280—300°).

Органотригалогенсиланы, SiCl_4 и SiBr_4 при взаимодействии с мочевиной или ее алкил- и арилзамещенными производными образуют лишь гидролитически неустойчивые комплексные соединения, например^{9, 10}:



Комплексы не имеют четкой температуры плавления и распадаются на исходные компоненты при растворении в органических растворителях, при нагревании до 150—200° сублимируются с разложением. Замена галогена в тетрагалогенсилане на алкил- или алкоксигруппу (но не на H-атом) понижает координационное число по отношению к мочеvine на одну единицу¹⁰:



Тип связи в образующихся комплексах изучен недостаточно из-за трудностей в определении их молекулярного веса, электропроводности, в проведении точного рентгеноструктурного анализа, вызванных разрушением комплексов в растворе и при расплавлении, а также трудностью выращивания кристаллов из них. Рентгенографический анализ порошка $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{NCONH}_2$ свидетельствует о наличии кубической кристаллической решетки с гранями 7,79 Å¹⁰. Аддукты других галогенсиланов с мочевиной имеют аналогичную решетку, которая в случае SiBr_4 имеет несколько большие размеры (8,11 Å). Учитывая разветвленность и большой объем молекул галогенсиланов, а также полярность связи кремний—галоген, маловероятно образование соединений включения по типу решетчатых канальных соединений (диаметр каналов обычно 5,1 Å), в которых молекула галогенсилана находилась бы внутри кристаллической решетки мочевины. Большое число молекул мочевины, приходящееся на одну молекулу галогенсилана, исключает также возможность того, что они в качестве дополнительных донорных лигандов включаются во внутреннюю сферу комплекса, частично с сохранением Si—Cl-связей, как это, например, имеет место в комплексе $\text{SiCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁹.

На основании ИК-спектров, свидетельствующих об ослаблении связи N—H в аддуктах, а также одинакового состава комплексов галогенсиланов с мочевиной и N,N-диметилмочевиной (в обоих случаях 1:6 для SiCl_4) полагают¹⁰, что мочевины связываются с галогенсиланами лишь одной из двух аминогрупп, в то время как другая, по-видимому, принимает участие в образовании водородной связи с другой молекулой мочевины.

В отличие от галогенсиланов моно-алкилсиланы RSiH_3 , начиная с *n*-гексилсилана, и ди-*n*-алкилсиланы R_2SiH_2 , начиная с диэтилсилана, образуют с мочевиной истинные кристаллические соединения включения^{11–13}. В первом случае молекулы RSiH_3 располагаются в каналах гексагональной кристаллической решетки мочевины аналогично карбоновым кислотам в виде вдвоенных ориентированных молекул¹³. Включенные молекулы ди-*n*-алкилсиланов располагаются последовательно подобно их углеродным аналогам — парафинам¹¹. Низшие члены приведенных рядов не образуют аддуктов с мочевиной даже при низких температурах (-15°). Оба типа соединений включения (с RSiH_3 и R_2SiH_2) по устойчивости уступают аналогичным соединениям парафинов, что проявляется в их более низкой температуре диссоциации на исходные компоненты. Неразветвленные ди-*n*-алкоксилсиланы образуют с мочевиной аналогичные, но более устойчивые соединения включения¹⁴. Тиомочевины не образуют аддуктов с приведенными кремнийорганическими соединениями^{13, 14}.

Неразветвленные силаны, такие как три-, тетрасилан и другие (в отличие от их разветвленных изомеров) образуют соединения включения как с мочевиной, так и с тиомочевиной¹⁵, устойчивые на воздухе при температуре ниже температуры их диссоциации (-15° для Si_3H_8 и $+5^\circ$ для Si_4H_{10} в аддуктах с мочевиной). Устойчивость аддуктов увеличивается с удлинением цепи силана и снижается при переходе от мочевины к тиомочевине.

Соединения включения высших силанов (начиная с Si_5H_{12}) стабильны уже при комнатной температуре и силаны в них теряют способность к самовозгоранию на воздухе. По относительной устойчивости в сравнении с другими органическими и кремнийорганическими соединениями включения они занимают последнее место¹⁵: жирные кислоты > парафины > ди-*n*-алкоксилсиланы > ди-*n*-алкилсиланы > моно-*n*-алкилсиланы > силаны.

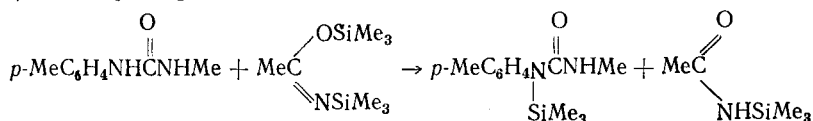
Силан	Диаметр молекулы		Образование соединений включения	Силан	Диаметр молекулы		Образование соединений включения
	макс.	миним.			макс.	миним.	
RSiH_3	5,1	4,3	+	RSiCl_2R	6,7	5,4	—
RSiH_2R	5,1	4,3	+	RSiH_2OMe	5,1	4,3	+
RSiHCl_2	6,6	5,4	—	RSiH(OMe)_2	8,5	4,3	—
RSiCl_3	6,6	5,7	—	RSiH(OMe)R	8,5	4,3	—
RSiHClR	6,6	5,4	—	RSiH_2Cl	5,3	4,3	*

Примечание: + образуют соединения включения; — не образуют соединений включения; * могут образовывать соединения включения в несольватирующей среде.

Данные диаметров молекул некоторых типов силанов и их способности образовывать соединения включения с мочевиной приведены в таблице¹¹.

Избирательность действия мочевины по отношению к нормальным (неразветвленным) силанам может быть использована для препаративного разделения или очистки смеси нормальных и изо-силанов¹⁵, а также их алкил- и алкоксипроизводных¹¹.

створа)²⁷, например:



Для реакции применяют обычно один эквивалент (или небольшой избыток) *N,N*-бис(триметилсилил)ацетамида на один способный к замещению активный атом водорода. Образующийся моно-триметилсилацетамид может быть легко удален по окончании реакции перегонкой в вакууме²⁷.

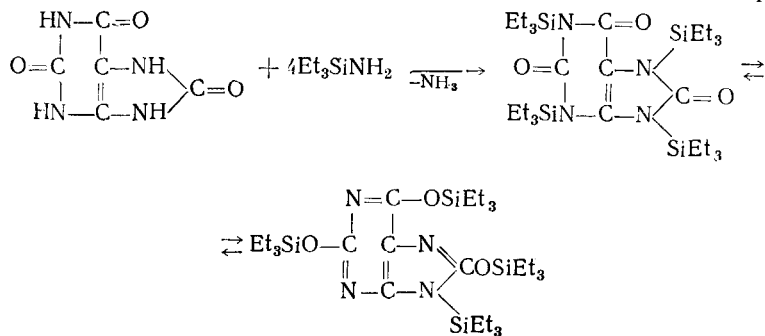
Следует отметить, что возможность быстрого и количественного силилирования мочевины, аминов, амидов и других соединений с развитыми водородными связями имеет большое значение для органической и биологической химии, так как позволяет переводить высокоплавкие, неперегоняющиеся и труднорастворимые соединения в устойчивые, летучие и легко растворимые в органических растворителях силил-производные, поддающиеся разделению и хроматографическому анализу^{28, 31}. Введение триметилсилильного остатка в качестве временной защиты группы широко применяется также в самых разнообразных органических синтезах^{32–35}.

N-Силилзамещенные мочевины, особенно ароматического ряда, подобно силиламидам карбоновых кислот сами являются сильными силилирующими агентами^{22, 25, 26, 36} (см. также химические свойства *N*-силилмочевины). *N*-Триметилсилил-*N,N'*-дифенилмочевина особенно удобна как донор триметилсилильной группы²².

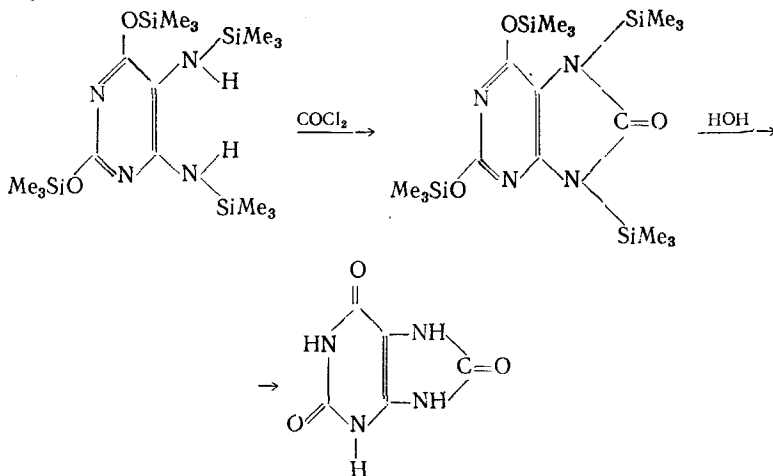
Образующаяся дифенилмочевина не растворяется в большинстве органических растворителей и потому легко может быть удалена из реакционной смеси фильтрованием. Нерастворимость дифенилмочевины служит, по-видимому, также причиной того, что равновесие в реакциях силил-протонного обмена в этом случае практически нацело сдвинуто в правую сторону. Силилпроизводные мочевины, которые не удалось получить с помощью ГМДС¹⁸, легко образуются при перемешивании смеси *N*-триметилсилил-*N,N'*-дифенилмочевины с соответствующим производным мочевины в ацетонитриле при 30–35°²². Реакция заканчивается в течение нескольких минут или нескольких часов в случае особо труднорастворимых соединений. Таким способом, в частности, были получены *N,N'*-бис(триметилсилил)тиомочевина с выходом 82% и *N,N*-диметил-*N'*-триметилсилилмочевина с выходом 79%.

Реакцией силилирования по амидной группе был получен и ряд циклических аналогов мочевины.

Так, при нагревании мочево́й кислоты в среде триэтиламиносилана образуется с выходом 90% тетра-(триэтилсилил)мочевая кислота, которая может существовать как в лактамной, так и в лактимной форме³⁷:

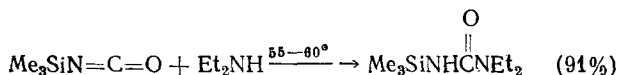


При взаимодействии 4,5-диаминоурацила с ГМДС образуется 2,6-бис(О-триметилсилил)-4,5-бис(триметилсилиламино)урацил, циклизующийся при реакции с фосгеном до производного мочевого кислоты³⁸, которое не удастся получить без применения силильной защиты:



в. Реакции изоцианатосиланов с аминами

Кремнийорганические производные мочевины различного строения: $R_3SiNHCON<$, $R_2Si(NHCON<)_2$, $RSi(NHCON<)_3$ и $Si(NHCON<)_4$ (где R=алкил, арил или алкокси-группа), как правило, с хорошими выходами образуются по реакции соответствующих моно- или полиизоцианатосиланов с алифатическими, ароматическим первичными и вторичными аминами *^{18, 39-50}, например:

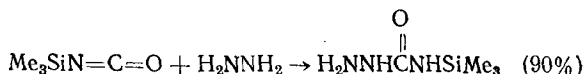


Исключение составляют низкоосновные амины (дифениламин, ГМДС), которые не реагируют с Me_3SiNCO даже в жестких условиях⁴¹, а также реакция H_3SiNCO с NH_3 при -78° , приводящая к образованию моно-силана SiH_4 и нелетучего твердого остатка⁴⁸.

По активности в реакции с изоцианатосиланами амины могут быть расположены в следующий ряд⁴⁰: $AlkNH_2 > Alk_2NH > ArNH_2 \gg ArNHR > > Ar_2NH$.

В ряду изоцианатосиланов $Si(NCO)_4$ обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с его алкил- и арилзамещенными производными^{41, 45, 49}.

При взаимодействии изоцианатосиланов с гидразинами получены силлизамещенные семикарбазиды²¹:

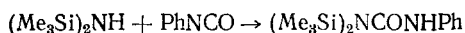


* В ранних работах по изучению взаимодействия изоцианатосиланов с аминами был сделан ошибочный вывод о протекании реакции через отщепление силильной группы с образованием органических мочевины^{49, 51}.

г. *Взаимодействие аminosиланов и силанов
с органическими изоцианатами*

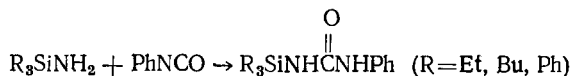
Реакции с моноизоцианатами. Удобным способом получения N-силилмочевин явилась реакция органоаминосиланов и силанов с органическими изоцианатами, обнаруженная в 1964 г. независимо друг от друга несколькими группами авторов: Жинкиным⁵², Клебе⁵³, Оэртелем^{54, 55} и Финком⁵⁶⁻⁵⁸ с сотр.

Согласно опубликованным до этого сообщениям Ваннагата с сотр.^{18, 21, 59, 60} о взаимодействии органических изоцианатов с соединениями, содержащими одновременно Si—N- и N—H-связи (силиламины, силилгидразины, силилгидроксиламины) считалось, что реакция протекает лишь по N—H-связи с миграцией атома водорода к азоту изоцианатной группы, например:

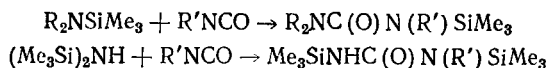


Однако приводимые при этом в качестве доказательства структуры образующихся соединений, данные их гидролиза до соответствующих органических производных мочевины нельзя считать убедительными, так как и в случае протекания реакции по связи Si—N вследствие силил-протонного обмена в N-силилмочевинах⁵³ гидролиз должен был давать те же результаты.

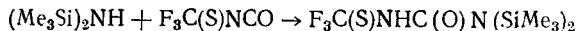
Подробное изучение этой реакции названными выше авторами^{26, 36, 52-58, 61-65}, и в первую очередь Жинкиным с сотр.^{52, 61-63, 66, 67}, показало, что с изоцианатами реагируют органоаминосиланы и силаны, содержащие не только первичный, но и вторичный и третичный атомы азота, т. е. соединения, не содержащие N—H-связей. В случае одновременного присутствия Si—N- и N—H-связей последняя не принимает непосредственного участия в реакции с изоцианатом, а взаимодействие протекает преимущественно по связи Si—N. Исключение составляет * лишь реакция изоцианатов с аminosиланами, содержащими первичный атом азота, которая на основании изучения строения конечных продуктов протекает по классической схеме изоцианатной конденсации, т. е. с миграцией атома водорода от азота аminosилана к атому азота изоцианатной группы^{62, 66, 70}.



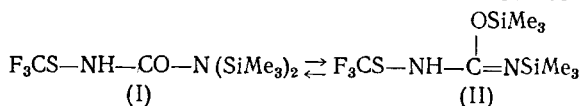
При взаимодействии других органоаминосиланов и органосиланов с изоцианатами в соотношении 1:1 происходит разрыв Si—N-связи и переход триорганосилильной группы к атому азота изоцианата с образованием кремнийорганических мочевины^{26, 36, 52-56, 58, 61-63, 66, 71, 72}.



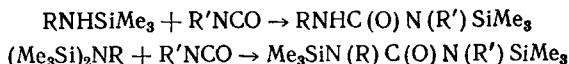
* По данным Хааса^{68, 69} трифторметилсульфенилоизоцианат реагирует с ГМДС также с расщеплением N—H-, а не Si—N-связи:



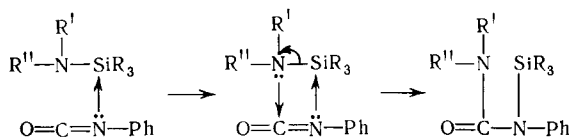
Хотя полученная мочевина подобно N,N-бис-силилзамещенным амидам имеет в спектре ПМР два типа сигналов Me₃Si-групп, авторы приписывают это заторможенному вращению вокруг C—N-связи и считают, что имеет место структура (I), а не (II):



Этот вывод подтверждается также данными ИК-спектра.

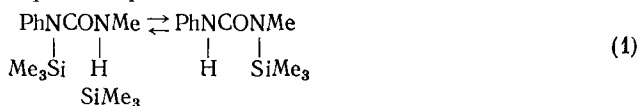


Механизм реакции включает, по-видимому, образование нестабильного четырехзвенного комплекса, в котором смещение электронной плотности к атому азота аминосилана или силазана приводит к ослаблению Si—N-связи и ее разрыву, а также разрыву π -связи C=N в изоцианатной группе^{63, 66, 73, 74}.



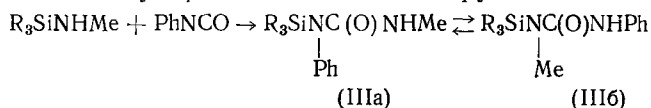
где $\text{R}' = \text{H, Alk}$; $\text{R}'' = \text{H, Alk, Ar, SiR}_3$

Как следует из данных спектров ПМР, силилмочевины с протоном и триорганосилильной группой соответственно при N- и N'-атомах могут в присутствии растворителя претерпевать внутри- (схема 1) или межмолекулярный (схема 2) протон-триметилсилильный обмен⁵³:



В зависимости от растворителя и характера радикалов у атомов кремния и азота равновесие может быть смещено в сторону одного из изомеров.

Наличие силил-протонного обмена подтверждено также изучением продуктов присоединения оптически активного N-(метил-фенил- α -нафтилсилил)метиламина к фенилизотиоцианату^{73, 74}. Было показано, что реакция протекает с сохранением конфигурации у атома Si (стереоспецифичность реакции $>90\%$), а образующаяся оптически активная силилмочевина (IIIa) подвергается в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) быстрой, а в бензольном растворе — медленной рацемизации, которая сильно ускоряется при нагревании*. Спектры ПМР IIIa после многочасового стояния указывают на то, что имеет место переход IIIa в IIIb в результате межмолекулярного обмена Me_3Si -группами:

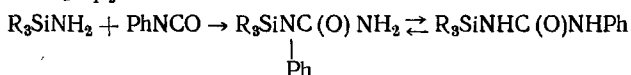


где $\text{R}_3\text{Si} = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}^*$.

В связи с возможностью силил-протонного обмена в силилмочевинах не исключено, что вышеприведенная аномальная (в серии реакций изоцианатов с аминосиланами) реакция с первичными аминосиланами^{62, 66, 70} в действительности протекает не по N—H-, а по Si—N-связи, а конечный продукт реакции является следствием быстрого внутри- или

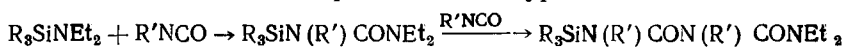
* Не содержащие N—H-связей силилмочевины, как было показано Кауфманом с сотр.⁷⁴ на примере аддукта (1:1) PhNCO и оптически активного силиламина ($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$)(C_6H_5)(CH_3)SiN(CH_3)₂, не рацемизуются.

межмолекулярного силилирования образующейся вначале N-триметил-силил-N-фенилмочевины, которое в данном случае облегчается наличием свободной NH_2 -группы:



N-Силилмочевины, образующиеся при взаимодействии эквимольных количеств изоцианата и аминосилана (или силазана) могут легко вступать в дальнейшую реакцию с избытком изоцианата, причем в зависимости от того, имеются в мочеине только Si—N- или Si—N- и N—H-связи, реакция протекает по-разному.

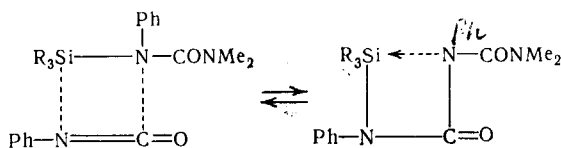
Не содержащие N—H-связей силилмочевины, полученные из третичных силиламинов R_2NSiMe_3 , реагируют с изоцианатом так же, как и исходные силиламины, т. е. с миграцией триорганосилильной группы к азоту изоцианата. При этом с хорошими выходами образуются соответствующие силилзамещенные производные биуретов ^{36, 57, 63–65}:



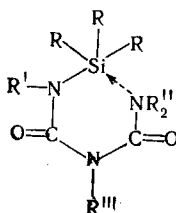
Эти же соединения могут быть получены и при действии избытка изоцианата непосредственно на третичные силиламины ⁶³.

При нагревании силилбиуретов (например, в процессе их перегонки) они разлагаются на исходные компоненты ⁵⁷, поэтому в зависимости от температурных условий соединения могут находиться в равновесии с исходными силилмочевиной и изоцианатом, причем многократное смещение равновесия в ту или другую сторону не приводит к рацемизации ⁷⁴.

Для образования силилбиуретов и обратного отщепления изоцианата предложен механизм, аналогичный механизму реакции изоцианатов с аминосиланами ⁷⁴:



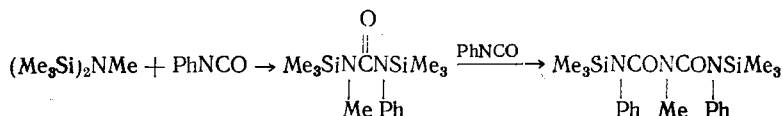
Связь Si—N в силилбиуретах более устойчива к гидролизу по сравнению с силилмочевинами, а дальнейшая реакция по этой связи с избытком изоцианата не протекает или протекает с трудом ⁵⁷. Финк объясняет этот факт стабилизацией молекулы за счет внутримолекулярной координации с образованием следующей устойчивой циклической структуры ^{57, 64}:



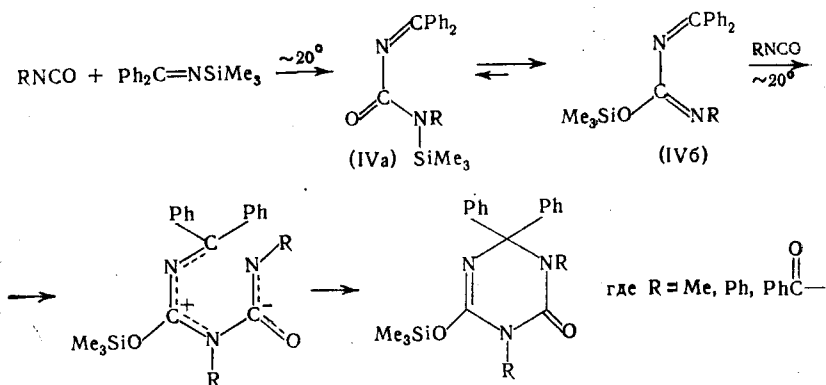
Так как эти соединения при нагревании регенерируют свободный изоцианат и обнаруживают все реакции по изоцианатной группе, они были запатентованы в качестве «скрытых» изоцианатов, которые, в от-

личие от свободных изоцианатов, выгодно отличаются гидролитической устойчивостью и нелетучестью⁶⁴.

По той же схеме, что и для третичных силиламинов, реагируют с изоцианатом не содержащие N—H-связей силилмочевины, образующиеся из N-алкилсилазанов^{52, 53, 62, 63, 66}:



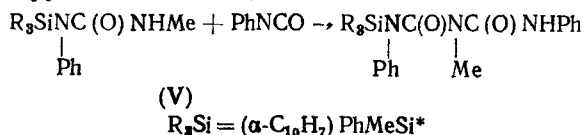
Специфично протекало взаимодействие изоцианатов с N-триметилсил (дифенилметил) амином⁷⁵. При соотношении реагентов 1:1 реакция избирательно проходит с расщеплением Si—N-связи до силилмочевин, однако при избытке изоцианата образуются не силилбиуреты, как обычно, а производные триазинона. Авторы⁷⁵ объясняют это 1,4-циклоприсоединением к C—N-связи изоцианата изомерной (имидной) формы силилмочевины (IVб) по схеме:



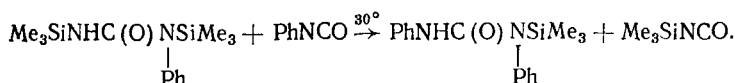
Эта реакция подтверждает возможность существования силилмочевин в изоамидной форме. Наличие таутомерного равновесия IVa \rightleftharpoons IVб подтверждается также изучением температурных изменений в ПМР спектрах IV⁷⁵.

Направление реакции в случае мочевины, содержащих одновременно Si—N- и N—H-связи, изучено недостаточно, а в ряде случаев вовсе не выяснено из-за неустойчивости продуктов присоединения.

Так, по данным Кауфмана с сотр.⁷³ при действии избытка изоцианата на оптически активную силилмочевину (V) реакция протекает по N—H-связи с сохранением конфигурации и образованием оптически активного силилбиурета:



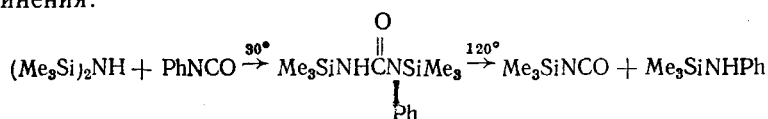
Однако в случае содержащей N—H-связь силилмочевины, полученной из ГМДС и PhNCO (1:1) дальнейшее действие второй молекулы изоцианата уже в мягких условиях приводит к образованию триметилизоцианатосилана и дифенилсилилмочевины^{52, 53, 66}:



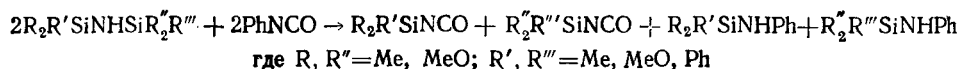
Эти же продукты были выделены и при непосредственном взаимодействии ГМДС с PhNCO в соотношении 1 : 2^{52, 63, 66}.

При повышенной температуре состав продуктов реакции аminosилазов с изоцианатами является, как правило, аномальным, что, очевидно, обусловлено термической неустойчивостью промежуточно образующихся силилмочевин, склонностью их к таутомерным превращениям и рядом других факторов.

Так, при $\sim 120^\circ$ ГМДС реагирует с PhNCO с образованием Me_3SiNCO и PhNHSiMe_3 ^{61, 66}. Поскольку эти же продукты образуются при нагревании N,N'-бис(триметилсиллил)-N-фенилмочевины до 120° ⁶¹, очевидно, что реакция протекает через промежуточное образование этого соединения:

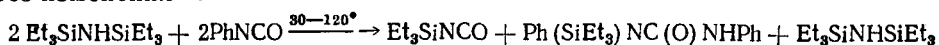


Другие гексаорганодисилазаны, за исключением гексаэтилдисилазана, реагируют с PhNCO при повышенных температурах аналогично, причем силазаны, содержащие различные радикалы у атома кремния, образуют два изоцианата и два триорганосилиламина в примерно одинаковых количествах⁶⁷:

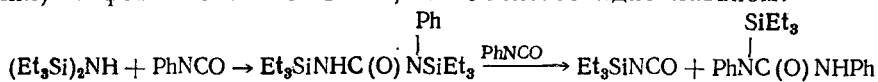


Природа органического радикала, связанного с атомом кремния, не оказывает существенного влияния на ход этой реакции.

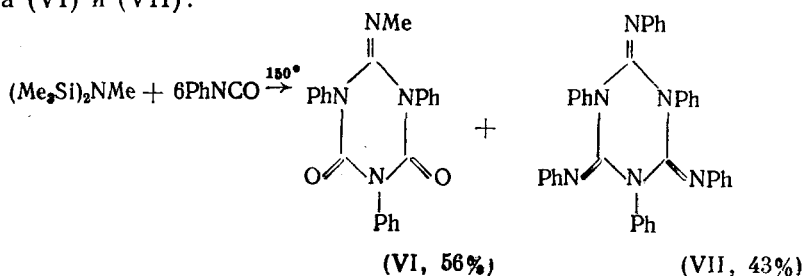
По иному реагирует с PhNCO гексаэтилдисилазан. Независимо от температурных условий взаимодействие эквимольных количеств реагентов приводит к образованию Et_3SiNCO и N,N'-дифенил-N'-триэтилсиллмочевины, причем половина взятого в реакцию силазана остается без изменения⁶⁷:



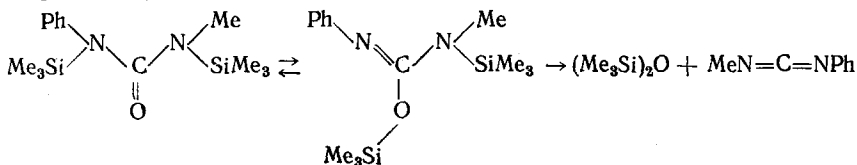
Такое течение реакции авторы⁶⁷ объясняют тем, что скорость взаимодействия PhNCO с образующейся на первой стадии N,N'-бис(триэтилсиллил)-N'-фенилмочевиной выше, чем с гексаэтилдисилазаном:



Своеобразно реагируют изоцианаты при повышенных температурах и с N-алкилированными дисилазанами. Например, Ито с сотр.⁷⁶ показали, что гептаметилдисилазан с избытком PhNCO образует производные триазина (VI) и (VII):

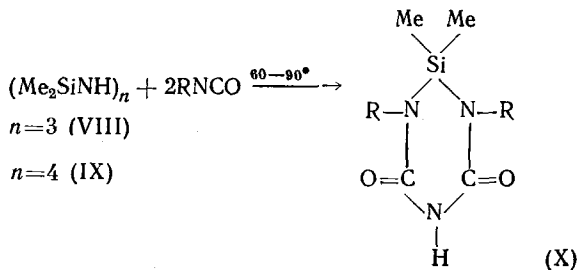


Полагают, что образование (VI) вызвано β -элиминированием изоформы первоначально образующейся силилмочевины (аддукта 1:1) до метилфенилкарбодиимида:



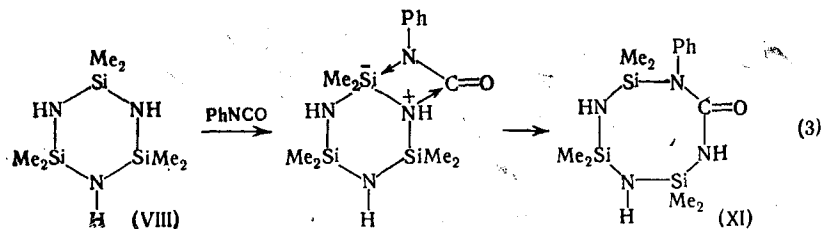
который и вступает затем в реакцию циклизации с двумя молями PhNCO, давая VI. Образование VII может быть объяснено двояко: 1) аддукт гептаметилдисилазана с PhNCO (1:2) претерпевает аналогичное разложение (с декарбоксилированием) до дифенилкарбодиимида, который затем тримеризуется и 2) происходит декарбоксилирование PhNCO с последующей тримеризацией образующегося дифенилкарбодиимида.

Как показал Финк^{56, 77, 78}, взаимодействие органических изоцианатов с циклическими силазанами протекает так же, как и с силиламинами по связи Si—N, а при наличии N—H-связи последняя не принимает участия в реакции. Так, циклосилазаны (VIII) и (IX) энергично взаимодействуют с органическими изоцианатами, образуя производные 1,3,5-триаза-2-силациклогександионов^{56, 77, 78}, являющиеся циклическими аналогами силилбиуретов:



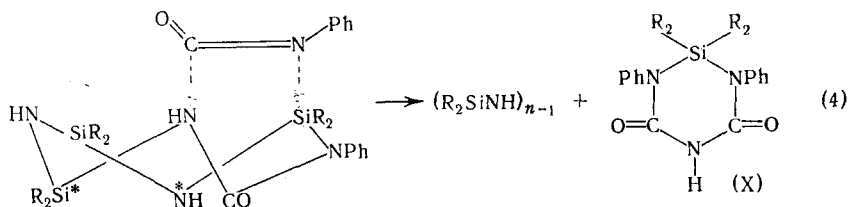
Структура полученных соединений была доказана гидролизом (при R=Ph образуется 1,5-дифенилбиурет), спектрами ПМР и рентгеноструктурным анализом⁷⁹.

Согласно предложенному механизму реакции^{56, 77}, первоначально протекает, по-видимому, циклоприсоединение по Si—N-связи силазана по схеме (3):



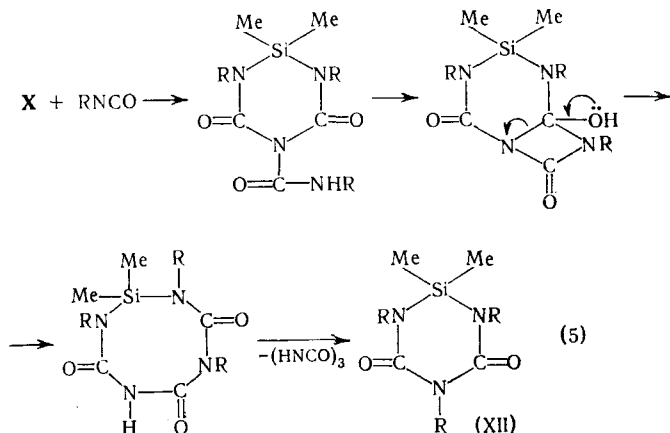
Образующийся гетероцикл (XI) может далее реагировать двояко: присоединять следующую молекулу PhNCO по Si—N-связи, соседней с PhN—Si-группой, или же вступать в реакцию по схеме (4), где трансаннулярное взаимодействие между Si* и N*-атомами приводит к суже-

нию цикла и элиминированию циклосилазана:



При использовании избытка изоцианата (из расчета 2 моля PhNCO на одну структурную единицу Me_2SiNH) количество молей образующегося **X** не соответствует теоретически рассчитанному. В этом случае, в зависимости от соотношения исходных реагентов и типа силазана, образуется большее или меньшее количество неидентифицированных продуктов, что трактуется в пользу ступенчатого протекания реакции по Si-N -связям силазана, так как при протекании ее одновременно по всем связям Si-N образование этих продуктов не находит объяснения.

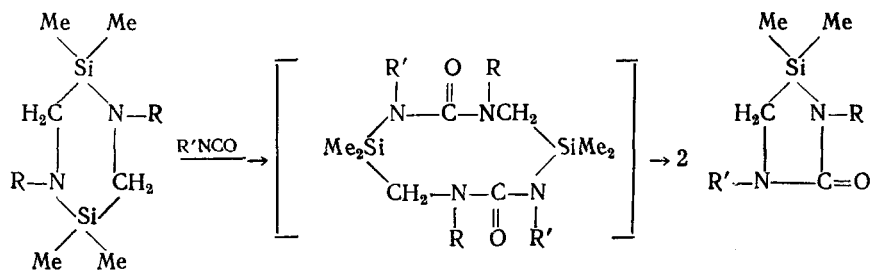
При повышенной температуре ($120-160^\circ$) дальнейшее взаимодействие изоцианата с 1,3,5-триаза-2-силациклогександионами (**X**) или непосредственная реакция циклосилазанов с большим избытком изоцианата приводит через стадию неустойчивых макроциклических соединений к образованию 1,3,5-тризамещенных производных 2,2-диметил-1,3,5-триаза-2-силациклогександионов (**XII**)^{56, 77}. Реакция может быть представлена как циклоприсоединение по RNSi-N -связи, согласно уравнению (3) или как переацилирование изоцианатом (схема 5), протекающее через образование восьмичленного цикла с последующим отщеплением циануровой кислоты:



Применение избытка диизоцианата в этой реакции приводит к соединениям (**XII**) со свободными NCO -группами^{56, 80, 81} (например $\text{R-3-NCO-4-MeC}_6\text{H}_3$, $-(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ или $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ соответственно для *p*-толуилен-, гексаметилен- и дифенилметандиизоцианатов).

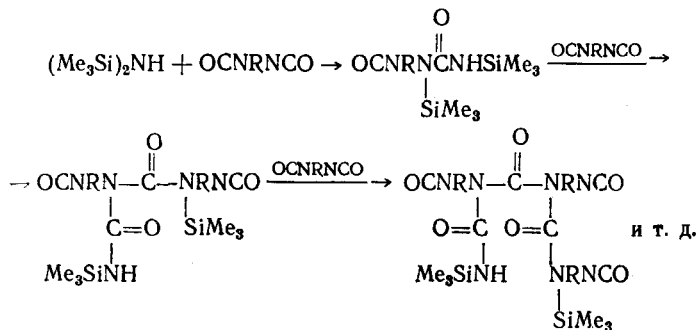
Циклические аминосиланы — производные недавно открытой гетероциклической 2,5-дсилапиперазиновой системы⁸² энергично реагируют с изоцианатами с образованием пятичленных силацикломочевин. На первой стадии, очевидно, образуются десятичленные продукты внедрения двух молей изоцианата, которые благодаря легкости трансаннулярных взаимодействий атомов Si и N перегруппировываются в пятичлен-

ные циклы⁸²:

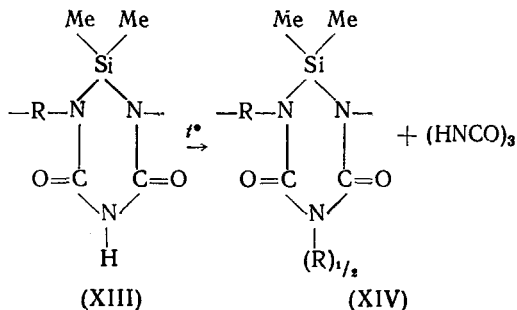


Реакции с диизоцианатами. Реакции органоаминосиланов и силанов с диизоцианатами протекают аналогично реакциям этих соединений с моноизоцианатами и приводят, в зависимости от условий, соотношения реагентов и функциональности аминосилана, к образованию мономерных или полимерных силлизамещенных мочевины и биуретов^{63, 66, 78, 82-87}, причем ароматические диизоцианаты отличаются большей реакционной способностью по сравнению с алифатическими⁶⁶.

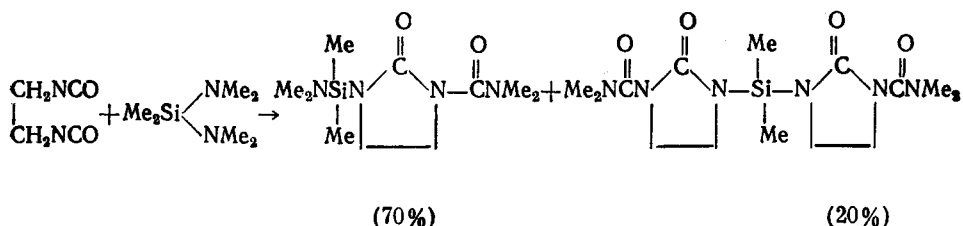
Не удалось осуществить реакцию между гексаметилендиизоцианатом и ГМДС⁶³. При температуре 30—35° взаимодействие не протекает, а при 80° происходит полимеризация диизоцианата. ГМДС при этом полностью возвращается из реакции. При использовании избытка диизоцианата до 10-кратного также наблюдается образование полиизоцианата. Очевидно, при повышенных температурах ГМДС служит лишь катализатором этого процесса. Предложена следующая схема реакции⁶³:



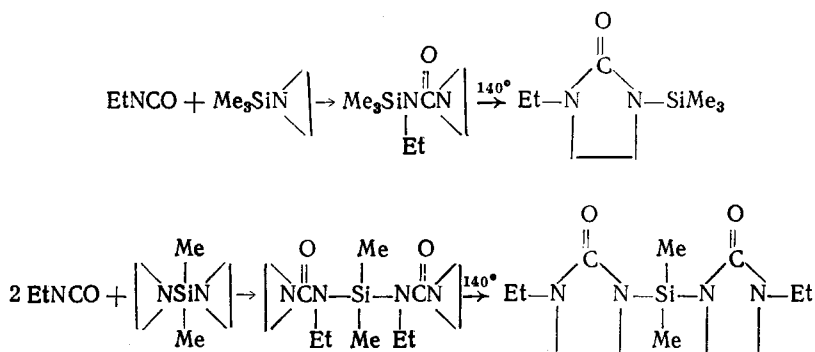
Реакция гексаметилциклотрисилазана с диизоцианатами при 110° приводит к образованию прозрачных, эластичных линейных полимеров со структурными единицами (XIII), которые при нагревании выше 110° разлагаются с отщеплением циануровой кислоты до сшитых полимеров со структурными единицами (XIV), обладающих высокой устойчивостью к действию кислот⁷⁷:



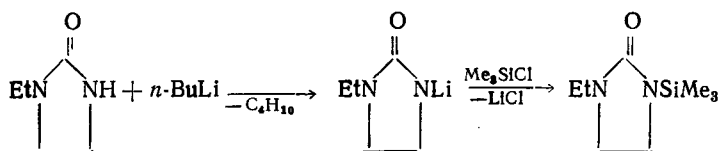
Интересную реакцию с образованием циклических производных силлмочевины (N-силлимидазолидинонов) наблюдали Шерер и Шмидт⁸⁸:



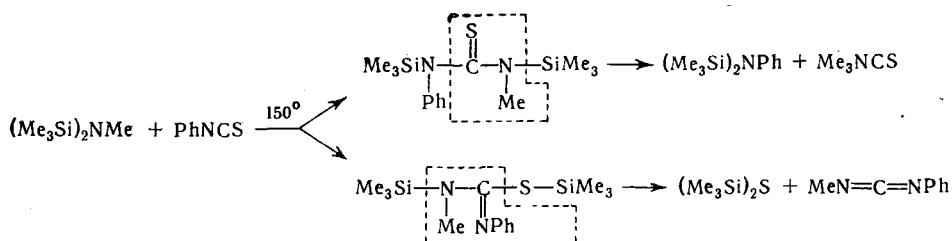
По данным тех же авторов⁸⁹ производные N-силлимидазолидинона могут быть получены и другим способом: термической перегруппировкой с расширением цикла силлмочевин, образующихся при реакции моноизоцианатов с N-силлазиридинами:



или через Li-производное имидазолидинона:

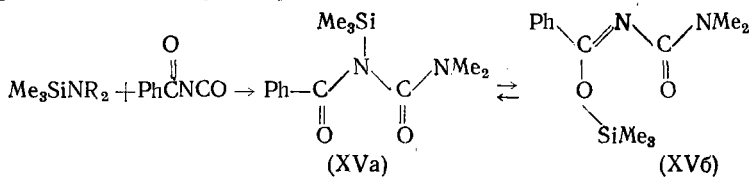


Реакции с изотиоцианатами. Присоединение силламинов и силазанов к изотиоцианатам^{53-55, 57, 61, 62, 66, 74, 90} протекает по той же схеме, что и к изоцианатам, но значительно менее энергично^{66, 90} и приводит к соответствующим кремнийорганическим производным тиомочевины. В жестких условиях, как было показано на примере реакции гексаметилдисилазана с PhNCS⁹⁰, в отличие от изоцианатов, возможно присоединение не только по C=N- но и по C=S-связи, что подтверждается составом продуктов распада промежуточно образующихся соединений:

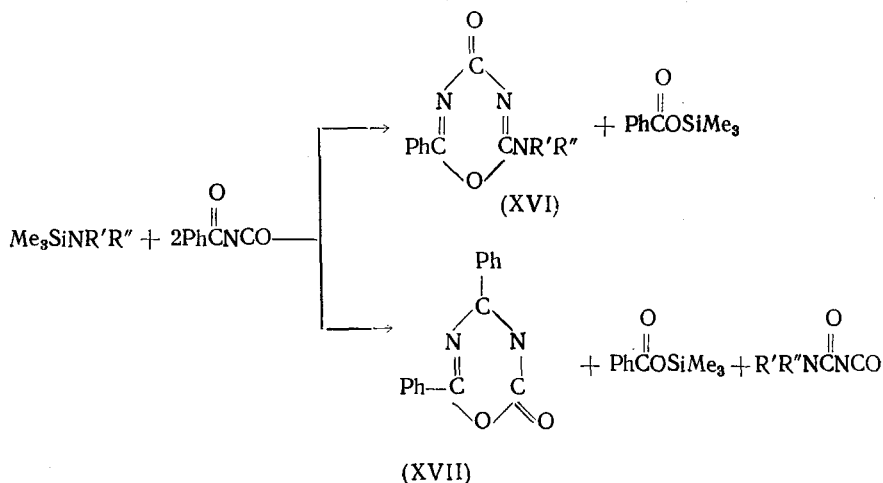


Реакции с ацилизоцианатами. Особенность реакции аминосиланов с ацилизоцианатами заключается в способности последних реагировать не только по типу 1,2-, но и по типу 1,4-присоединения.

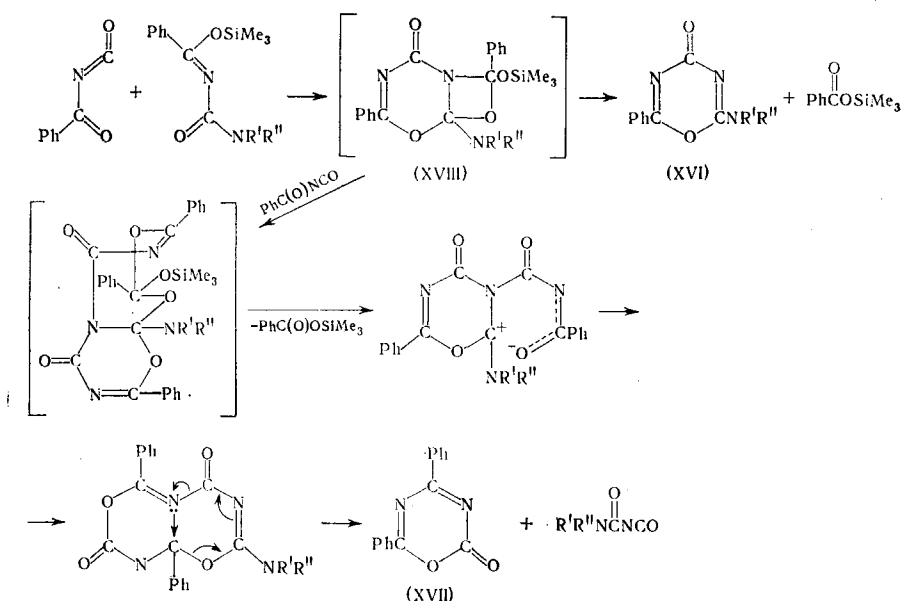
Так, из N-триметилсилилдиалкиламинов и бензоилизоцианата (1:1) образуются с хорошим выходом N-триметилсилил-N-бензоил-N',N'-диалкилмочевины (1,2-присоединение), для которых по данным спектров ПМР предполагают таутомерию XV а \rightleftharpoons XV б⁹¹⁻⁹³:



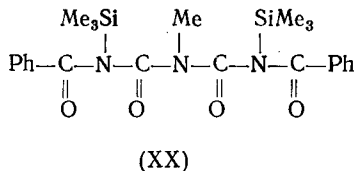
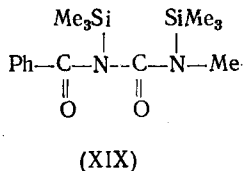
Действие на образующуюся мочевины второй молекулы ацилизоцианата или реакция силиламина с двумя молями ацилизоцианата приводят (в отличие от реакции с изоцианатами) не к силилбиуретам, а к производным оксадиазинона (XVI, XVII), бензилокситриметилсилану и N,N-диалкилкарбаминоилизоцианату:



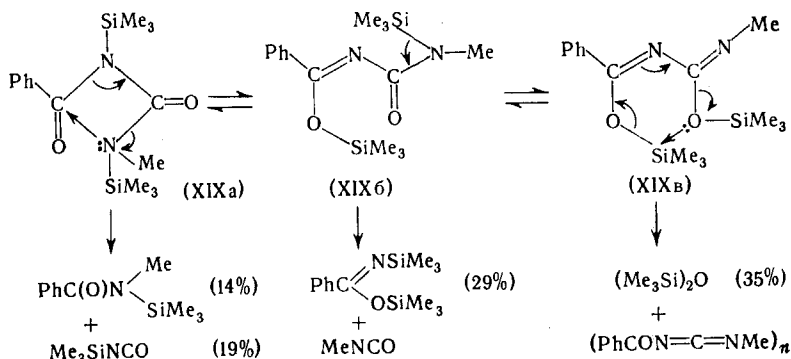
Эта реакция рассматривается как одно из доказательств существования изоформы силилмочевины. Образование оксадиазинонов (XVI) и (XVII) можно объяснить 1,4-присоединением именно этой формы силилмочевины к бензоилизоцианату^{91, 92}. Механизм реакции включает, очевидно, образование нестабильного аддукта (1:1) XVIII и его последующие превращения по схеме^{91, 92}:



В отличие от N-(триметилсилил)диалкиламинов гептаметилдисилазан $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ образует с бензоилизоцианатом, в зависимости от соотношения реагентов аддукт 1:1 (XIX) или 1:2 (XX)⁹³:

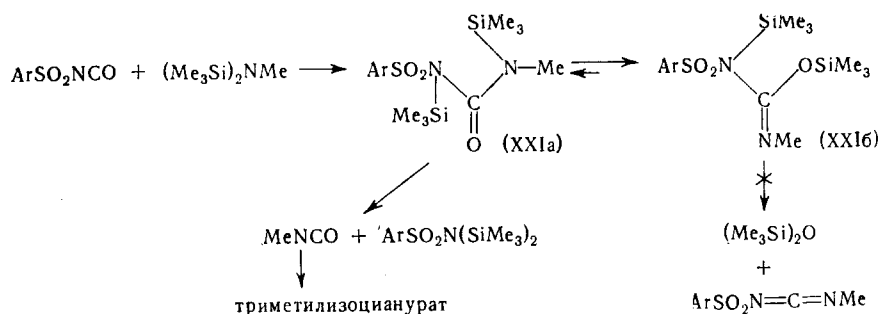


Аддукт (XIX) по данным спектра ПМР представляет собой смесь по меньшей мере двух изомеров, а состав образующихся при его пиролизе продуктов указывает на возможность существования трех изомеров (XIX)⁹³:

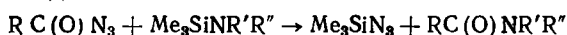


Реакции с сульфоилизоцианатами. Сульфоилизоцианаты реагируют с аминсилазами (в соотношении 1:1), образуя с количественным выходом N-силзамещенные сульфорилированные мочевины, для которых преобладающей является карбонильная форма (XXI а)⁹⁴. Это подтверж-

дается данными ИК- и ПМР-спектров, а также составом продуктов пиролиза соединений, при котором в отличие от пиролиза аналогичных аддуктов из изоцианатов и аminosиланов образуются органический изоцианат (или его тример) и N,N-бис(триметилсилил)сульфамид:

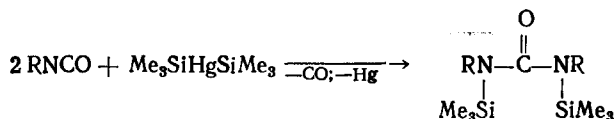


В заключение этого раздела можно отметить, что помимо непосредственного взаимодействия аminosиланов с изоцианатами N-силилмочевины образуются также при взаимодействии аminosиланов с азидами карбоновых кислот⁹⁵. При низкой температуре в присутствии каталитических количеств AlCl_3 или при температуре, близкой к температуре разложения азида, эта реакция протекает как обменная с образованием силилазидов и амидов кислот:



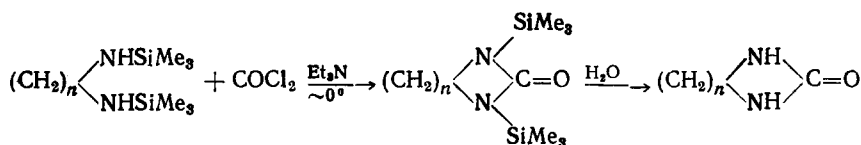
При превышении этой температуры азид кислоты разлагается с выделением изоцианата, который и реагирует дальше с присутствующим силиламином до силилмочевин. Таким путем, в частности, были получены с хорошим выходом триметилсилилзамещенные производные N-фенил-N'-бутил- и N-фенил-N'-бензилмочевины (положение силильного остатка в мочевилах не определялось).

При взаимодействии изоцианатов с бис(триметилсилил)ртутью в среде гексаметапола получены бис-силилмочевины⁹⁶:

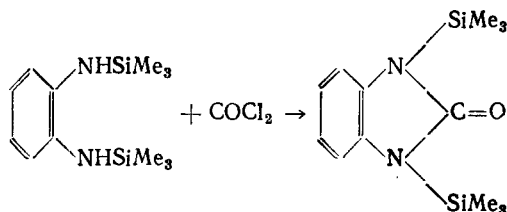


д. Прочие методы синтеза

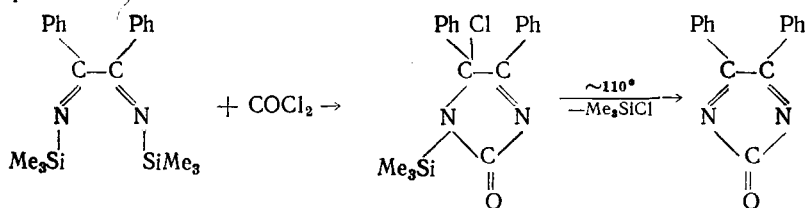
Как показали в 1960 г. Биркофер с сотр.⁹⁸, циклические производные силилмочевин образуются с выходом 60—75% при реакции фосгена с бис-силилзамещенными три- и тетраметилендиаминами в присутствии триэтиламина. При гидролизе или метанолизе этих соединений с количественным выходом получены органические производные мочевины, которые не могут быть синтезированы прямым фосгенированием ω, ω' -диаминов:



N,N'-Бис(триметилсилил)-о-фенилендиамин в тех же условиях реагирует с COCl_2 до N,N-бис(триметилсилил)бензимидазола-2³⁸:



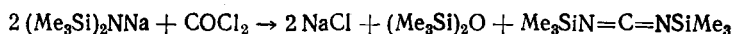
а бензил-бис(триметилсилил)имин при -10° превращается в термически неустойчивый силилимидазолин⁹⁷, распадающийся при нагревании до 4,5-дифенил-имидазола-2:



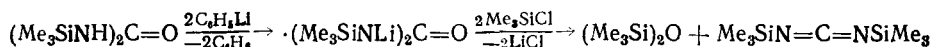
В противоположность этому ГМДС с фосгеном реагирует не до силилзамещенных мочевины, как следовало ожидать, а преимущественно по схеме¹⁸:



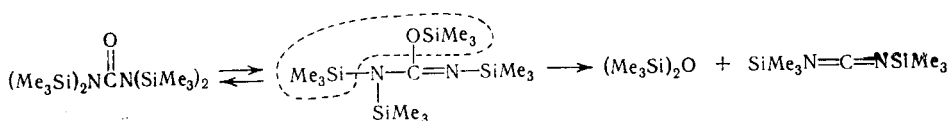
Взаимодействие металлизированного ГМДС с COCl_2 также не привело к получению ожидаемой тетрасилилзамещенной мочевины^{18, 98, 99}. В качестве основных продуктов этой реакции, механизм которой авторам не удалось выяснить, были выделены устойчивый бис(триметилсилил)карбодиимид и гексаметилдисилоксан:



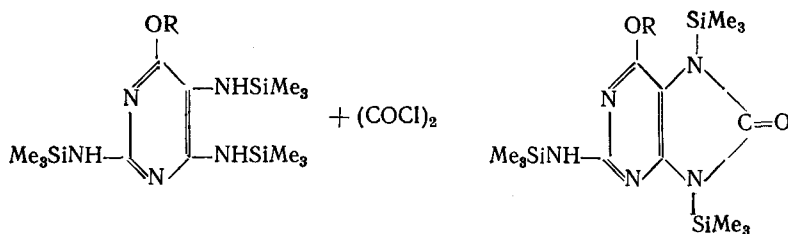
Не привела к успеху и попытка получить тетрасилилзамещенную мочевины через Li-производное бис(триметилсилил)мочевины^{98, 99}. Несмотря на образование хлорида лития из реакции были выделены те же продукты:



Очевидно, тетрасилилмочевины все же образуются в качестве промежуточных продуктов этих реакций, однако из-за термической нестабильности распадаются затем до указанных выше соединений. Учитывая склонность N-силилмочевин (и вообще силиламидов) к таутомерии, а также обнаруженную ранее термическую неустойчивость соединений с системой связей $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{X}$ (X =электроотрицательная группа)^{7, 100}, наиболее вероятной представляется следующая схема реакции распада:



2,4,5-Трис(триметилсилиламино)пиримидины при обработке хлористым оксалилом образуют соединения с фрагментом мочевины в системе цикла — силилзамещенные пурины¹⁰¹:



2. Физические свойства

N-Силилмочевины в зависимости от заместителей у кремния и при атомах азота представляют собой жидкие, маслообразные или кристаллические вещества, в большинстве случаев хорошо растворимые в ацетоне, четыреххлористом углероде, хлороформе, эфире, диоксане и ТГФ, труднее — в бензоле, толуоле, ксилоле, бензине^{18, 41, 53, 66}. Растворимость их в петролейном эфире, как правило, невысока. Частично замещенные при азоте производные, такие как $\text{Si}(\text{NHCONHPh})_4$ и $(\text{OCN})_2\text{Si}(\text{NHCONHPh})_2$ не имеют четкой температуры плавления и аналогично мочеvine плохо растворяются в органических растворителях⁴¹. Кристаллические продукты сублимируются при нагревании в вакууме, что может быть использовано для их очистки^{18, 41, 53}.

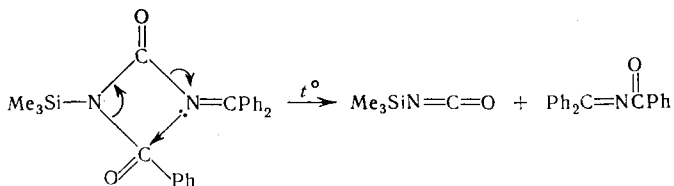
Термическая устойчивость N-силилмочевин специально не изучалась, но, очевидно, она колеблется в широких пределах и зависит, в основном, от строения и присутствия побочных примесей.

Так, соединения $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NPh}_2$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHCONPh}_2)_2$ полностью распадаются при $\sim 250^\circ$ на изоцианатосилан и дифениламин. Эта реакция предложена для препаративного получения изоцианатосиланов⁶. При нагревании мочевины с ГМДС при $90\text{--}110^\circ$ в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образуется с выходом свыше 90% Me_3SiNCO , что также свидетельствует о термической неустойчивости промежуточно образующейся силилмочевины.

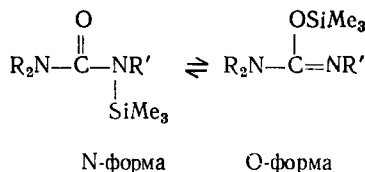
Напротив, соединение $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NEt}_2$ устойчиво в отсутствие влаги до 300° , а при нагревании $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NBu}_2$ и $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NMe}_2$ до 220° происходит лишь их сублимация⁴¹. В то же время, по данным других авторов¹⁸, в присутствии ГМДС полное разложение последнего соединения до Me_3SiNCO и Me_2NH происходит уже при температуре кипения ГМДС ($\sim 126^\circ$).

По-видимому, вследствие термической неустойчивости не удалось получить тетракис-(триалкилсилил)мочевину^{98, 99}.

Разложение N-силил-N-ацилмочевин при нагревании протекает с образованием изоцианатосилана и N-(дифенилметил)бензамида⁷⁵:

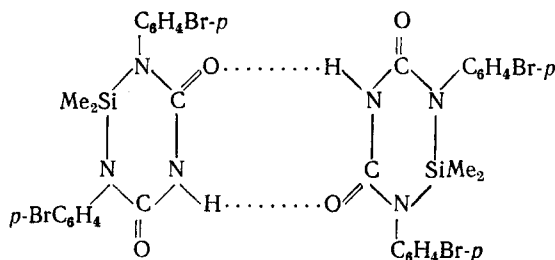


По аналогии с N-триметилсилилзамещенными амидами карбоновых кислот, способными к амид-изоамидной таутомерии с участием Me_3Si -группы³⁰, Клебе с сотр.⁵³ высказали предположение о возможности такого же типа таутомерии и для кремнийсодержащих мочевин:



Сравнение ИК- и УФ-спектров соединений^{11, 18, 41, 52, 56, 61–63, 66, 70, 102} со спектрами модельных молекул не позволяет, однако, сделать однозначных выводов на этот счет. Все соединения имеют полосы поглощения в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерные для вторичных и третичных амидов. Исследование ряда N-органосилил-N'-фенилмочевин⁷⁰ показало, что в твердом состоянии соединения содержат, по-видимому, только связанные водородными связями N—H-группы, тогда как в растворе существуют и неассоциированные группы N—H, которым соответствуют полосы 3413 и 3517 см^{-1} . Из них полоса 3413 см^{-1} отнесена к фенил-NH-группе, а полоса 3517 см^{-1} к группе силил-NH. Полосы 3280 , 3323 , 3324 , 3341 и 3349 см^{-1} , наблюдаемые в спектрах суспензий этих соединений, отнесены соответственно к связанному фенил-NH и силил-NH-группам. Сравнительно высокие значения частот валентных колебаний свободной NH-группы и значительное смещение их при переходе от растворов к суспензиям (от 176 до 194 см^{-1} для разных заместителей у кремния) свидетельствует об амфотерном характере силил-NH-группы и большей подвижности протона этой группы по сравнению с протоном фенил-NH-группы (соответствующее смещение 133 см^{-1}). Одним из вариантов объяснения этого факта является использование неподеленной пары электронов азота в образовании связи с кремнием и водородом, причем степень участия этой пары зависит от характера и силы межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, при образовании водородной связи неподеленная пара электронов локализуется на связи кремний — азот⁷⁰.

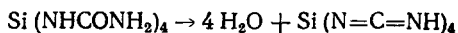
Молекулы 2,6-ди(*p*-бромфенил)-1,1-диметил-1-сила-2,4,6-триазапиримидина (продукта реакции *p*-бромфенилизотиоцианата с ГМДС), согласно рентгеноструктурному анализу, объединены в кристалле водородными связями в пары⁷⁹:



В спектрах силилмочевин, полученных взаимодействием $\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$ или силанов с фенилизотиоцианатом, отсутствует интенсивная полоса валентного колебания связи кремний — азот, которая у исходных соединений наблюдается соответственно при 925 и в области $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$. Исчезновение этой полосы объясняется тем, что соответствующее колебание в силилмочевинах уже не является характеристичным и не наблюдается

в той же области спектра⁶³. Другие авторы к колебаниям Si—N-связи (ν_{as}) в $(Me_3SiNH)_2CO$, $(Me_3Si)_2NC(O)NHPh$ и $Si(NHCONH_2)_4$ относят юлосы соответственно при 850, 848 и 840 cm^{-1} ¹⁸.

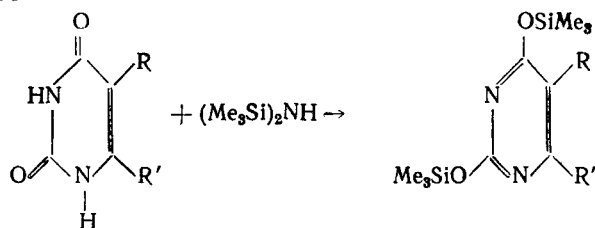
Тетрауреидосилан $Si(NHCONH_2)_4$ обнаруживает в ИК-спектре слабую полосу поглощения при 2175 cm^{-1} , которая становится очень сильной для сублимата при нагревании мочевины в вакууме при 160°. Ее приписывают валентным колебаниям $\nu_{as} N=C=N$ -группы и объясняют это частичным разложением по уравнению¹⁸:



Спектры ПМР ряда силилмочевин приведены в работах^{53, 66, 73, 75, 89, 92-94}.

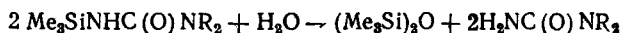
Изучение характера сигнала Me_3Si -группы в зависимости от температуры показывает, что для ряда силилмочевин, например $Me_3SiN(Me)C(O)NMe_2$ и $PhSO_2N(SiMe_3)C(O)NMe_2$, не происходит расщепления сигнала протонов этой группы при низких температурах⁹². Это свидетельствует или об отсутствии заметной таутомерии или о наличии смеси О- и N-форм с их очень быстрым переходом друг в друга уже при низких температурах. Для других соединений, например, для $PhC(O)N(SiMe_3)C(O)NR_2$ ^{76, 92}, $Ph_2C=NC(O)N(SiMe_3)R$ ⁷⁵, напротив, при температурах от -43° и ниже наблюдается расщепление сигнала на два, что истолковывается в пользу 1,3-переноса Me_3Si -группы, т. е. наличия О-силильной формы мочевины (амидо-изоамидная таутомерия). В пользу наличия изоамидной формы свидетельствует, как уже отмечалось выше, и ряд химических превращений силилмочевин^{75, 76, 92}.

Для некоторых циклических силилмочевин установлена только О-форма. Например, при силилировании производных урацила ГМДС образующиеся силилпроизводные имеют структуру силокси-пиримидинов, а не N-силилурацилов^{23, 103}:



3. Химические свойства

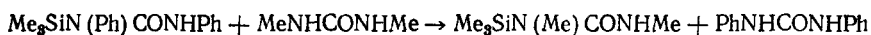
Большинство силилмочевин являются гидролитически неустойчивыми соединениями^{18, 41, 52, 55, 57, 61-63, 66, 68, 69, 73, 95, 104} быстро распыляющимися во влажном воздухе⁶⁶. Гидролиз их протекает с разрывом связей Si—N и образованием органосилоанолов (или органосилоксанов) и органических производных мочевины^{41, 68, 73, 75, 95}:



В отличие от мочевины несимметричного строения, N,N'-бис(триметилсилил)мочевина, наоборот, гидролизуетс водой с большим трудом¹⁸. По мнению авторов, в этом случае имеет место перераспределение электронной плотности в направлении, снижающем двоевязанность атомов Si и N, что в итоге понижает нуклеофильную уязвимость атома кремния.

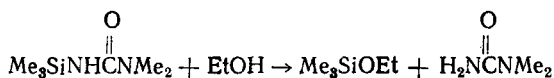
Не исключено, впрочем, что медленный гидролиз обусловлен протеканием реакции в гетерогенной среде вследствие плохой растворимости силилмочевины в воде.

N-Силилмочевины, особенно ароматические, подобно силиламидам карбоновых кислот, являются сильными силилирующими агентами^{22, 25, 26, 36}. Реакции их с аминами и гидроксилсодержащими соединениями протекают с высокой скоростью уже при комнатной температуре и приводят к количественному образованию соответствующих силилпроизводных при условии удаления (или в некоторых случаях без удаления) одного из компонентов равновесной смеси. Например, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Ph})\text{CONHPh}$ и N,N'-диметилмочевина через 1 минуту при 20° претерпевают полную конверсию по уравнению²²:

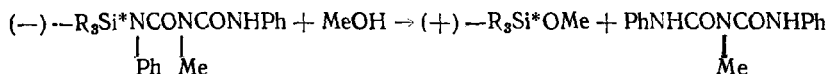
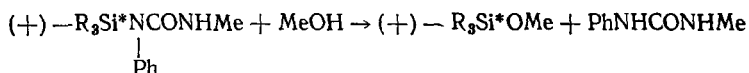


Опыты с соединениями, содержащими активный атом водорода при углеродном атоме (ацетилацетон, нитрометан, нитрил малоновой кислоты), показывают, что они также способны вступать в силил-протонный обмен с силилмочевиной²².

Алкоголиз. При действии спирта на силилмочевины протекает сольволиз с образованием алкоксисиланов и органических производных мочевины^{25, 88, 89, 105}, например:

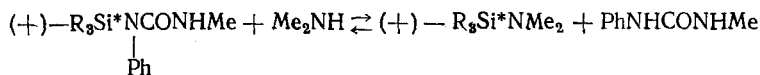


Метанолиз оптически активных силилпроизводных мочевины и биурета сопровождается, за редким исключением⁷⁶, обращением конфигурации у атома Si⁷³, что указывает на S_N2 -механизм этой реакции:

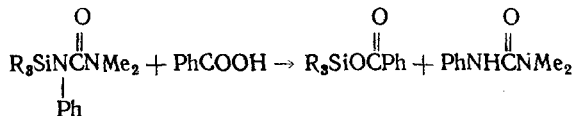


где $\text{R}_3\text{Si}^* = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{PhMeSi}^*$.

Аминолиз. Соединения легко вступают в обратимую реакцию с аминами, которая вследствие плохой растворимости образующихся органических производных мочевины или биурета полностью смещена вправо и также, как и алкоголиз, сопровождается обращением конфигурации⁷³:

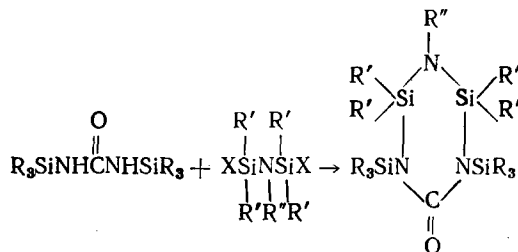


Взаимодействие силилмочевины с кислотами протекает по схеме⁷⁴:

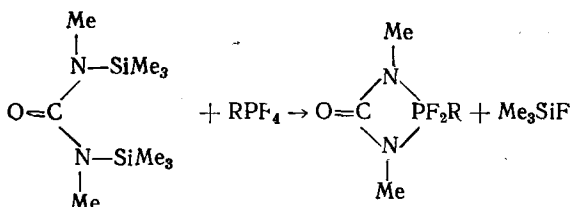


Как показали Кауфман с сотр.⁷⁴, связь Si—N в силилмочевинах, в отличие от силиламинов и N-силилтиомочевины, не расщепляется под действием *p*-нитробензоилхлорида.

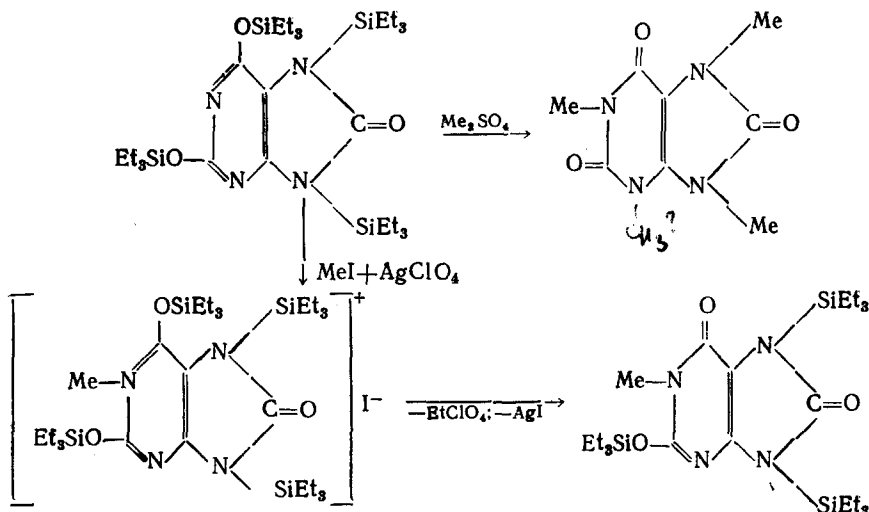
1,3-Дигалогенсилазаны реагируют с *N,N*-бис(триметилсилил) мочевиной с образованием циклических продуктов ¹⁰⁶:



При действии фторфосфоранов несимметричные дисилилзамещенные мочевины образуют с расщеплением связи Si—N фторфосфадиазетидиндионы ¹⁰⁷:



Силилпроизводные мочевой кислоты реагируют с диалкилсульфатами или иодистым метилом с образованием алкилпроизводных мочевой кислоты ¹⁰¹:



4. Области применения

Интерес к силилмочевинам обусловлен их способностью образовывать самоотверждающиеся при нормальной температуре композиции, высокой силилирующей активностью и рядом других ценных свойств.

По патентным данным, мономерные *N*-триорганосилилмочевины являются хорошими агентами для отделки тканей, бумаги, кожи и неволокнистых материалов (например, целлофана) с целью придания им гидрофобности, несминаемости, уменьшения хрупкости и улучшения дру-

гих характеристик^{5, 17}. N-Силилмочевины могут применяться при получении пластмасс⁵⁴, смазочных масел и гидравлических жидкостей^{36, 65}, для стабилизации поливинилхлорида⁴², в качестве вулканизаторов холодного отверждения полисилоксанов¹⁰⁸ и в других целях^{109, 110}. Некоторые из этих соединений проявляют фармакологические и пестицидные свойства^{17, 36, 54, 65, 111, 112}. Силилмочевины с неопределенными радикалами в молекуле запатентованы для получения блок-сополимеров и вулканизации полиорганосилоксановых эластомеров⁷².

Полисилилмочевины, образующиеся при взаимодействии изоцианатосиланов с полиаминами, могут быть в зависимости от типа исходных реагентов термопластичными или термореактивными; они предложены для получения формованных изделий, слоистых материалов на основе стекловолокна и для других целей^{43, 113–115}. Пленки из силилполимочевин имеют высокую пробивную напряженность и прочность на разрыв^{83, 85}.

Рядом ценных свойств обладают полисилилмочевины, полученные исходя из органических полиизоцианатов и силиламинов. Полимерные материалы такого рода можно применять для получения эластомеров¹¹⁶, волокон, пленок¹¹⁷ и в других целях^{87, 118}. При этом способность Si—N-связи к гидролизу не препятствует их использованию, так как при действии влаги воздуха пленка лишь частично гидролизуетсся с поверхности, а выделяющийся силоксан пластифицирует материал.

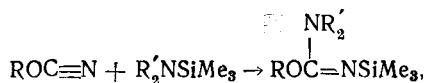
Полимочевиносилазаны, полученные при действии органических полиизоцианатов на линейные или циклические силазаны, обладают хорошей адгезией к металлам, стеклу, каучуку, устойчивы к действию воды, органических растворителей, кислот, щелочей, имеют хорошие диэлектрические и другие свойства^{78, 86, 119}.

Мономерные и полимерные силилбнуреты^{64, 65, 84, 120} запатентованы в качестве антивспенивателей, противостарителей, ускорителей вулканизации, пластификаторов и гербицидов.

III. СИЛИЛИЗОМОЧЕВИНЫ

Силилизомочевины впервые получены в 1968 г. взаимодействием эфиров циановой кислоты с аминосиланами или силазанами^{121, 122}. Эта реакция протекает в основном аналогично реакции аминосиланов с изоцианатами, т. е. с расщеплением связи Si—N и присоединением по кратной связи цианата. Однако в отличие от изоцианатов эфиры циановой кислоты могут вступать и в обменную реакцию по Si—N-связи аминосилана, подобно реакции расщепления по Брауну. В аналогичную реакцию вступают, как известно¹²³, диалкиламиносиланы с бромцианом, давая бромсилан и диалкилцианамид. При возможности конкурирующих реакций по Si—N- и N—H-связям, как это имеет место в случае вторичных аминосиланов, в первую очередь расщепляется связь Si—N. Взаимодействие цианатов с различными типами аминосиланов характеризуется некоторой специфичностью.

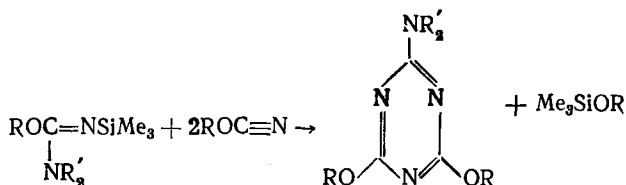
С N-триметилсилилдиалкиламинами эфиры циановой кислоты при соотношении реагентов 1 : 1 образуют с количественным выходом N-триметилсилил-N',N'-диалкилизомочевины¹²¹:



где R=арил; R'=алкил

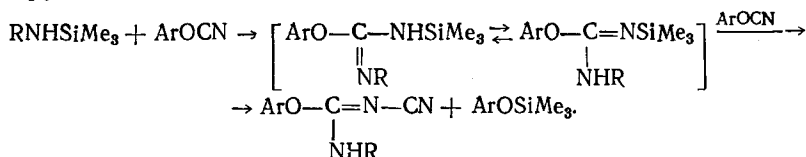
Эти же соединения могут быть получены силилированием N,N-диалкилизомочевин триметилхлорсиланом¹²¹.

Дальнейшее действие цианата на образующуюся изомочевину приводит к 2-диалкиламино-4,6-диарилокси-симм.триазинам и триметилсилилариловым эфирам:



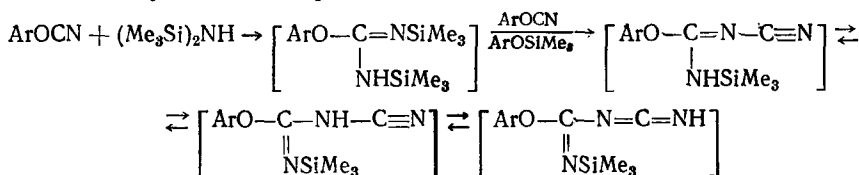
Таким образом, эфиры циановой кислоты, в отличие от изоцианатов, не образуют с N-триметилсилилдиалкиламинами аддуктов 1:2, так как первая стадия этой реакции протекает по типу реакции присоединения, а вторая — по типу реакции Брауна.

При взаимодействии N-триметилсилилалкиламинов с ариловыми эфирами циановой кислоты в соотношении 1:1 образуются вначале N-триметилсилил-N'-алкил-О-арилизомочевины (возможно, в смеси с изомерной им формой). Эти соединения, однако, не удается выделить, так как под действием цианата они сразу же превращаются с отщеплением Me_3Si -группы в N-алкил-О-арил-N'-цианизомочевины:

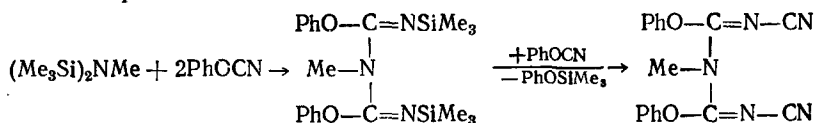


Кроме того, в небольших количествах образуются фенол, карбодинимид и продукты полимеризации последнего.

Аналогично протекает реакция с ГМДС. В этом случае также не удается выделить аддукт 1:1, который под действием ArOCN превращается в N-триметилсилил-О-арил-N'-цианизомочевину. При повышенной температуре дополнительно образуется силилированный циангуанидин. Превращения могут быть изображены схемой:



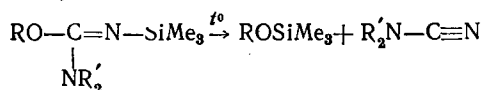
Реакция N,N-бис(триметилсилил) метиламина с ArOCN (в соотношении 1:1 или 1:2), напротив, протекает по типу двойного присоединения с образованием аддукта 1:2 — бис-арилового эфира N¹,N³-бис(триметилсилил)-N²-метилиминокарбаминовой кислоты. Лишь при избытке цианата до 6-кратного проходит обмен Me_3Si -групп на группы CN с образованием склонного к полимеризации бис-арилового эфира N¹,N³-дициан-N²-метилиминокарбаминовой кислоты:



Силилизомочевины — бесцветные вязкие масла, которые могут быть перегнаны без разложения в хорошем вакууме. В их ИК-спектрах содер-

жатысь сильные полосы в области 1745—1755 и 1685—1698 см^{-1} , характерные для валентных колебаний двойной связи силилированной имидо-группы $\text{C}=\text{NSi}\equiv$.

При повышенных температурах (например, в условиях газохроматографического анализа) силилизомочевины распадаются по схеме:



При обработке спиртами или длительном стоянии на воздухе происходит их десилилирование до органических изомочевин. Реакция с хлорангидридами кислот также проходит с расщеплением связи $\text{Si}-\text{N}$ и образованием ацилизомочевин и хлорсиланов ¹²¹.

IV. КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОЧЕВИНЫ

1. Методы синтеза

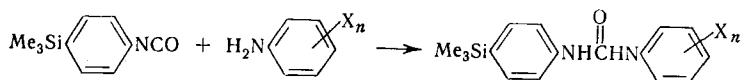
Кремнийсодержащие производные, в которых фрагмент мочевины и атом кремния разделены какой-либо группой атомов, составляют менее изученную группу соединений.

Большинство способов их получения сводится в основном к известным приемам органической химии для синтеза алкил (или арил) замещенных производных мочевины (реакции изоцианатной конденсации, переаминирования и др.) и основаны на использовании в качестве исходных реагентов соответствующих изоцианатов и аминов или соединений, содержащих аминокгруппу.

а. Реакции изоцианатной конденсации

Возможны два варианта изоцианатной конденсации путем комбинации органических и кремнийорганических исходных реагентов: 1) взаимодействие карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов с органическими или кремнийорганическими аминами и 2) взаимодействие органических изоцианатов с карбофункциональными кремнийсодержащими аминами.

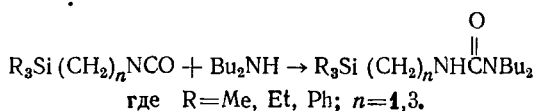
Первая реакция до 1959 г. иллюстрировалась лишь одним примером ¹²⁴:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{MeO}, \text{EtO}, \text{H}; n = 1, 2$

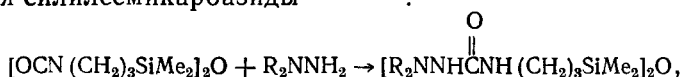
Разнообразные как моно-, так и дилилизамещенные мочевины стали доступными в последнее время после разработки удобных способов получения карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов ¹²⁵. Исходя из них, в частности, недавно были получены первые простейшие представители алифатических кремниймочевин $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{NHCONH}_2$ ¹²⁶⁻¹³⁰, а также мочевины с дилоксановой связью типа $[\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ ^{6, 7}.

Карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты, как правило, экзотермически реагируют с аминами, образуя соответствующие производные мочевины практически с количественным вы-

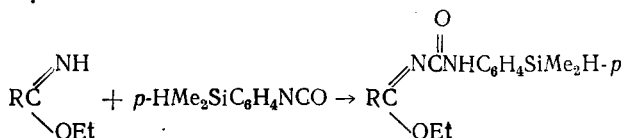
ХОДОМ ^{6, 7, 126, 127, 130-136.}

ω-Изоцианатоалкилсиланы с NCO-группой, находящейся в γ-положении, более реакционноспособны по сравнению с α-изоцианатоалкилсиланами ^{130, 135.}

При взаимодействии изоцианатов с гидразином и его производными образуются силилсемикарбазиды ^{134, 137, 138.}



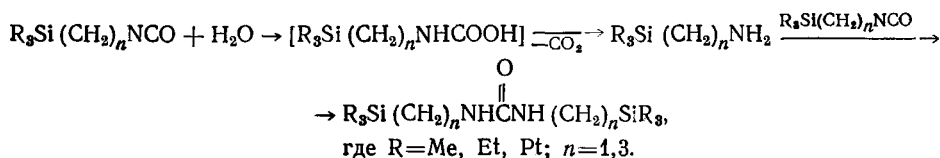
а реакций с иминоэфирами получены с высоким выходом карбамидо-иминоэфиры ^{139.}



Так же легко кремнийорганические изоцианаты реагируют с гидразидами кислот с образованием соединений $R_3Si(CH_2)_nNHCONHNHCOAg$ ^{130.}

Труднее протекает взаимодействие с амидами кислот ^{130.} Бензамид и сульфамиды, например, образуют замещенные мочевины $R_3Si(CH_2)_n \cdot NHCONHCOPh$ и $R_3Si(CH_2)_nNHCONHSO_2Ag$ лишь при длительном нагревании с изоцианатом в среде диметилформамида (ДМФА) в присутствии катализатора — триэтиламина.

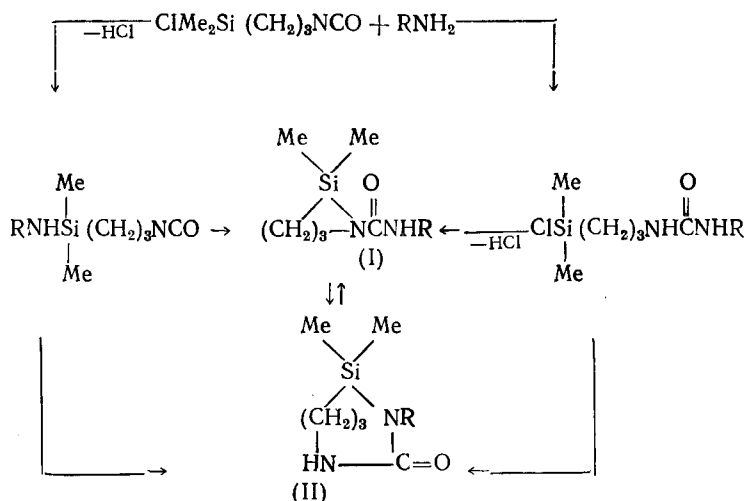
Симметричные кремнийсодержащие мочевины получены при нагревании карбофункциональных кремнийизоцианатов с водой в среде ДМФА ^{140.}



При избытке воды в этой реакции образуется кремнийорганический амин.

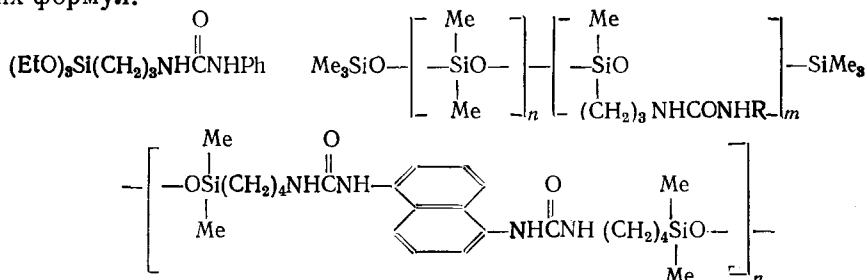
В отличие от реакции с аминами и спиртами, где α-изоцианатометилсиланы обладают пониженной реакционной способностью по сравнению с γ-изоцианатоалкилсиланами, при взаимодействии с водой эти соединения проявляют практически одинаковую активность ^{140.} Очевидно в α-изоцианатах суммарный электроположительный эффект R_3SiCH_2 -группы проявляется двояко: с одной стороны, снижается электрофильность карбонильного атома углерода и замедляется скорость реакции изоцианата с водой, а с другой, — повышается основность образующегося амина, вследствие чего скорость вторичной реакции (взаимодействия с изоцианатом) возрастает.

Изоцианаты, имеющие у атома кремния другие реакционноспособные группы или атомы, могут вступать в реакцию с аминами и по этим группам. Так, при взаимодействии $SiMe_2Si(CH_2)_3NCO$ с избытком первичного амина образуются 1-алкилкарбамидо-2-сила-1-азапентаны (I), которые находятся в состоянии таутомерного равновесия с 4-сила-1,3-дiazоциклопентанонами-2 (II) ^{7, 141.}

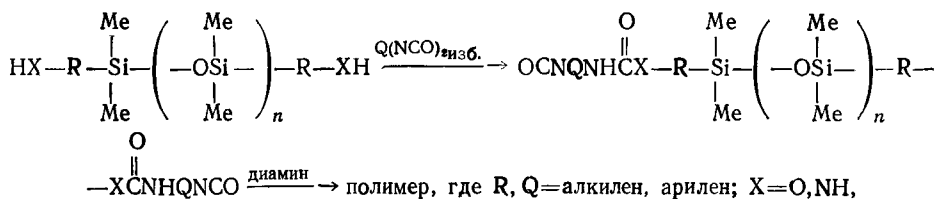


При взаимодействии кремнийдиизоцианатов с диаминами, гидразинами, дигидразидами получены соответственно полисилилмочевины^{142–144}, полисилилуреилены^{142, 145} и полиацилсемикарбазиды^{146, 147}.

Реакция органических изоцианатов с карбофункциональными кремнийорганическими аминами изучена мало, хотя на примере синтеза мономерных, олигомерных и полимерных мочевин показано, что она носит общий характер^{148–151}. Были, в частности, получены соединения следующих формул:

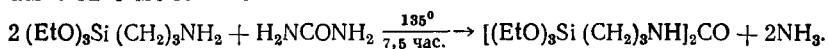


По реакции изоцианатной конденсации с использованием органических диизоцианатов синтезирован также ряд олигомерных и полимерных соединений, содержащих в цепи чередующиеся силоксановые, уретановые и мочевиновые звенья^{150, 151}:

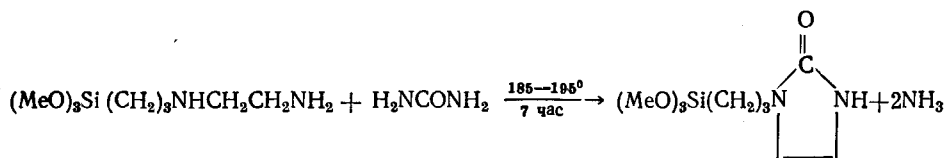


б. Реакции переаминирования

Кремнийсодержащие мочевины образуются с удовлетворительным выходом при длительном нагревании высококипящих кремнийорганических аминов с мочевиной¹⁵²:

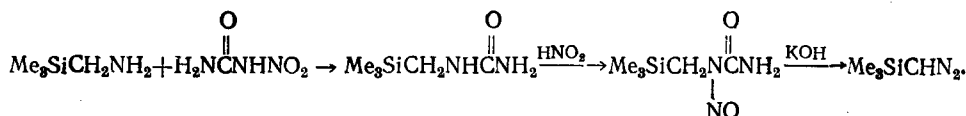


При использовании в реакции кремнийорганических диаминов образуются циклические силилмочевины^{153, 154}:



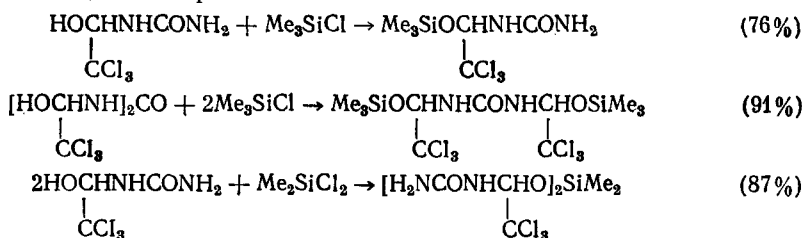
Гидролиз таких циклических или линейных соединений с алкоксигруппами у атома кремния приводит к образованию полисилоксанов с мочевиными звеньями в боковой цепи. Получены также сополимеры этих соединений с силанами и силоксанами, содержащими гидролизующие группы при кремнии^{153, 154}.

Используя реакцию переаминирования, Сейферт с сотр.^{155, 156} синтезировали N-триметилсилил-N-нитрозомочевину, которая является удобным источником получения необычайно стойкого триметилсилилдиазометана. Синтез проводили по схеме, аналогичной получению диазометана из N-нитрозо-N-метилмочевины:

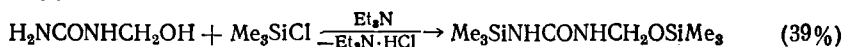


в. Силилирование производных мочевины

При действии хлорсиланов в присутствии избытка пиридина на продукты конденсации хлорала с мочевиной образуются с высоким выходом силоксизамещенные производные мочевины¹⁵⁷:



Аналогичные производные получены действием триметилхлорсилана и триэтиламина на моно- и диметилмочевину¹⁰⁴. Исследование реакции монометилмочевины с Me_3SiCl показывает, что даже при эквимолярном соотношении реагентов Me_3SiCl реагирует с водородом как OH -, так и NH_2 -группы:



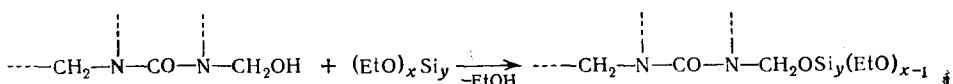
При действии Me_3SiCl на диметилмочевину замещаются только атомы водорода гидроксильных групп:



Силилирование метилольных групп в N,N'-диметилмочевине легко протекает также под действием ГМДС, N-триметилсилилацетамида, N,O-бис(триметилсилил)ацетамида, N-триметилсилилдиэтиламина и

N-триметилсилилдиметиламина при $\sim 35^\circ$ в среде ацетона, пиридина или этилацетата, причем лучшими силилирующими агентами являются N-триметилсилилдиалкиламины¹⁵⁸. Эта реакция была использована для силилирования продуктов конденсации мочевины с формальдегидом с целью разрушения внутри- и межмолекулярных водородных связей в аминокластах, что приводит к образованию растворимых в органических растворителях продуктов, для которых применимы гель-хроматографические методы исследования¹⁵⁸.

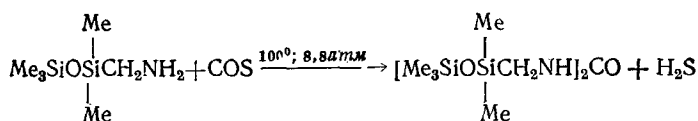
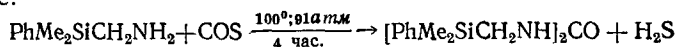
Гидроксильные группы в мочевино-формальдегидных смолах, по данным Крешкова с сотр.¹⁵⁹, могут вступать во взаимодействие с алкоксисиланами, которое протекает, по-видимому, по следующей схеме:



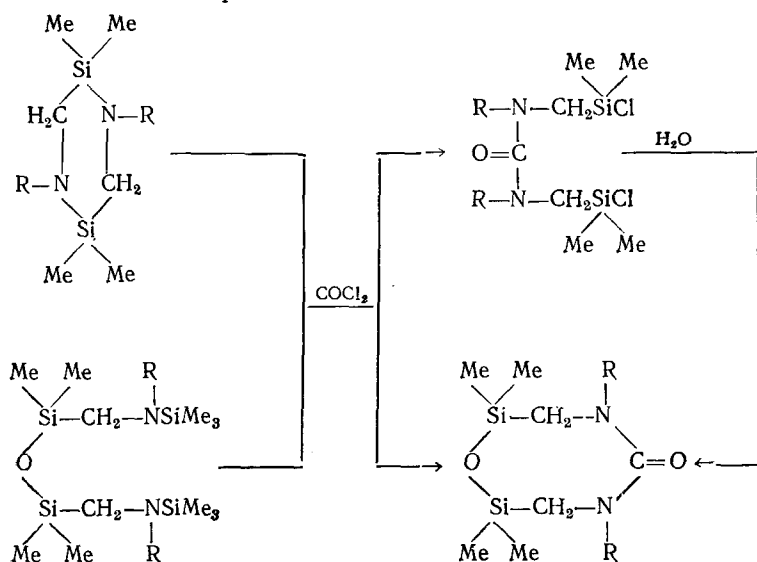
Этим способом, путем совмещения мочевино-формальдегидных смол с полиэтоксиполисилоксанами, получены модифицированные кремнием полимеры¹⁵⁹.

г. Прочие реакции

Симметричные кремнийпроизводные синтезированы Монтгомери^{160, 161} нагреванием аминоалкилсиланов с сернистым карбонилем в автоклаве:

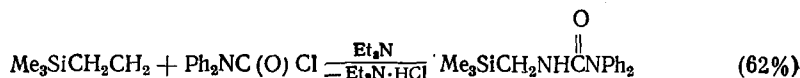


Линейные и циклические соединения получены фосгенированием пиперазиновых циклов и встречным синтезом из N-силилированных α -диаминов дисилоксанового ряда¹⁶²:

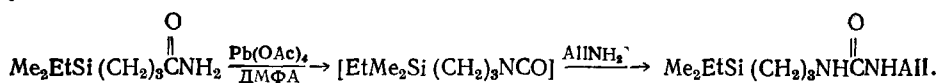


При ацилировании мочевины хлорангидридами кремнийорганических кислот образуются ацилмочевины с атомом кремния в ацильном остатке ^{163, 164}.

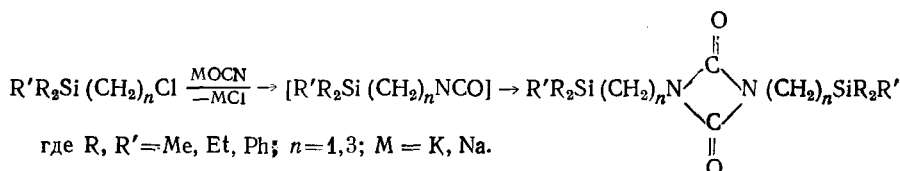
Для получения кремнийорганических мочевины может быть использован ряд других методов, известных из органической химии. В частности, мочевины образуются при обработке карбофункциональных кремнийорганических аминов карбаминоилхлоридами ^{6, 7}:



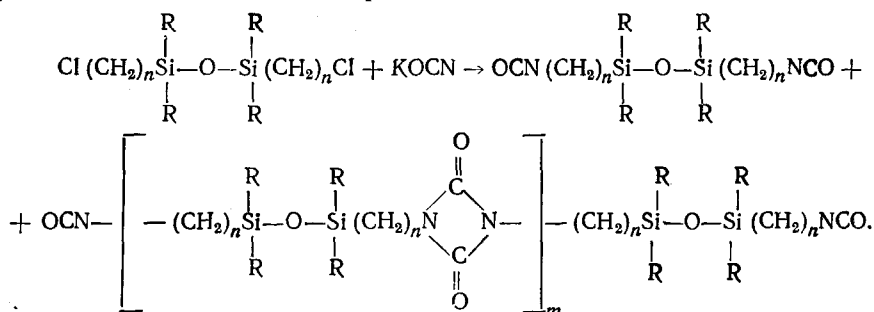
и при окислении соответствующих амидов тетраацетатом свинца в присутствии амина ^{6, 7}:



Ряд циклических аналогов мочевины, имеющих структуру уретидиндионов, получен при взаимодействии галогеналкилсиланов с циановокислыми солями металлов в среде ДМФА. Образование этих соединений вызвано димеризацией изоцианатов, являющихся первичными продуктами реакции, под действием циановокислой соли ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷:

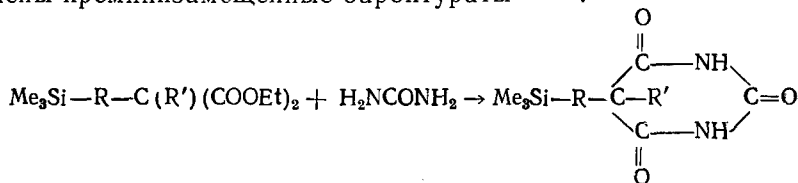


При использовании бис-галогеналкилсиланов в этой реакции образуются аналогичные олигомерные соединения:



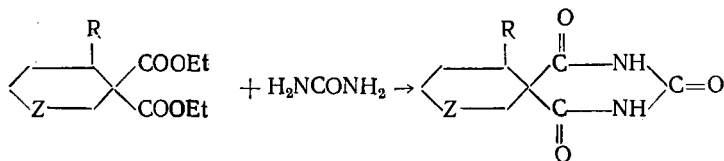
Кремнийсодержащие уретидиндионы с небольшим выходом были выделены также при фосгенировании карбофункциональных кремнийорганических аминов ⁷.

И, наконец, при конденсации мочевины с органосилилмалонатами получены кремнийзамещенные барбитураты ^{168, 169}:



где R = -CH₂-; R' = H, Me, AlI ¹⁶⁸ R = -C₆H₄-; R' = H, Et ¹⁶⁹

и спиробарбитураты ¹⁷⁰:



где $\text{Z}=\text{SiMe}_2$; CH_2SiMe_2 ; $\text{R}=\text{H}$, Me , Et .

2. Свойства

Карбофункциональные кремнийорганические мочевины — бесцветные вязкие жидкости или кристаллические вещества. Некоторые соединения заметно разлагаются при перегонке в вакууме ¹⁷¹. Они легко растворимы в бензоле, ацетоне, ДМФА; нерастворимы в воде, петролейном эфире ^{130, 171}.

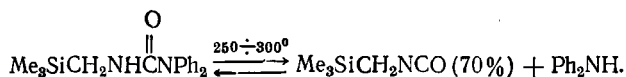
Кремнийсодержащие ацилмочевины и семикарбазиды — кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, спирте и трудно или вовсе нерастворимые в воде, бензоле, CCl_4 ¹³⁰.

Данные ИК-спектров силилмочевин ^{6, 7, 130, 132, 133, 141, 142, 172}, -семикарбазидов ¹³⁷ и -полиацилсемикарбазидов ¹⁴⁶ хорошо согласуются с амидной структурой этих соединений. В ИК-спектрах несимметричных мочевины типа $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{NHCONR}_2$ характеристические полосы поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ (амидная полоса I) находятся в области 1630 см^{-1} ¹³⁰. Аналогичная полоса для полисилилмочевин лежит при 1650 см^{-1} ¹³².

Для циклических соединений — уретидиндионов — $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\cdot\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CO})(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$ отмечено сильное понижение частоты карбонильного поглощения (1690 см^{-1}) по сравнению с аналогично построенными соединениями, не содержащими кремния ($1780\text{—}1790 \text{ см}^{-1}$). Подобное понижение частоты колебаний $\text{C}=\text{O}$ -группы наблюдается, как известно, и у кремнийорганических кетонов $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{Me}$. Очевидно, в этом случае происходит заметное уменьшение двоевязанности карбонильной группы за счет внутримолекулярной координации атома кислорода этой группы с кремнием ¹⁶⁵. Образующаяся связь характеризуется достаточной устойчивостью, о чем свидетельствует постоянство коэффициента поглощения полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы при изменении концентрации вещества от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л.

Данные спектров ЯМР ряда кремниймочевин приведены в работах ^{7, 141}.

При пиролизе кремнийорганические мочевины, подобно их углеродным аналогам, образуют изоцианат и амин ⁶:



3. Области применения

Карбофункциональные кремнийорганические мочевины представляют интерес, в первую очередь, для получения модифицированных полимерных материалов. Изучение различных типов полимеров (полиамидов, полиимидов и др.) показывает ¹⁷³, что введение, например, в органическую полимерную цепь полисилоксановых звеньев в количестве 3—5% вызывает ряд существенных изменений свойств (снижение температуры текучести, улучшение растворимости и диэлектрических показателей), придает полимерным материалам гидрофобность и устойчи-

вость к гидролитическому расщеплению. При введении большего количества силоксановых звеньев (от 15 до 20%) достигается кроме того значительное улучшение термостабильности.

Сказанное в равной мере относится к карбофункциональным кремнийорганическим материалам, в которых органический и кремнийорганический фрагменты связаны между собой химически. Полимерные материалы такого рода предложены для получения покрытий, смол для слоистых пластиков, прочных водоотталкивающих пропиток для хлопчатобумажных тканей^{152, 153}, самовулканизирующихся каучуков¹⁷⁴. Мономерные и полимерные кремниймочевины могут быть использованы в качестве адгезивов^{152-154, 175-177}, антивспенивающих агентов^{160, 161}, вспомогательных веществ при получении стеклопластиков^{135, 178, 179}, поверхностно-активных веществ^{149, 175, 176, 180}, отвердителей эпоксидных смол¹⁸¹ и для других целей^{149, 151-154, 178, 180, 182-187}. Некоторые из соединений обладают физиологической активностью^{163, 164, 168-170, 188}.

Силикон-карбамидные полимерные материалы, полученные сополимеризацией мочевино-формальдегидных форполимеров с кремнийорганическими мономерами или олигомерами^{159, 189}, предложены для получения лаковых пленок, клеев, литых изделий и слоистых пластиков, отличающихся по сравнению с обычными мочевино-формальдегидными материалами лучшими диэлектрическими показателями, повышенной термо- и водостойкостью. Силиловые эфиры метилольных производных мочевины рекомендованы для получения самосшивающихся под действием влаги каучуков^{190, 191} и в качестве промежуточных продуктов при получении медикаментов, текстиля и смол¹⁹².

Перспективным направлением исследований является также применение композиций мономерных или полимерных органических производных мочевины с кремнийсодержащими соединениями (компоненты не связаны между собой химически)¹⁹³⁻²²⁵. Например, введение в вулканизат 0,05-5% мочевины, дифенил- или толилмочевины повышает термостабильность силиконовых эластомеров²⁰³. Композиции применяют для отделки текстильных материалов с целью придания им гидрофобности и несминаемости^{195, 219, 221, 223, 225}, для повышения водостойкости аминопластов²⁰⁸, для связывания полиуретанов с подложкой²¹³, в качестве покрытий^{220, 222}, клеев²¹⁵, смазок^{214, 218}, связующих для изделий из стекловолокна¹⁴⁰ и для многих других целей.

Следует отметить также работы^{204, 206, 226} по использованию кремнийорганических продуктов в качестве вспомогательных веществ при производстве различных материалов на основе мочевины. Мочевина и ее производные в свою очередь могут применяться в качестве вспомогательных продуктов при получении кремнийсодержащих соединений, например как лиганды, уменьшающие активность Pt-катализаторов при присоединении гидрополисилоксанов к олефиновым силиконам²²⁷, как растворители при восстановлении галогенсиликонов гидридом натрия²²⁸⁻²³⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Pump, U. Wannagât, Monatsch. Chem., 93, 352 (1962).
2. W. Liehr, Dissertation, TH Aachen, 1958.
3. C. Kruger, Dissertation, TH Aachen, 1961.
4. D. Lindner, Dissertation, TH Karlsruhe, 1961.
5. P. L. Benneville, M. J. Hurwitz, Пат. США 2906756 (1969); РЖХим, 1961, 15Л141.
6. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 38, 1179 (1968).
7. В. П. Козюков, Кандид. диссерт., МХП, М., 1969.
8. H. Gilman, B. Hafferrth, H. Melvin, G. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 72, 3045 (1950); (J. Goubeau, D. Paulin, Chem. Ber., 93, 1111 (1960)).

9. U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss, K. G. Knauf, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 277, 73 (1954).
10. G. Schott, G. Gastmeier, Там же, 312, 322 (1961).
11. J. Radell, P. D. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 80, 2683 (1958).
12. J. Radell, J. W. Connolly, Adv. X-Ray Anal., 4, 140 (1961).
13. R. Muller, G. Meier, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 332, 81 (1964).
14. R. Muller, G. Meier, Там же, 332, 281 (1964).
15. R. Muller, G. Meier, Там же, 337, 268 (1965).
16. E. Larsson, B. Smith, Acta chem. Scand., 3, 487 (1949).
17. P. L. Benneville, M. J. Hurwitz, Пат. США 2876209 (1959); РЖХим., 1960, 70491.
18. U. Wannagat, H. Burger, C. Kruger, J. Pump, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 321, 208 (1963).
19. U. Wannagat, H. Burger, M. E. Peach, K. Hensen, K.-H. Lebert, Там же, 336, 129 (1965).
20. U. Wannagat, Angew. Chem., 76, 234 (1964).
21. U. Wannagat, C. Kruger, Monatsch. Chem., 94, 63 (1963).
22. J. F. Klebe, J. Am. Chem. Soc., 86, 3399 (1964).
23. W. Giessler, Dissertation, Köln, 1963.
24. L. Birkofer, A. Ritter, F. Bentz, Chem. Ber., 97, 2196 (1964).
25. J. F. Klebe, J. B. Bush, Intern. Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, стр. 328.
26. J. F. Klebe, Франц. пат. 1442585 (1966); С. А., 66, 85854 (1967).
27. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., 88, 3390 (1966).
28. Analyst. Chem., 38, № 13, 123A (1966).
29. L. Birkofer, A. Ritter, W. Giessler, Angew. Chem., 75, 93 (1963).
30. J. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., 97, 627 (1964).
31. L. Fishbein, W. L. Zielinski, J. Chromatogr., 20, 9 (1965).
32. L. Birkofer, A. Ritter, Angew., Chem., 77, 414 (1965).
33. L. Birkofer, Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, 1967, № 1863.
34. H. Dickopp, Chem. Labor. und Betrieb, 18, 49 (1967).
35. A. E. Pierce, Sylylation of organic compounds, Rockford, Illinois, 1968.
36. J. F. Klebe, Франц. пат. 1434770 (1966); С. А., 65, 20163 (1966).
37. L. Birkofer, A. Ritter, Angew. Chem., 71, 372 (1959).
38. L. Birkofer, H. P. Kuhlthau, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 2810 (1960).
39. R. M. Pike, E. B. Moynahan, Inorg. Chem., 6, 168 (1967).
40. R. G. Neville, J. J. McGree, Canad. J. Chem., 41, 2123 (1963).
41. J. Goubeau, E. Heubach, Chem. Ber., 93, 1117 (1960).
42. K. Thinius, Plaste, Kautschuk, 12, 389 (1965).
43. J. M. Pollok, Англ. пат. 920517 (1963); РЖХим., 1964, 11С237.
44. M. F. Lappert, H. Pyszora, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 9, 133 (1966).
45. E. Heubach, Dissertation, Stuttgart, 1958.
46. H. H. Anderson, H. Fischer, J. Org. Chem., 19, 1296 (1954).
47. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1043 (1948).
48. E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, J. Chem. Soc., 1962, 4844.
49. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 73, 2351 (1951).
50. J. Preizner, Wiadom. Chem., 19, 143 (1965).
51. R. G. Neville, J. Org. Chem., 23, 937 (1958).
52. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, ДАН, 158, 641 (1964).
53. J. F. Klebe, J. B. Bush, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., 86, 4400 (1964).
54. G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, Пат. ФРГ 1154475 (1964); С. А., 60, 554 (1964).
55. G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
56. W. Fink, Chem. Ber., 97, 1424 (1964).
57. W. Fink, Там же, 97, 1433 (1964).
58. W. Fink, Пат. США 3361783 (1968); Offic. Gaz., 846, 262 (1968).
59. U. Wannagat, H. Niederprüm, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 308, 337 (1961).
60. U. Wannagat, J. Pump, Monatsch. Chem., 94, 141 (1963).
61. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. А. Андрианов, ДАН, 165, 114 (1965).
62. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, стр. 317.
63. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 855.
64. W. Fink, Пат. ФРГ 1238027 (1967); С. А., 67, 90928 (1967).
65. J. F. Klebe, Пат. США 3346609 (1967); Offic. Gaz., 843, 663 (1967).
66. М. М. Моргунова, Кандид. диссерт., МХП, М., 1967.
67. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, ЖОХ, 39, 552 (1969).
68. A. Haas, Angew. Chem., 76, 583 (1964).
69. A. Haas, Chem. Ber., 97, 2189 (1964).

70. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунова, К. К. Попков, Е. А. Рыбаков, ЖОХ, 39, 1303 (1969).
71. R. H. Cragg, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. (A), 1966, 82.
72. J. F. Di Paola, Пат. США 3506701 (1970); РЖХим., 1971, 4Н157.
73. K.-D. Kaufmann, H. Borman, K. Ruhlmann, G. Engelhardt, H. Kriegsmann. Chem. Ber., 101, 984 (1968).
74. K.-D. Kaufmann, H. Borman, K. Ruhlmann, J. Organomet. Chem., 23, 385 (1970).
75. I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1972, 1678.
76. K. Itoh, N. Kato, Sh. Sakai, Y. Ishii, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2005.
77. W. Fink, Angew. Chem., 78, 803 (1966).
78. W. Fink, Пат. США 3239489 (1966); РЖХим., 1967, 14С208.
79. J. J. Daly, W. Fink, J. Chem. Soc., 1964, 4958.
80. W. Fink, Швейц. пат. 422781 (1967); РЖХим., 1968, 9Н278.
81. W. Fink, Пат. США 3320184 (1967); Offic. Gaz., 838, 1090 (1967).
82. Е. С. Родионов, Кандид. диссерт., МХП, М., 1973.
83. J. F. Klebe, Пат. США 3172874 (1965); РЖХим., 1966, 21С322.
84. J. F. Klebe, Франц. пат. 1434769 (1966); С. А., 66, 3003 (1966).
85. J. F. Klebe, J. Polymer Sci., B2, 1079 (1964).
86. W. Fink, Швейц. пат. 417115 (1967); РЖХим., 1968, 7С303.
87. Англ. пат. 1076721 (1967); Brit. Pat. Abstrs., 7, № 32, 1, 10 (1967).
88. O. Scherer, M. Schmidt, Angew. Chem., 77, 456 (1965).
89. O. Scherer, M. Schmidt, Chem. Ber., 98, 2243 (1965).
90. K. Itoh, I. K. Lee, T. Matsuda, S. Sakai, Y. Ishii, Tetrahedron Letters, 1967, 2667.
91. I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, J. Chem. Soc., (C), 1969, 701.
92. I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, Там же, 1971, 1870.
93. I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 19, 339 (1969).
94. K. Itoh, N. Kato, Y. Ishii, Там же, 22, 49 (1970).
95. K. Ruhlmann, A. Reiche, M. Becker, Chem. Ber., 98, 1814 (1965).
96. W. P. Neumann, G. Neumann, J. Organomet. Chem., 25, С59 (1970).
97. G. Tuchtenhagen, K. Ruhlmann, Ann. Chem., 711, 174 (1968).
98. J. Pump, U. Wannagat, Там же, 652, 21 (1962).
99. J. Pump, U. Wannagat, Angew. Chem., 74, 117 (1962).
100. V. F. Mironov, V. D. Sheludjakov, V. P. Kozjukov, Organomet. in Chem. Synth., 1, 329 (1972).
101. L. Birkofer, A. Ritter, H.-P. Kuhlthau, Chem. Ber., 97, 934 (1964).
102. Англ. пат. 887905 (1962); С. А., 57, 1014 (1957).
103. E. Wittenburg, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 36, 246 (1971).
104. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2042.
105. C. G. Overberger, G. Montaudo, S. Ishida, J. Polymer. Sci., Part A 1, 7, 35 (1969).
106. U. Wannagat, Angew. Chem., 77, 626 (1965).
107. R. E. Dunmur, R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1289.
108. J. F. Di Paola, Пат. США 3585823 (1967); С. А., 69, 20035 (1968).
109. J. F. Klebe, Пат. ФРГ 1518935 (1969); Auszuge Offenlegungsschr., 2, № 36, 2239 (1969).
110. J. F. Klebe, Пат. ФРГ 1518934 (1969); Auszuge Offenlegungsschr., 2, № 36, 2238 (1969).
111. Англ. пат. 1106523 (1968); Brit. Pat. Abstrs., 8, № 15, 5, 2 (1968).
112. S. S. Adams, B. J. Armitage, N. W. Bristow, B. V. Heathcote, Англ. пат. 1181673 (1967); РЖХим., 1970, 22Н463.
113. H. C. Fielding, J. M. Pollock, Англ. пат. 923581 (1963); С. А., 60, 2758 (1964).
114. H. C. Fielding, J. M. Pollock, N. H. Ray, Англ. пат. 923583 (1963); С. А., 60, 2758 (1964).
115. J. M. Pollock, N. H. Ray, Англ. пат. 947720 (1964); С. А., 60, 10820 (1964).
116. M. Lefort, J. Robin, Пат. ФРГ 2026399 (1970); С. А., 74, 65281 (1971).
117. Англ. пат. 1275868 (1972); Abridg. Pat. Specif., p. 11, C3R (1971).
118. J. F. Klebe, Пат. ФРГ 1570660 (1970).
119. W. Fink, Пат. ФРГ 1520270 (1969); Auszuge Offenlegungsschr., 2, № 20, 1129 (1969).
120. J. F. Klebe, Пат. ФРГ 1570664 (1969); Auszuge Offenlegungsschr., 2, № 35, 2209 (1969).
121. D. Martin, K. Witke, P. Reich, K. Nadolski, Chem. Ber., 101, 3185 (1968).
122. D. Martin, K. Witke, P. Reich, K. Nadolski, Пат. ГДР 65922 (1969); РЖХим., 1970, 5Н245.
123. J. Hundecck, Angew. Chem., 77, 729 (1965); Angew. Chem. internat. Edit., 4, 704 (1965).
124. Y. Sakata, T. Hashimoto, J. Pharmaceut. Soc. Japan, 79, 857 (1969); РЖХим., 1960, 77423.
125. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Усп. химии, 42, 1451 (1973).

126. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ЖОХ, 36, 1860 (1966).
127. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Кремнийорг. соед., Труды совещания, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 52.
128. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, II Symp. Intern. sur la Chem. des comp. organig. du Silicium, Bordeaux, 1968, стр. 181.
129. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, 4 Конф. по химии и применению кремнийорг. соед., Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 61.
130. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, ЖОХ, 38, 2315 (1968).
131. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, Авт. свид. СССР 221704 (1968); РЖХим., 1969, 12Н108.
132. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, ЖОХ, 40, 821 (1970).
133. И. А. Востоков, Ю. И. Дергунов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, В. З. Анисимова, Там же, 43, 623 (1973).
134. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, см. ¹²⁹, стр. 69.
135. Англ. пат. 1277476 (1969); Abridgm. Pat. Spec., C3S (1971).
136. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 257503 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 36.
137. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, ЖОХ, 39, 2313 (1969).
138. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 252339 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 29.
139. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова, А. А. Симонова, В. П. Козюков, ЖОХ, 42, 2722 (1972).
140. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, Г. Ф. Бежицкая, Там же, 41, 1148 (1971).
141. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, Там же, 40, 1170 (1970).
142. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., 12, 307 (1970).
143. J. L. Speier, Пат. США 3170891 (1965); РЖХим., 1966, 21Н119.
144. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 256253 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 34.
145. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 248209 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 23.
146. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, Н. С. Фетодов, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., 14, 875 (1972).
147. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Шекина, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР 314779 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 28.
148. R. M. Pike, Пат. США 2907782 (1959); РЖХим., 1961, 13П302.
149. Франц. пат. 2099383 (1971); Изобр. за рубежом ЦНИИПИ, 1972, вып. 14, № 15, стр. 47.
150. L. A. Haluska, Пат. США 3179622 (1965); РЖХим., 1966, 13С278.
151. G. Greber, S. Jager, Makromol. Chem., 57, 150 (1962).
152. J. W. Gilkey, R. H. Kranke, Пат. США 3208971 (1965); РЖХим., 1966, 22С341.
153. J. W. Gilkey, R. H. Kranke, Пат. США 3209053 (1965); РЖХим., 1967, 11Н149.
154. J. W. Gilkey, R. H. Kranke, Бельг. пат. 633107 (1963); С. А., 61, 8467 (1964).
155. D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc., 90, 1080 (1968).
156. D. Seyferth, H. Menzel, A. W. Dow, T. C. Flood, J. Organomet. Chem., 44, 279 (1972).
157. F. A. Henglein, H. Graser, Makromol. Chem., 26, 236 (1958).
158. D. Braun, F. Bauersdorf, Chem. Ztg., 96, 352 (1972).
159. А. П. Крешков, Г. С. Петров, А. Д. Саенко, ЖПХ, 22, 747 (1949); Авт. свид. СССР 67925 (1946).
160. S. R. Montgomery, Пат. США 2966507 (1960); РЖХим., 1962, 1Н410.
161. S. R. Montgomery, Пат. США 3049559 (1962); РЖХим., 1964, 7Н104.
162. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, ЖОХ, 44, 3502, 1974.
163. I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, Англ. пат. 1123846 (1968); С. А., 69, 87171 (1968).
164. I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, Англ. пат. 1125695 (1969); С. А., 70, 20213 (1969).
165. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, В. Е. Дидковский, ЖОХ, 39, 2016 (1969).
166. Н. И. Мирян, Кандид. диссерт., Ин-т орг. химии АН УССР, Киев, 1969.
167. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, ЖОХ, 39, 2299 (1969).
168. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. H. Barnes, L. S. Stone, J. Am. Chem. Soc., 76, 1609 (1954).
169. J. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, J. Medicin. Chem., 11, 92 (1968).
170. R. J. Fessenden, J. G. Larsen, M. D. Coon, Там же, 7, 695 (1964).
171. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, ЖОХ, 39, 2020 (1969).
172. M. Meyer zur Heyde, S. Wunder, Ztschr. Analyt. Chem., 247, 42 (1969).
173. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461 (1971).
174. Англ. пат. 1207594 (1970); С. А., 73, 131834 (1970).
175. Франц. пат. 2025247 (1970); Bull. Offic. Prop. Ind., 1970, № 41, 19813.
176. Франц. пат. 2030243 (1970); Bull. Offic. Prop. Ind., 1970, № 50, 23524.
177. Пат. ФРГ 1694841 (1970); Auszuge Offenlegungsschr., 2, 1570 (1970).

178. Пат. США 3702860 (1972); Offic. Gaz., 1972, № 2, 17.
179. S. Sterman, J. Marsden, Пат. США 3493461 (1970); РЖХим., 1971, 6С640.
180. H. D. Goelitz, E. Degener, G. Oertel, W. Simmler, H. G. Schmelzer, Пат. ФРГ 1812562 (1960); С. А., 73, 46205 (1970).
181. М. А. Sytina, F. M. Gurdzhi, Франц. пат. 1401823 (1965); С. А., 64, 19907 (1966).
182. J. W. Gilkey, Пат. ФРГ 1495453 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, № 13, 783 (1969).
183. E. Degener, G. Oertel, H. G. Schmelzer, Пат. ФРГ 1905100 (1970); С. А., 73, 110345 (1970).
184. E. J. Pepe, Пат. ФРГ 1811814 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, № 50, 3367 (1969).
185. Японск. пат. 5303 (1971); Изобр. за рубежом, ЦНИИПИ, 1972, вып. 14, № 15, стр. 71.
186. R. M. Hedrick, W. R. Richard, Пат. США 3341501 (1967); Offic. Gaz., 842, № 2, 695 (1967).
187. G. S. Tesoro, W. K. Lee, Пат. США 3576033 (1971); С. А., 75, 22431 (1971).
188. М. Г. Воронков, Л. Н. Алексеева, Б. Бризга, А. Зиле, В. П. Козюков, Л. Крузметра, Э. Лукевиц, И. Н. Лященко, В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Хим.-фарм. ж., 1967, № 5, 26.
189. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, Н. А. Иванова, Т. Н. Мехтиева, Т. С. Бугрова, О. П. Демидова, Авт. свид. СССР 295757 (1971); РЖХим., 1971, 21С1055.
190. Пат. ФРГ 1595654 (1969); Auszüge Offenlegungsschr. 2, № 40, 2602 (1969).
191. Франц. пат. 1566167 (1969); Bull. Offic. Prop. Ind., 10, № 19, 6283 (1969).
192. F. Senge, H. Schnell, Англ. пат. 1127729 (1968); С. А., 70, 4270 (1969).
193. J. F. Hedenburg, C. S. Tempalski, Пат. США 3374170 (1968); Offic. Gaz., 848, № 3, 769 (1968).
194. H. M. Schiefer, J. S. Delphenich, Пат. США 3377284 (1968); Offic. Gaz., 849, № 2, 476 (1968).
195. G. A. Merkenz, Англ. пат. 755939 (1956); РЖХим., 1960, 50479.
196. H. Arens, Пат. ФРГ 958465 (1957); С. А., 53, 6644 (1959).
197. Нидерл. пат. 98428 (1961); С. А., 58, 7002 (1963).
198. S. Takenaka, Японск. пат. 1999 (1955); РЖХим., 1959, 10504.
199. T. Yokoi, T. Imai, Японск. пат. 7314 (1957); С. А., 52, 21152 (1958).
200. O. Nogami, Японск. пат. 1237 (1958); С. А., 52, 21254 (1958).
201. E. A. Swakon, Пат. США 2832739 (1958); С. А., 52, 13248 (1958).
202. J. T. Marsh, G. Bell, A. G. Thompson, Пат. США 2839429 (1958); С. А., 52, 19166 (1958).
203. M. Prober, Пат. США 2945838 (1960); РЖХим., 1962, 17П149.
204. J. W. Keil, Пат. США 3061567 (1962); РЖХим., 1964, 11С694.
205. J. V. Beniate, G. L. Drake, J. D. Guthrie, Amer. Dyestuff Reporter, 51, № 11, 29 (1962).
206. P. T. Thorton, Пат. США 3269951 (1966); С. А., 65, 18405 (1966).
207. Н. А. Иванов, см. ¹²⁹, стр. 74.
208. B. Gyulai, S. Kiss, Венг. пат. 147040 (1960); РЖХим., 1962, 7П185.
209. P. C. Yates, Пат. США 3475375 (1969); РЖХим., 1970, 21С1164.
210. Англ. пат. 836954 (1960); С. А., 54, 23423 (1960).
211. Англ. пат. 1161359 (1967); Brit. Pat. Abstrs., 9, № 36, 1, 5 (1969).
212. Англ. пат. 1161538 (1969); Brit. Pat. Abstrs., 9, № 36, 1, 8 (1969).
213. Англ. пат. 1107419 (1968); Brit. Pat. Abstr., 8, № 16, 1, 5 (1968).
214. Англ. пат. 1165784 (1967); Brit. Pat. Abstr., 9, № 43, 4, 2 (1969).
215. J. R. Leblanc, Пат. ФРГ 1569166 (1969); Auszüge Offenlegungsschr., 2, № 41, 2692 (1969).
216. Ф. Танимото, Н. Китано, К. Оки, Р. Танака, Х. Ивано, Японск. пат. 34823 (1970); РЖХим., 1971, 19Н229.
217. Франц. пат. 1563234 (1969); С. А., 71, 82239 (1969).
218. Англ. пат. 1162443 (1969); С. А., 72, 45779 (1970).
219. H. Kroning, Ch. Dathe, R. Muller, Англ. пат. 1154990 (1968); С. А., 71, 71883 (1969).
220. P. Nowak, Пат. ФРГ 1002425 (1957).
221. W. Agnew, Англ. пат. 1220587 (1971); С. А., 74, 100555 (1971).
222. L. A. Chloupek, K. Sektakas, Франц. пат. 94193 (1969); С. А., 72, 123061 (1970).
223. Франц. пат. 1545721 (1968); С. А., 71, 22876 (1969).
224. Пат. ФРГ 1243933 (1970); Auszüge Offenlegungsschr., 3, № 4, 41 (1970).
225. М. М. Solomon, Пат. США 2757152 (1956); РЖХим., 1960, 7481.
226. Англ. пат. 1154693 (1969); Brit. Pat. Abstr., 9, № 27, 1, 5 (1969).
227. A. J. Chalk, Пат. США 3188299 (1965); Offic. Gaz., 815, № 2, 709 (1965).
228. Пат. США 3535092 (1970); Offic. Gaz., 879, № 3, 21 (1970).
229. A. J. Halk, J. Organomet. Chem., 21, 95 (1970).
230. A. J. Chalk, Пат. ФРГ 1929902 (1970); С. А., 72, 90615 (1970).