

На правах рукописи

УДК 535.243 : 542.49 : 547.246 : 547.558.1 : 542.91 : 547.346

ЕГОРОВ Михаил Петрович

**ХИМИЯ ДИМЕТИЛГЕРМИЛЕНА
И НОВЫХ ГЕРМАНИЕВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

02.00.03 — органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
В ФОРМЕ НАУЧНОГО ДОКЛАДА**

Москва — 1992



00778707 (-)

Работа выполнена в ордене
ституте органической химии
Академии наук

Научный консультант — академик О. М. НЕФЕДОВ

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Ю. Н. БУБНОВ

Доктор химических наук, профессор В. И. СОКОЛОВ

Доктор химических наук, профессор В. Ф. ТРАВЕНЬ

Ведущая организация: Институт металлоорганической химии
РАН, г. Нижний Новгород.

Защита диссертации состоится «28» мая 1992 г.
в 10 часов на заседании специализированного совета Д 002.62.01
при Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
(Москва, Ленинский проспект, 47, конференц-зал).

Автореферат разослан 23» апреля 1992 г.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Ученый секретарь специализированного совета,
доктор химических наук, профессор

В. А. ПЕТРОСЯН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы Исследование аналогов карбенов - силбиленов, гермилленов, станилиленов представляет собой одну из фундаментальных областей современной органической и элементарорганической химии. Интерес к этим короткоживущим молекулам связан как с общими проблемами строения и реакционной способности интермедиатов химических реакций, определяющих механизм последних, так и с ключевой ролью карбеноподобных молекул в синтезе многих важных элементарорганических соединений и процессах получения материалов для микроэлектроники.

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных по генерированию и реакциям аналогов карбенов. Однако изучение механизмов генерирования и превращения этих интермедиатов, их прямое спектроскопическое обнаружение, исследование их реакционной способности, влияние на нее спиновой мультиплетности и комплекссообразования, все еще остаются крайне актуальными задачами в химии силбиленов и, особенно, гермилленов. Во многом решение этих задач стало сейчас возможным благодаря развитию современных физико-химических методов исследования короткоживущих молекул - метода низкотемпературной матричной изоляции, импульсного фотолиза, метода химической поляризации ядер (ХПЯ), фотоэлектронной спектроскопии и т.д. Несомненным стимулом здесь послужило успешное применение этих методов в химии карбенов.

Взаимодействие с ненасыщенными соединениями является одной из наиболее интересных и важных реакций карбенов и их аналогов, поскольку служит потенциальным методом синтеза 3-х и 4-х членных гетероциклов, в том числе, содержащих атомы кремния, германия, олова. Особый интерес здесь представляют гетероциклопропены как модели для изучения проблем ароматичности в связи с наличием у этих гетероатомов вакантных d-орбиталей. Однако само существование гетероциклопропанов и гетероциклопропенов долгое время оставалось под вопросом. Лишь в 70-х годах удалось получить первые стабильные представители силациклопропанов (пропенов) и соответствующих 4-х членных гетероциклов - 1,2-дисилациклобутанов (бутенов). Выводы о существовании подобных германиевых производных до самого последнего времени основывались только на косвенных свидетельствах. Поэтому актуальными представлялись получение доказательств существования таких молекул, а



в идеале - разработке на основе реакций гермиленов методов синтеза стабильных представителей гермадициклопропанов (пропенон) и 1,2-дигермадициклобутанов (бутенон), изучение их строения и реакционной способности, исследование факторов, влияющих на стабильность этих напряженных малых гетероциклов.

Цель работы - комплексное исследование в области химии гермиленов включая разработку и изучение методов генерирования простейшего диалкилгермилена - диметилгермилена, его прямое спектроскопическое обнаружение, исследование реакционной способности и механизмов реакций Me_2Ge , влияния на них спиновой мультиплетности и комплексообразования. Синтез на основе реакций гермиленов новых малых гетероциклов - гермадициклопропанов и 1,2-дигермадициклобутанов, изучение их строения, реакционной способности и факторов, влияющих на стабильность этих гетероциклических систем.

Научная новизна и практическая значимость работы Проведено систематическое исследование механизмов реакций и реакционной способности аналогов карбенов - гермиленов и в ряде случаев - силиленов. Изучено генерирование Me_2E ($\text{E}=\text{Ge}, \text{Si}$) из производных 7-герма(сила)норборнадиенов. Установлено, что их распад с образованием Me_2E может осуществляться асинхронно как по гомолитическому, так и гетеролитическому механизмам. По асинхронному гомолитическому пути, включающему промежуточное образование бирадикала, происходит фотолиз 7-гетеронорборнадиенов. Асинхронный гетеролитический механизм реализуется в случае катализируемого нуклеофилами разложения 7-герма(сила)норборнадиенов. Эта реакция, представляющая собой новый метод генерирования Me_2E , протекает через стадию образования лабильных анионных σ -комплексов, содержащих связи $\text{C}-\text{E}$ ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$). Реакцией анионов R_3E^- ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с 1,3,5-тринитробензолом получены стабильные представители таких σ -комплексов.

Разработан новый метод генерирования гермиленов, основанный на катализируемом соединениями палладия разложении напряженных германийсодержащих гетероциклов - 7-германорборнадиена и гермадициклопропана. Предложен механизм этих реакций.

Впервые осуществлено прямое спектральное обнаружение диметилгермилена и его комплекса с основанием Льюиса - трифенилфосфином в жидкой фазе. Проведено отнесение полос поглощения этих интермедиатов, определены константы скоростей реакций Me_2Ge и $\text{Me}_2\text{Ge} \cdot \text{PPh}_3$ с различными реагентами. Показано, что комплексообразование с

п-донорным агентом существенно изменяет реакционную способность, а в ряде случаев и направление реакций диметилгермилена.

Исследовано внедрение Me_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) в связи $\text{E}-\text{X}$ ($\text{E}=\text{C}, \text{Sn}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Предложен механизм этой реакции.

На примере взаимодействия Me_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) с 3,3,6,6-тетраметил-1-тиадициклопептином впервые обнаружена химическая реакция триплетно-возбужденных гермиленов и силilenов.

Изучены реакции гермиленов с олефинами. Показано, что взаимодействие диметилгермилена с терминальными гетарилзамещенными олефинами приводит к образованию гермадициклопентанов. Реакцией Me_2Ge с хромтрикарбонильным комплексом стирола синтезирован хромтрикарбонильный комплекс германдана. Предложены механизмы этих реакций, включающие промежуточное образование гермадициклопропанов.

Впервые осуществлена реакция [2+3] циклоприсоединения диазометана к двойной $\text{Ge}=\text{C}$ связи с образованием стабильного производного 1-гермапирасолина. Получены доказательства участия в качестве интермедиата замещенного гермадициклопропана при термоллизе или фотоллизе этого гетероцикла.

Изучены реакции гермиленов с алкинами. Взаимодействием диметилгермилена с 3,3,6,6-тетраметил-1-тиадициклопептином и его карбоциклическим аналогом синтезированы первые представители гермадициклопропанов. Квантово-химическими расчетами показано, что важным фактором, определяющим высокую термодинамическую стабильность бициклических сил- герма- и станадициклопропанов является снятие углового напряжения в молекуле тиадициклопептина при присоединении EH_2 ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Реакцией 3,3,6,6-тетраметил-1-тиадициклопептина с диалогермиленами синтезированы производные 1,2-дигермадициклобутенов.

Впервые осуществлена реакция [2+2] циклоприсоединения генерируемого *in situ* тетраметилдигермена к тройной связи тиадициклопептина. При этом с высоким выходом получено производное 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермадициклобутена.

Определены структурные и спектральные характеристики первых представителей гермадициклопропанов и 1,2-дигермадициклобутенов, исследована их реакционная способность. Установлено, что для герма- и силациклопропанов наблюдается характерное для систем с электронной делокализацией перераспределение длин связей, указывающее на возможный ароматический характер этих гетероциклов. Несмотря на высокую термическую стабильность, синтезированные гермадициклопропаны и

1,2-дигермациклобутены оказались высокореакционноспособными соединениями. И химические свойства определяются высокой реакционной способностью эндоциклической Ge-C связи, а 1,2-дигермациклобутенов - лабильностью Ge-Ge связи. Обе эти связи легко подвергается разрыву с образованием продуктов расширения или раскрытия циклов. На основе реакций герма(сила)циклопропенов и 1,2-дигермациклобутенов синтезированы производные 1-тиа-2-герма(сила) циклобутенов и 1-окса(тиа)-2,5-дигермациклопентенов.

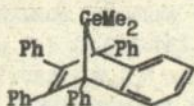
Апробация работы Результаты работы докладывались на сессиях Научного совета по элементоорганической химии АН СССР (Черноголовка, 1988; Нижний Новгород 1991), I, II, IV, V Всесоюзных конференциях по металлоорганической химии (Москва, 1979; Горький, 1982; Казань, 1988; Рига, 1991), Всесоюзной конференции по нуклеофильному ароматическому замещению (Новосибирск, 1982), IV Всесоюзной конференции по химии карбенов (Москва, 1987), X Всесоюзном совещании по квантовой химии (Казань, 1991), VI Международной конференции по металлоорганической химии (Рига, 1985), V и VI Международных конференциях по металлоорганической и координационной химии германия, олова, свинца (Падуя, 1986; Брюссель 1989), VIII и IX Международных симпозиумах по химии кремнийорганических соединений (Сент-Луис, 1987; Эдинбург, 1990), Международной конференции по гетероатомной химии (Нью-Йорк, 1989), Международной конференции "Напряжение и его роль в органической химии" (Ратцебург, 1988), Гордоновской конференции по радикальным реакциям (Нью-Лондон, 1991). Основные результаты работы представлялись на конкурсах научных работ ИОХ АН СССР (1985г., II премия) и ВХО им. Д.И.Менделеева для молодых ученых (1987г., I премия).

Публикации По теме диссертации опубликовано 7 обзоров, 35 статей в отечественных и зарубежных журналах, 19 тезисов докладов на всесоюзных и международных конференциях.

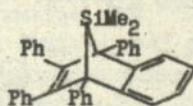
ГЛАВА I. ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛГЕРМАЛЕНА И ДИМЕТИЛСИЛИЛЕНА ИЗ 7-ГЕРМА(СИЛА)НОРБОРНАДИКЕНОВ.

Один из важных вопросов, возникающих при постановке задачи исследования реакционной способности и механизмов реакций аналогов карбенов, связан с выбором источника и метода генерирования этих

интермедиатов. Анализ литературных данных показывает, что из известных на сегодняшний день источников диметилгермилена наиболее удобным для этих целей является производное 7-германорборнадиена **1a**, синтезированное в 1980 году Нойманом с сотр.



1a



1b

Оно обладает такими несомненными преимуществами, как относительная доступность, легкость и необратимость реакций термического ($75-80^{\circ}\text{C}$) или фотохимического ($-100 - +20^{\circ}\text{C}$) разложения, приводящих к образованию короткоживущего Me_2Ge и химически инертного к большинству реагентов-перехватчиков 1,2,3,4-тетрафенилнафталина (ТФН); отсутствие в составе молекулы **1a** активных функциональных групп, способных принимать участие в бимолекулярных реакциях с реагентами-перехватчиками. Именно этот источник Me_2Ge и аналогичное кремниевое производное - 7-силанорборнадиен **1b** как источник Me_2Si были использованы в данной работе.

1.1. Структура 7,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенил-5,6-бензо-7-германорборнадиена

Несмотря на сходное строение 7-силанорборнадиена **1b** и 7-германорборнадиена **1a** их термическая стабильность и реакционная способность значительно различаются. Одна из возможных причин этого может заключаться в особенностях структуры **1a**. Поскольку в литературе имелись структурные параметры лишь для производных 7-силанорборнадиена (W.P. Neumann, 1983) был выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА) 7-германорборнадиена **1a**.

Все рентгеноструктурные исследования, представленные в данной работе были выполнены в ИНЭОС РАН (лаборатория члена-корр. РАН В.Т. Стручкова).

Молекулярная структура **1a** представлена на рис.1. Длины экзациклических $\text{Ge}-\text{C}(11)$ ($1,948(5)\text{\AA}$) и $\text{Ge}-\text{C}(12)$ ($1,938(4)\text{\AA}$) связей короче, а длины эндоциклических $\text{Ge}-\text{C}(1)$ ($2,022(4)\text{\AA}$) и $\text{Ge}-\text{C}(4)$

(2,024(4)Å) связей длиннее чем длина Ge-C связи в Me_4Ge (1,945(3)Å). Отметим, что согласно данным РСА, эндоциклические связи E-C (E-Si, P) в молекулах 7-сила- и 7-фосфанорборнадиенов также удлинены (W.P.Neumann, 1983; F.Mathey, 1982)

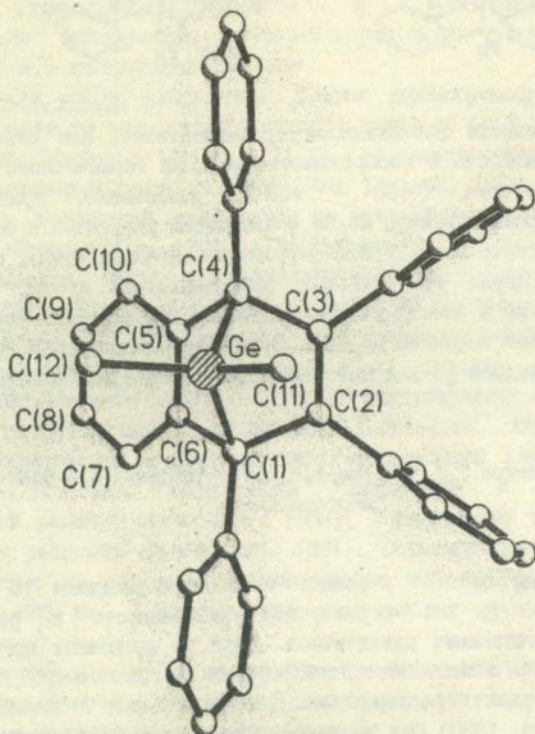


Рис.1. Молекулярная структура 7,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенил-5,6-бензо-7-германорборнадиена 1а.

Удлинение эндоциклических E-C связей (E-Si, P, Ge) является, по-видимому, следствием двух причин: появлением сильного углового напряжения в молекуле 7-гетеронорборнадиена и уменьшением электронной

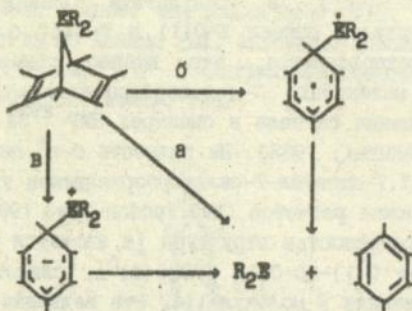
плотности связи $E-C(sp^3)$ в результате гиперконъюгационного взаимодействия σ орбиталей связей $E-C(1)$ и $E-C(4)$ с π^* орбиталями двойных связей. Предполагается, что именно гиперконъюгационное взаимодействие в молекулах 7-силанорборнадиенов обуславливает необычно сильное смещение сигнала в спектрах ЯМР ^{29}Si в слабое поле ($\delta=40-100$ м.д.) (Н. Sakurai, 1983). На важность $\sigma-\pi^*$ взаимодействия в молекулах 7-сила- и 7,7-диметил-7-силанорборнадиенов указывают также результаты неэмпирических расчетов (M.N. Paddon-Row, 1990).

Отличительной особенностью структуры **1a** является малое значение эндоциклического угла $C(1)-Ge-C(4)$ ($78,5(2)^\circ$), свидетельствующее о сильном угловом напряжении в молекуле **1a**. Эта величина меньше, чем в 7-сила- ($81,7-82,6^\circ$) и 7-фосфа- ($79,0^\circ$) норборнадиенах и значительно меньше, чем в самом норборнадиене (94°).

Атомы $C(2)$, $C(3)$, $C(5)$, $C(6)$ центрального цикла расположены в одной плоскости с точностью $0,001\text{ \AA}$ (плоскость A). Атомы $C(1)$ и $C(4)$ смещены относительно плоскости A на $0,699$ и $0,683$ Å. Плоскости колец фенильных заместителей при атомах $C(1)$, $C(2)$, $C(3)$, $C(4)$ почти перпендикулярны плоскости A ($80,6$, $88,8$, $84,6$, $91,6^\circ$). Такая ориентация фенильных заместителей исключает возможность их участия в делокализации электронной плотности радикала, образующегося при гомолизе эндоциклической $Ge-C$ связи на первой стадии разложения 7-германорборнадиена **1a**, что должно приводить к увеличению стабильности 7-гетеронорборнадиенов. Однако в действительности термическая стабильность **1a** ($t_{\text{разл.}} \sim 70-80^\circ\text{C}$) и **1b** ($t_{\text{разл.}} \sim 300^\circ\text{C}$) существенно различается. По-видимому, сильное угловое напряжение обусловленное малым значением эндоциклического угла у мостикового атома Ge является одним из главных факторов уменьшения термической стабильности **1a** и повышения его реакционной способности по отношению к тем или иным реагентам.

I.2. Механизмы разложения 7-герма(сила)норборнадиенов.

Разложение норборнадиенов (и их 7-гетероаналогов) с образованием карбенов (карбено-подобных молекул) может протекать по трем механизмам, включающим стадии синхронного (путь а), асинхронного гомолитического (путь б) и асинхронного гетеролитического (путь в) разрыва эндоциклических связей $E-C$ ($E=C, Si, Ge$ и т.д.):



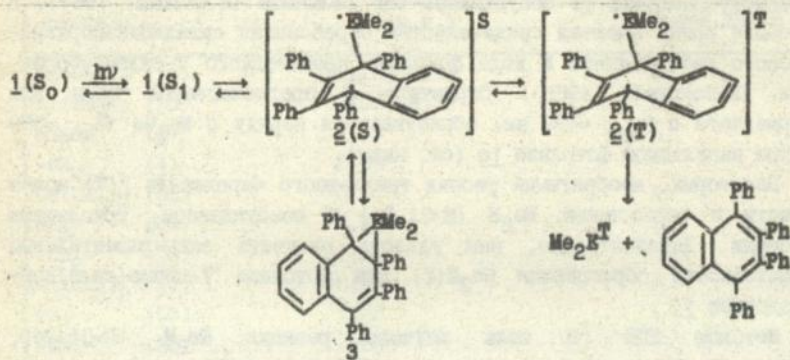
Возможность реализации каждого из этих механизмов подробно изучена в случае разложения норборнадиев (R.W.Hoffmann, 1985). Что касается 7-гетеронорборнадиев, то высказывались лишь предположения о возможности реализации синхронного и асинхронного гомолитического пути распада этих соединений. В настоящей работе показано, что 7-гетеронорборнадиев, подобно самим норборнадиев, могут, в зависимости от условий, разлагаться как по асинхронному гомолитическому, так и асинхронному гетеролитическому механизмам. Обнаружен также неизвестный ранее путь распада этих гетероциклов при действии на них каталитических количеств соединений палладия.

1.2.1. Механизм фотохимического разложения 7-герма(сила)-норборнадиев. Первое экспериментальное обнаружение реакции гермиленов и силмленов в возбужденном триплетном состоянии

Механизм фотолиза 7-герма(сила)норборнадиев **1a,б** изучен методом ХИЯ ¹H. Эксперименты по ХИЯ были выполнены совместно с ИХиГ СО РАН (лаборатория д.х.н. Т.В.Лениной). В ходе фотохимического разложения **1a,б** зафиксированы эффекты ХИЯ как на исходных соединениях **1a,б** (эмиссия на протонах Me_2E -групп), так и на стабильном продукте их разложения - ТНН (абсорбция на протонах фенольных групп). Эти результаты показывают, что поляризованные **1a,б** и ТНН должны иметь парамгнитный предшественник, а именно, бирадикал **2**.

Из анализа наблюдаемых эффектов ХИЯ, выполненного по правилам

Каптейна (R. Kaptein, 1971), следует, что молекула 7-гетеронорборнадиена **1** распадается из возбужденного S_1 состояния с образованием синглетного бирадикала **2**(S). Последний может рекомбинировать с образованием поляризованных исходных **1a,б** либо переходить в триплетное состояние **2**(T) в результате S-T конверсии. Триплетный бирадикал **2**(T) затем необратимо разлагается на Me_2E (E-Si, Ge) и ТМН:



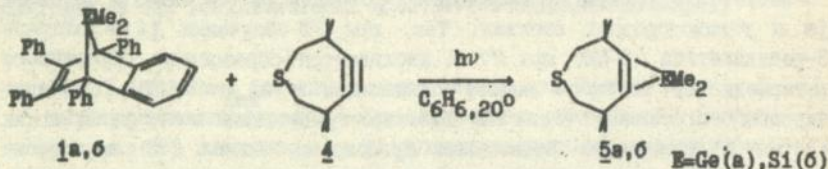
Асинхронный гомолитический механизм фотораспада **1a,б** хорошо согласуется с данными по импульсному фотолизу **1a** (см. ниже) и фотолизу **1a** в углеводородных стеклах. Так, при УФ-облучении **1a** в матрице 3-метилпентана (3-МП) при 77 К наблюдается образование окрашенного интермедиата, имеющего полосу поглощения с $\lambda_{max} = 420$ нм. Изучение окрашенного стекла методом ЭПР показало присутствие в нем радикальных частиц в количестве нескольких процентов. Сигнал ЭПР и окраска исчезали при постепенном отогреве матрицы, но до ее плавления. Длительное (9-12 ч) облучение **1a** в матрице толуола как в отсутствии, так и в присутствии перехватчиков Me_2Ge , также вызывало появление окраски. Однако заметного фоторазложения **1a** при этом не наблюдалось. Полученные результаты могут быть объяснены в рамках установленного механизма фотолиза **1a** образованием бирадикала **2**. По-видимому, при 77 К скорость рекомбинации **2** оказывается больше, чем скорость гомолиза второй Ge-C связи и при постепенном отогреве матрицы бирадикал **2** практически полностью переходит в исходный **1a**.

В предложенном механизме следует отметить два принципиально важных момента. Во-первых, обратимость первой стадии фотолиза -

стадии образования синглетного бирадикала $\underline{2}(S)$. Она указывает на возможность фотизомеризации 7-гетеронорборнадиенов. В самом деле, рекомбинация синглетного бирадикала $\underline{2}(S)$ может приводить не только к исходному **1**, но и к изомерному продукту - производному герма(сила)-бензоркарadiens **3**, содержащему напряженный герма(сила)циклопропановый фрагмент. Возможность протекания подобной изомеризации для 7-силанорборнадиена **1b** обсуждалась еще Гилманом (H. Gilman, 1964). В настоящее время имеются свидетельства образования силидибензоркарadiensового интермедиата в ходе фотолитиза производного 7-силанорборнадиена (H. Sakurai, 1986). Структура **3** предполагается нами для интермедиата с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм, образующегося наряду с Me_2Ge ($\lambda_{\text{max}} = 380$ нм) при импульсном фотолитизе **1a** (см. ниже).

Во-вторых, необратимый распад триплетного бирадикала $\underline{2}(T)$ может привести к образованию Me_2E ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) в возбужденном, триплетном состоянии. Действительно, нам удалось получить экспериментальные доказательства образования $\text{Me}_2\text{E}(T)$ при фотолитизе 7-герма(сила)норборнадиенов **1**.

Методом ХЯ ^1H была изучена реакция Me_2E ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$), фотохимически генерируемых из **1a, б**, с 3,3,6,6-тетраметил-1-тиациклогептином **4**, приводящая с количественным выходом к образованию герма(сила)циклопропенов **5a, б** (см. раздел III.3.1).



При УФ-облучении эквимольных количеств **1a** и **4** (20° , C_6D_6 , $[\text{1a}] = [\text{4}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) наряду с поляризованными сигналами **1a** наблюдаются эффекты ХЯ ^1H на метильных группах тиациклогептина **4** (абсорбция) и на продукте реакции **5a** (абсорбция на сигналах MeGe- и Me- групп). Аналогичные эффекты, но более слабо выраженные (возможно, вследствие меньшей скорости фоторазложения **1b**) наблюдаются при фотолитизе **1b** в присутствии **4** (см. Табл.1).

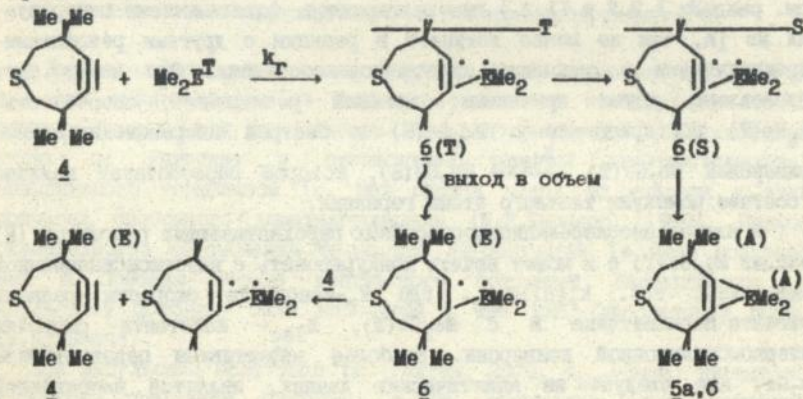
Наличие эффектов ХЯ на конечных продуктах **5a, б** указывает на то, что сила- и гермациклопропены **5a, б** образуются из радикального предшественника. Можно предположить, что этим параматитным предшественником является 1,3-бидрадикал **6**. Для случая таких

"коротких" бирадикалов наблюдение интегральных эффектов ХПЯ разного знака на исходном соединении и продукте реакции означает реализацию T_0 -S механизма.

Таблица 1. Эффекты ХПЯ¹Н при фотолизе 1а и 1б с тиациклогептином 4
(А—абсорбция, Е—эмиссия)

СИГНАЛЫ	δ , (м.д.)	Эффекты ХПЯ ¹ Н
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ (<u>1а</u>)	0,22; 0,94	Е; Е
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (<u>1б</u>)	0,05; 0,72	Е; Е
CH_3^- (<u>4</u>)	1,15	Е
$-\text{CH}_2^-$ (<u>4</u>)	2,69	—
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ (<u>5а</u>)	0,5	А
CH_3^- (<u>5а</u>)	1,22	А
$-\text{CH}_2^-$ (<u>5а</u>)	2,69	—
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (<u>5б</u>)	0,21	А
CH_3^- (<u>5б</u>)	1,22	А
$-\text{CH}_2^-$ (<u>5б</u>)	2,65	—

Из анализа эффектов ХПЯ, выполненного в рамках T_0 -S механизма следует, что предшественник продуктов 5а,б — бирадикал 6 — имеет исходное триплетное состояние. Гетероциклопропен 5 поляризован как продукт клеточной рекомбинации, а исходный тиациклогептин 4 — как продукт выхода в объем:



Поляризация 4 формируется в результате обмена молекулой Me_2E между вышедшим в объем отрицательно поляризованным бирадикалом 6 и тиациклогептином 4.

Для подтверждения предложенной схемы был проведен фотолит 1a в присутствии трифенилфосфина. При УФ-облучении смеси 1a, 4 и PPh_3 (1:1:1) наблюдались аналогичные эффекты ХПЯ на исходном 1a и продукте реакции 5a. Однако, эффекты ХПЯ на тиациклогептине 4 в этом случае исчезли. Таким образом, ловушка диметилгермилена, каковой является PPh_3 , как и ожидалось, не влияет на клеточные эффекты ХПЯ, возникающие в результате реакций триплетного диметилгермилена (ХПЯ в 5a), но влияет на эффекты ХПЯ, возникающие при выходе бирадикала 6 в объем. В данном случае не происходит реакции обмена Me_2E с 4. Возможно, из-за конкурирующего взаимодействия бирадикала 6 с трифенилфосфином.

Образование триплетного бирадикала 6 указывает на то, что Me_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) вступают в реакцию с 4 в возбужденном триплетном состоянии. Следует подчеркнуть, что в отличие от карбенов, для многих из которых изучена реакционная способность как в основном, так и в возбужденном состояниях, для их аналогов постулируются реакции только в основном, синглетном, состоянии. В ряде случаев это доказано экспериментально (см. разделы I.2.2, II.2, а также данные W.P. Neumann, 1983, 1988). Поэтому обнаруженная нами реакция является первым примером химического процесса с участием триплетных гермиленов и силлиленов.

Как следует из данных опытов по импульсному фотолитизу и ХПЯ ^1H (см. разделы I.2.2 и II.2.) диметилгермилен, фотохимически генерируемый из 1a, тем не менее вступает в реакции с другими реагентами-перехватчиками в основном, синглетном состоянии. Это может быть обусловлено двумя причинами: меньшей реакционной способностью $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{T})$ по сравнению с $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{S})$ и быстрой интрекомбинационной конверсией $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{T}) \xrightarrow{k_{1\text{sc}}} \text{Me}_2\text{Ge}(\text{S})$, которой способствует наличие в составе молекулы тяжелого атома германия.

В случае высокореакционноспособных перехватывающих реагентов (R) реакция $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{T})$ с R может начать конкурировать с интеркомбинационной конверсией, т.е. $k_{\text{T}}[\text{R}] > k_{1\text{sc}}$, где k_{T} -константа скорости реакции реагента-перехватчика R с $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{T})$, $k_{1\text{sc}}$ - константа скорости интеркомбинационной конверсии. Наиболее эффективным перехватчиком Me_2Ge , как следует из кинетических данных, является напряженный тиациклогептин 4 ($k_{\text{T}}=5.0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

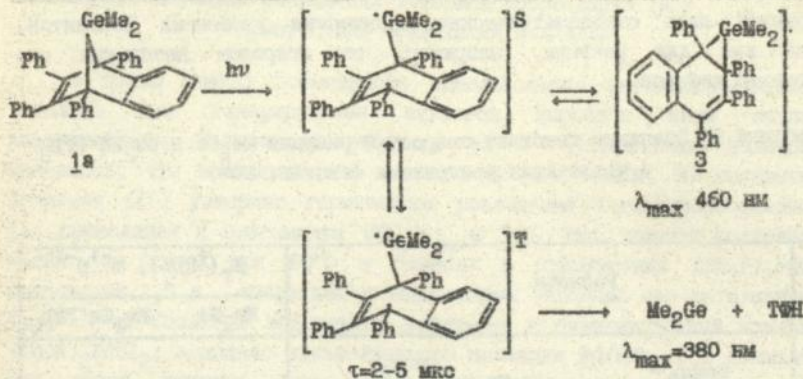
продукты. Электронный спектр поглощения этих интермедиатов имеет две полосы с λ_{max} 380 и 460 нм. Они появляются одновременно, сразу после импульса УФ-света. Эти полосы относятся к разным интермедиатам, поскольку константы скорости их исчезновения имеют разные величины: $k_{\text{dis}}=3500 \text{ с}^{-1}$ для интермедиата с λ_{max} 380 нм и $k_{\text{dis}}=500 \text{ с}^{-1}$ для интермедиата с λ_{max} 460 нм.

На основании влияния на кинетику исчезновения интермедиатов добавок реагентов-перехватчиков диметилгермилена (Me_2SnCl , CCl_4 , MeOH , O_2 , PhCH=CH_2 , тиациклогептин 4) полоса с λ_{max} 380 нм была отнесена к диметилгермилену. Из опытов по импульсному фотолузу 1а следовало, что концентрация стабильного продукта фотолуза - ТЭН, не изменялась в ходе последующих темновых реакций. Таким образом, интермедиат 3, появляющийся параллельно с Me_2Ge , не образует ТЭН при разложении, а, значит, $[\text{Me}_2\text{Ge}]=[\text{ТЭН}]$. С учетом этого экспериментального факта был определен молярный коэффициент экстинкции диметилгермилена, равный $\epsilon_{380}=1,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Его величина лежит в том же диапазоне, что и коэффициенты экстинкций длинноволновой полосы поглощения стабильного диалкилгермилена - $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ge}$ ($\epsilon_{414}=970 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (M.F.Lappert, 1976) и короткоживущего диметилсилулена ($\epsilon_{580}=1,96 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (R.T.Conlin, 1990).

Отнесение полосы поглощения другого короткоживущего продукта фотолуза 1а с $\lambda_{\text{max}}=460 \text{ нм}$, представляет наибольшие затруднения. Можно полагать, что это не продукт димеризации Me_2Ge - тетраметилдигермен, поскольку он появляется параллельно с Me_2Ge , а не последовательно. Маловероятен и радикальный характер этой частицы, поскольку не наблюдается ее реакций с Me_2SnCl и CCl_4 - ловушками радикалов. В качестве одной из наиболее вероятных структур для интермедиата с $\lambda_{\text{max}}=460 \text{ нм}$ предполагается структура гермабензнокрадиена 3, содержащая напряженный гермациклопропановый фрагмент. Его образование можно представить как результат фотоперегруппировки 1а.

Импульсный фотолуз 1а в присутствии кислорода или стабильного нитроксильного радикала, являющихся тушителями триплетных состояний, приводит к уменьшению квантового выхода Me_2Ge . Это указывает на то, что диметилгермилен образуется из триплетного фотовозбужденного состояния 1а. Использование различных тушителей позволило определить время жизни триплетного состояния $1a^*(T)$, которое составило $\tau=2-5$ нкс. С учетом информации о механизме фотолуза 1а, полученной методом ХПЯ, можно полагать, что триплетное фотовозбужденное состояние $1a(T)$

представляет собой триплетный бирадикал 2.



Зафиксированный в опытах по импульсному фотолузу диметилгермиллен реагирует с реагентами-перехватчиками в своем основном, синглетном состоянии. На это указывает значение константы скорости его взаимодействия с O_2 ($k_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), которая в случае триплетного Me_2Ge должна быть на два порядка выше (например, константа скорости реакции триплетного дифенилкарбена с O_2 близка к диффузионной и составляет $k_{\text{O}_2} = 5,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; J.C.Scaiano, 1989).

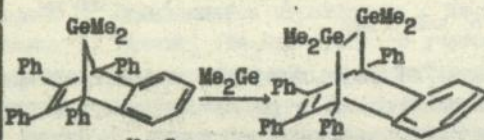
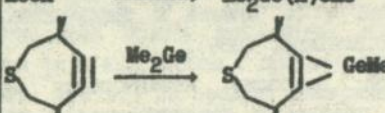
В отсутствие перехватчиков скорость исчезновения Me_2Ge подчиняется закону псевдопервого порядка и увеличивается с ростом концентрации 1a, т.е. имеет место взаимодействие Me_2Ge с исходным 1a. Действительно, при плавлении 1a, наблюдалось внедрение Me_2Ge по эндоциклической связи Ge-C исходного 1a (W.P.Neumann, 1984).

Константы скоростей взаимодействия диметилгермиллена с различными реагентами были определены из зависимостей наблюдаемых констант скоростей k_{obs} от концентрации реагента: $k_{\text{obs}} = k_0 + k_r[\text{реагент}]$, где k_0 - константа скорости исчезновения диметилгермиллена в отсутствии реагента. Полученные значения k_r приведены в Табл.2. Для сравнения здесь также представлены константы скоростей аналогичных реакций комплекса диметилгермиллена с PPh_3 , реакционная способность которого будет подробно обсуждаться в разделе II.1.

Как видно из данных Табл.2, наиболее эффективными перехватчиками диметилгермиллена, имеющие наибольшие значения k_r , являются Me_3SnCl и тиациклогептин 4. Действительно, результаты препаративных опытов

показывают, что для количественного перехвата диметилгермилена требуются лишь стехиометрические количества указанных реагентов, тогда как для реакции, например, со стиролом необходим его 6-кратный избыток.

Таблица 2. Значения констант скоростей реакций Me_2Ge и $\text{Me}_2\text{Ge}^+\text{PPh}_3$ с различными реагентами (гептан, 20°)

И. п/п	Реакция	$k_T (\pm 20\%), \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
		Me_2Ge	$\text{Me}_2\text{Ge}^+\text{PPh}_3$
1		$1,2 \cdot 10^7$	не реагирует
2	$\text{Me}_3\text{SnCl} \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Ge}} \text{Me}_3\text{SnGeMe}_2\text{Cl}$	$3,5 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$
3	$\text{MeOH} \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Ge}} \text{Me}_2\text{Ge}(\text{H})\text{OMe}$	$3,0 \cdot 10^{7*}$	—
4		$5,0 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^7$
5	$\text{PhCH=CH}_2 \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Ge}} \left[\text{PhCH-CH}_2 \right]_{\text{GeMe}_2}$	$7,0 \cdot 10^7$	—
6	$\text{OCl}_4 \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Ge}} [\text{Me}_2\text{GeOCl} + \text{OCl}_3]$	$1,2 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^6$
7	$\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Ge}} [\text{Me}_2\text{Ge} \text{ или } \text{Me}_2\text{Ge}^+-\text{O}-\text{O}^-]$	$2,0 \cdot 10^7$	не реагирует

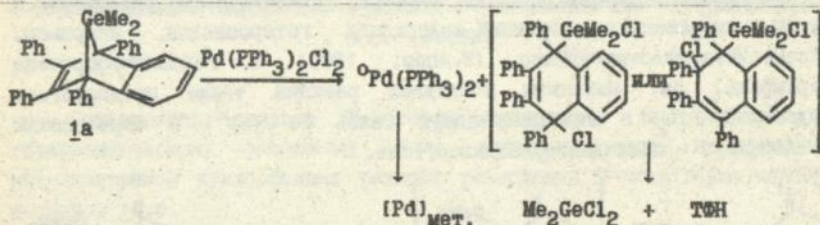
Примечание. Конечным продуктом в реакции (5) является 1,1-диметил-2,3-дифенил-1-гермадициклопентан, в (6) — $\text{Me}_2\text{GeOCl}_2$, в (7) — $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$;

*) экстраполировано к нулевой концентрации MeOH

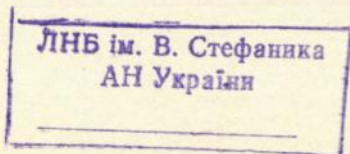
1.2.3. Механизм разложения 7-германорборнадиена **1a** в присутствии соединений палладия

С целью оценки возможности использования металлокомплексного катализа для генерирования аналогов карбенов нами изучено взаимодействие 7-германорборнадиена **1a** с соединениями палладия. Оказалось, что каталитические количества (2-5 мольн. %) соединений палладия (II) ускоряют термическое разложение 7-германорборнадиена **1a**, приводящее к олигомерам $(Me_2Ge)_n$ и ТГН. Так, период полуразложения **1a** ($\tau_{1/2}$) при 50°C в бензоле в присутствии $(Ph_3P)_2PdCl_2$ составляет 1,5 ч., тогда как в аналогичных условиях без катализатора $\tau_{1/2} = 9$ ч. Столь же эффективно действует и бензнитрильный комплекс $(PhCN)_2PdCl_2$; комплекс нульвалентного палладия $Pd(PPh_3)_4$ в несколько раз менее активен, чем комплексы $Pd(II)$, а комплекс никеля $(Ph_3P)_2NiCl_2$ не активен совсем.

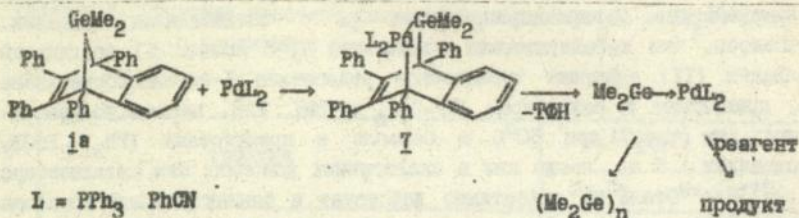
Особый интерес представляет механизм катализируемого комплексам палладия разложения **1a**. Принципиальным вопросом этого механизма является степень окисления палладия в каталитически активной молекуле. Поскольку известно, что соединения $Pd(II)$ могут восстанавливаться до $Pd(0)$ под действием кремний-содержащих гетероциклов - силациклопропанов и 1,2-дисилациклобутенов (D.Seyferth, 1982, 1984) мы также предположили, что каталитически активным при разложении **1a** является комплекс нульвалентного палладия $^0Pd(PPh_3)_2$, образующийся при восстановлении PdL_2Cl_2 7-германорборнадиеном **1a**. Действительно эта гипотеза была подтверждена реакцией эквимольных количеств **1a** и $(Ph_3P)_2PdCl_2$, продуктами которой оказались металлический палладий, Me_2GeCl_2 и ТГН:



Координационно ненасыщенный комплекс $^0PdL_2$, образующийся на первой стадии реакции, внедряется затем по эндоциклической $Ge-C(sp^3)$ связи 7-германорборнадиена **1a** с образованием лабильного металлоцикла **7**.



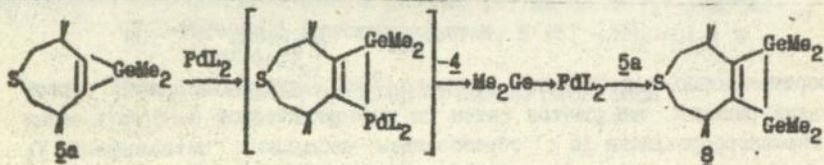
Последний разлагается давая ТФН и, по-видимому, комплекс $\text{Me}_2\text{Ge} \rightarrow \text{PdL}_2$, который в отсутствии перехватывающих агентов олигомеризуется. Диметилгермилен, связанный в комплекс с PdL_2 может быть перехвачен подходящим реагентом, например, тиациклогептином **4** или бензилбромидом.



В отличие от **1a**, 7-силанорборнадиеп **1b** не разлагается в присутствии каталитических количеств Pd(II) даже при высокой температуре (бензол, 180°C , 1ч.). При этом наблюдается лишь стехиометрическая реакция **1b** с $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, приводящая к восстановлению Pd(II) до Pd(0) и образованию металлического палладия, Me_2SiCl_2 и ТФН.

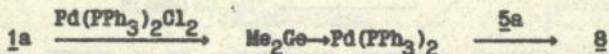
Очевидно, ключевой стадией, определяющей возможность протекания реакции каталитического разложения напряженных гетероциклов является реакция внедрения PdL_2 в эндоциклическую связь $\text{E}-\text{C}$. Поэтому отсутствие каталитической реакции в случае 7-силанорборнадиепа **1b** указывает на то, что PdL_2 не внедряется в эндоциклическую связь $\text{Si}-\text{C}(\text{sp}^3)$. Это может быть обусловлено, например, меньшим напряжением молекулы 7-силанорборнадиепа **1b** по сравнению с **1a** (см. раздел I.1).

Комплексы палладия способны вызывать каталитическое разложение и других напряженных германий-содержащих гетероциклов, например, гексамезитилциклотригермана (W.Ando, 1990) и гермациклопропена (гермипрена) **5a**. Механизм последней реакции также предполагает внедрение $^0\text{PdL}_2$ в эндоциклическую связь $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$ с образованием металлацикла - палладийгермациклобутена.



Отметим, что металлоцикл сходного строения - производное никельсила-циклобутена был синтезирован реакцией эквимольных количеств 2-фенил-1-метила-1,2-бис(триметилсилл)силирена с $\text{Ni}(\text{P}t_3)_4$ (M. Ishikawa, 1986).

Как видно из вышеизложенного, при каталитическом разложении **1a** предполагается образование лабильного комплекса $\text{Me}_2\text{Ge} \rightarrow \text{PdL}_2$, который однако, не удается зафиксировать в растворе прямыми спектральными методами. Вместе с тем на факт его образования указывает значительное изменение реакционной способности диметилгермилена, образующегося из **1a** в присутствии соединений палладия. Так, комплексобразование Me_2Ge с PdL_2 заметно облегчает реакции внедрения диметилгермилена в σ -связи. Например, в отсутствии катализатора, выход продукта внедрения Me_2Ge , термически или фотохимически генерируемого из **1a**, в эндоциклическую связь $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$ гермациклопропена **5a** - дигермациклобутена **8**, не превышает 5-10% (см. ниже). При каталитическом же разложении **1a** в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ выход **8** близок к количественному.



Аналогичным образом выход продукта внедрения Me_2Ge в связь $\text{C}-\text{Br}$ бензилобромида - соединения $\text{PhCH}_2\text{GeMe}_2\text{Br}$ - возрастает с 4 до 34% при проведении реакции **1a** с PhCH_2Br в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ или $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$.

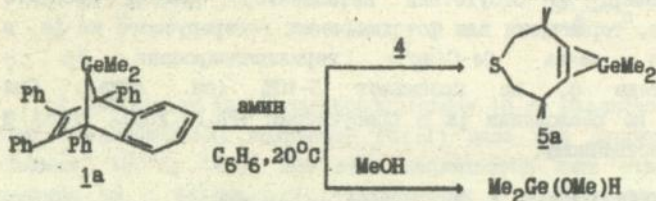
1.2.4. Катализируемое нуклеофилами разложение 7-герма(сила)-норборнадиенов **1a, б**. Роль анионных σ -комплексов как интермедиатов этих реакций

Возможность распада 7-гетеронорборнадиенов по асинхронному гетеролитическому механизму была показана нами на примере катализируемой нуклеофилами реакции разложения 7-сила(герма)норборнадиенов **1a, б**.

Как уже отмечалось, **1a** стабилен в растворе при 20° . Однако при добавлении к раствору **1a** (C_6D_6 , 20° , $[\text{1a}] = 0,1\text{M}$) каталитических количеств аминов, например 5-10 мол.% пиперидина, **1a** разлагается с

образованием ТНН и олигомеров $(\text{GeMe}_2)_n$ (период полуразложения $\tau_{1/2}=10\text{ч}$). Скорость разложения **1a** возрастает с увеличением концентрации амина. Так, при эквимольном отношении к пиперидину время полуразложения **1a** $\tau_{1/2}=3,5\text{ч}$. В чистом амине **1a** разлагается практически мгновенно.

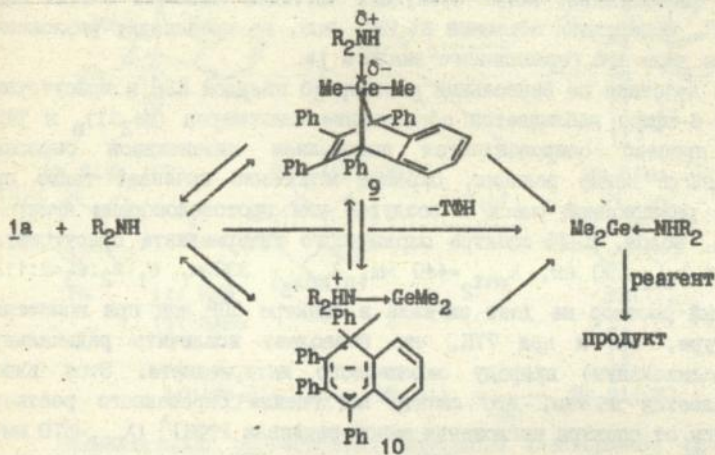
Если реакцию проводить в присутствии перехватчиков диметилгермилена-тиадицилогептина **4** (пиперидин:**1a**:**4** = 1:1:1) или метанола (пиперидин:**1a**:MeOH = 1:1:100), то с хорошими выходами (~80%) образуются соответствующие продукты перехвата - гермадициклопропен **5a** и метоксидиметилгерман. Следует отметить, что оба продукта постепенно разлагаются в присутствии амина со скоростью, возрастающей с ростом концентрации амина.



Подобным образом вызывает разложение **1a** и другие амины. По эффективности в данной реакции, определяемой временем полуразложения **1a**, они могут быть расположены в следующий ряд: MeNH_2 > пиперидин >> Me_2NH > пиридин > NH_3 > Et_2NH > N-метилпиперидин; Me_3N и Et_3N практически не оказывают влияние на скорость разложения **1a**. Этот ряд отличается от ряда основности аминов (H_2O , 20°): пиперидин > Et_2NH > Et_3N > EtNH_2 > Me_2NH > MeNH_2 > Me_3N > NH_3 > пиридин. При этом в реакции прослеживается четкая тенденция к снижению активности амина при введении в его молекулу заместителей, что свидетельствует о существенном влиянии пространственного фактора на взаимодействие **1a** с амином. Обнаруженная реакция разложения **1a** в присутствии аминов представляет собой новый метод генерирования диметилгермилена в виде комплекса $\text{Me}_2\text{Ge}\cdot\text{NHR}_2$.

Разрыв эндоциклических связей $\text{Ge}-\text{C}$ в **1a** под действием аминов может протекать синхронно или асинхронно, через стадию образования цвиттер-ионного о-комплекса **10**. Поскольку не наблюдалось образования продукта перехвата **10** метанолом, можно полагать, что время жизни этого о-комплекса очень мало и его распад с образованием $\text{Me}_2\text{Ge}\cdot\text{NHR}_2$ и ТНН происходит быстрее, чем реакция с MeOH, либо разложение **1a** протекает по согласованному механизму.

В обоих случаях разрыву связей может предшествовать образование интермедиата 9, в котором германий находится в гиперкоординированном, скорее всего пентакоординированном, состоянии. Комплексообразование с амином приводит к ослаблению эндоциклических связей Ge-C и в конечном счете к их разрыву. Очевидно, что вследствие стерической перегруженности молекулы 1a именно на этой стадии проявляется влияние пространственного строения амина. Увеличение концентрации амина сдвигает равновесие в сторону образования 9 ускоряя разложение 1a.



Комплексообразование диметилгермилена с аминами приводит к изменению его реакционной способности. Качественно это было показано на примере реакции с 2,3-диметилбутадиеном. Так, в отсутствие амина диметилгермилен, термически генерируемый из 1a, присоединяется к 2,3-диметилбутадиену (1a:2,3-диметилбутадиен = 1:10), образуя 1,1,3,4-тетраметил-1-гермапциклопепен-3 с выходом 30%, тогда как в присутствии пиперидина при 20° (1a: пиперидин : 2,3-диметилбутадиен = 1:3:10) продукт присоединения вовсе не образуется, а наблюдается лишь олигомеризация диметилгермилена. Количественно влияние комплексообразования с основаниями Льюиса на реакционную способность Me_2Ge было изучено нами на примере комплекса $Me_2Ge \cdot PPh_3$ (см. раздел II.1).

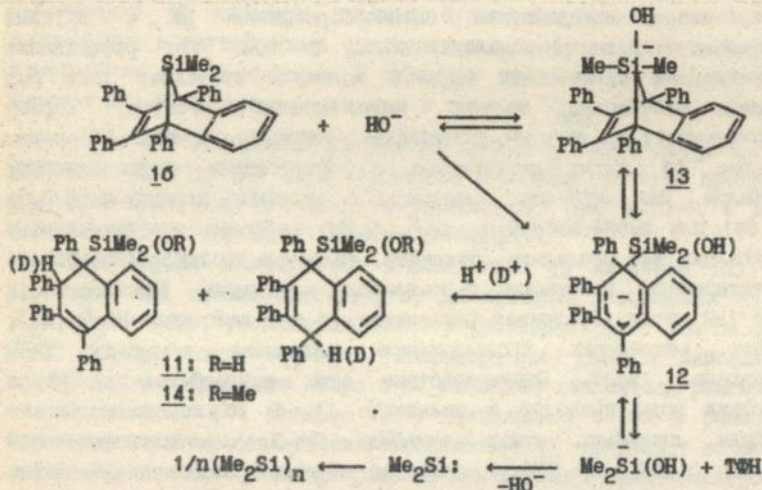
Аналогично, с образованием ТОН и олигомеров $(Me_2Ge)_n$, протекает реакция 1a с другими нуклеофилами - HO^- , N_3^- , NO_2^- , F^- , Me_4B^- - ионами как в абсолютных растворителях, так и в присутствии воды.

В отличие от германорборнадиена 1a, его кремниевый аналог 1b практически не разлагается даже в присутствии большого избытка амина, например пиперидина или пиридина. Однако добавление в реакционную смесь небольшого количества воды вызывает быстрое разложение 1b с образованием силанолов 11. Очевидно, что действующим агентом здесь является HO^- -ион, возникающий в результате кислотно-основного равновесия в системе амин-вода. Отметим, что пространственные факторы проявляются существенным образом и в этом случае. Так, в присутствии водного триэтиламина, когда атакующей частицей является ионная пара $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{OH}^-$, содержащая объемный Et_3NH^+ -ион, не происходит разложения ни 1b, ни даже его германиевого аналога 1a.

При действии на бензольный раствор 1b твердой KOH в присутствии 18-краун-6-эфира наблюдается образование олигомеров $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ и ТОН, причем процесс сопровождается появлением интенсивной окраски, исчезающей в конце реакции. Окраска мгновенно исчезает также при контакте реакционной смеси с воздухом или протонодонорным агентом, например, водой. В УФ-спектре окрашенного интермедиата присутствуют полосы с $\lambda_{\text{max}1} = 590 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}2} = 440 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}3} = 330 \text{ нм}$, $\epsilon_1:\epsilon_2:\epsilon_3 = 2:1:2$. Окрашенный раствор не дает сигнала в спектре ЭПР как при комнатной температуре, так и при 77К, что позволяет исключить радикальную (анион-радикальную) природу окрашенного интермедиата. Этот вывод подтверждается и тем, что спектр поглощения окрашенного раствора отличается от спектра поглощения анион-радикала $[\text{TОН}]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ нм}$), полученного восстановлением ТОН натрием в ТГФ, но в то же время он близок к спектрам поглощения анионных σ -комплексов 1-X-2,4-динитро-нафталинов. В связи с этим наблюдающуюся окраску можно связать с карбанионом 12, формально представляющим собой анионный σ -комплекс ТОН с $\text{Me}_2(\text{OH})\text{Si}^-$ -ионом. σ -Комплекс 12 образуется при гетеролитическом разрыве одной из эндоциклических связей $\text{Si}-\text{C}(\text{sp}^3)$ под действием HO^- -иона. В отсутствие протонирующего агента σ -комплекс диссоциирует на ТОН и $\text{Me}_2(\text{OH})\text{Si}^-$ -ион. Последний, по-видимому, разлагается в результате реакции α -элиминирования до Me_2Si , дающего олигомеры.

Химическим доказательством образования σ -комплекса 12, является реакция его перехвата протонодонорным агентом, например, водой. Так, при наличии в реакционной смеси воды разложение 1b под действием HO^- -иона (10% раствор KOH или водный пиридин, C_6D_6 :пиридин: $\text{H}_2\text{O} = 2:1:0.5$) протекает без возникновения окраски. Продуктом реакции в этом случае являются силанолы 11, образующиеся с высоким выходом в

результате взаимодействия σ -комплекса 12 с H_2O . Это указывает на то, что перехват σ -комплекса 12 водой протекает быстрее, чем его диссоциация и реакция останавливается на стадии расщепления лишь одной эндоциклической Si-C связи в 16. Силаноли 11 и их дейтеро-производные, полученные разложением 16 в смеси C_6D_6 -пиридин- D_2O =4:2:1, были выделены и охарактеризованы ИК-, ПМР-, масс-спектрами.



Отличительной особенностью анионного σ -комплекса 12 является отсутствие в его молекуле сильных электроноакцепторных групп, наличие которых обычно необходимо для стабилизации анионных σ -комплексов. На примере образования σ -комплекса 12 обнаружен принципиально новый метод генерирования анионных σ -комплексов реакцией расщепления, а не образования σ -связи. О синтезе и свойствах стабильных σ -комплексов, содержащих связи E-C (E=Si, Ge, Sn), см. следующий раздел.

Таким образом, разрыв эндоциклических связей Si-C в 1a под действием щелочи протекает асинхронно и включает промежуточное образование σ -комплекса 12. σ -Комплекс 12 может образовываться непосредственно из 16 или из интермедиата 13 с гиперкоординированным атомом кремния, эндоциклические связи Si-C(sp^3) которого ослаблены.

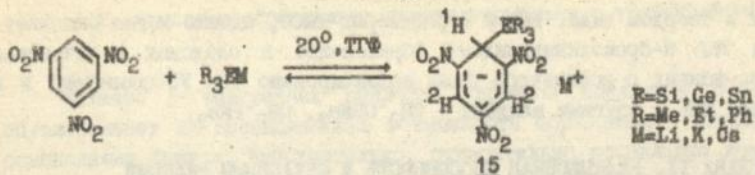
Разложение 7-германорборнадиена 1a под действием как безводной щелочи (KOH_{TB} , 18-краун-6-эфир, C_6H_6 , 20°), так и ее водного раствора происходит с разрывом обеих эндоциклических Ge-C связей. Это

указывает на то, что анионный σ -комплекс, образующийся из **1a** под действием нуклеофила, является более лабильным по сравнению со своим кремниевым аналогом и диссоциирует быстрее, чем вступает в реакцию с протонирующим агентом. Естественно, что, как и в случае реакции **1a** с аминами, мы не можем полностью исключить возможность синхронного разрыва Ge-C связей под действием HO^- -иона.

Изучение взаимодействия окланорборнадиена **1b** с другими нуклеофилами позволило сделать вывод о том, что расщепление эндоциклической Si-C связи в этой молекуле протекает лишь под действием достаточно жестких нуклеофильных агентов, хорошо координирующихся с жестким Si-центром. Например, помимо HO^- -иона, соединение **1b** легко разлагается в присутствии таких жестких нуклеофилов, как MeO^- -ион, например, в системах пиридин- $\text{MeOH}-\text{C}_6\text{H}_6$ (20° , 6ч) или $\text{MeONa}-\text{MeOH}-\text{C}_6\text{H}_6$ (20° , 0,5ч), образуя соответствующие метоксисиланы **14**. Последние, очевидно, являются продуктами перехвата соответствующего анионного σ -комплекса метанолом. Медленнее (в течение 1-2 суток) протекает разложение **1b** под действием NO_2^- , N_3^- , F^- -ионов, занимающих промежуточное положение в ряду ЛМКО (R.G.Reagwon, 1968). Взаимодействие этих нуклеофилов с **1b** в присутствии воды приводит к силанолам **11**. В то же время мягкие нуклеофилы, например, амины, сульфиды (Ph_2S , α -метилтиофан) или карбанионы ($n\text{-BuLi}$, Me_4NMe_4), вовсе не вызывают разложения **1b**. Легко протекающее расщепление эндоциклических Ge-C связей в германорборнадиене **1a** под действием различных нуклеофилов, в том числе и мягких (Me_4NMe_4 , $n\text{-BuLi}$), может быть объяснено как в рамках теории ЛМКО в связи с наличием в **1a** более мягкого Ge-центра, так и с точки зрения меньшей прочности этих связей вследствие большей напряженности молекулы **1a** по сравнению с таковой для **1b**.

1.2.4.1 Синтез стабильных представителей анионных σ -комплексов со связью E-C (E-Si, Ge, Sn) у тетраэдрического атома углерода

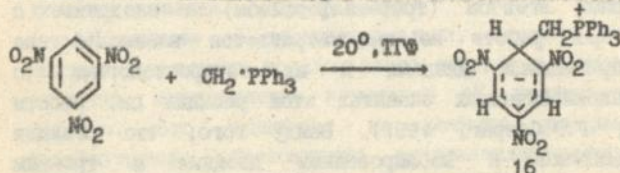
Стабильные представители анионных σ -комплексов типа **12**, содержащих связь E-C у тетраэдрического атома углерода были получены взаимодействием анионов элементов IVB-группы R_3E^- (E-Si, Ge, Sn) с 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) - ароматическим субстратом, имеющим сильные электроноакцепторные группы.



σ -Комплексы **15** выделены в виде бурых аморфных порошков, плохо растворимых в органических растворителях, все они имеют характерные электронные и ПМР-спектры. В спектрах поглощения σ -комплексов **15** имеются два характерных максимума в области λ_{max_1} 490-500 нм и λ_{max_2} 430-440 нм с соотношением экстинкций $\varepsilon_2/\varepsilon_1=1,2$ для $\text{R}=\text{Alk}$ и $\varepsilon_2/\varepsilon_1=1,5$ для $\text{R}=\text{Ph}$. Спектры ПМР характеризуются наличием синглета протонов H^2 при 8,30-8,40 м.д. и синглета протона H^1 при 6,10-6,14 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1.

Характерной особенностью σ -комплексов **15** является то, что в растворах они сильно диссоциируют на исходные соединения - ТНФ и R_3EM . Равновесие, устанавливающееся в растворах **15** во многом определяет их химические свойства. Например, не удается окислить эти соединения с сохранением связи С-Е, поскольку окислитель реагирует не с σ -комплексом, а с анионом R_3E^- , находящимся с ним в равновесии. Обратимый характер образования σ -комплексов **15** определяет возможность протекания для них таких превращений как реакция перекислечесобразованя, перегруппировка в 3,5-динитрофенолят-ион и др. Подробнее о свойствах σ -комплексов **15** со связями С-Е см. работы [1, 8-14].

Цвиттер-ионный σ -комплекс **10**, постулируемый в качестве интермедиата реакции 7-германорборнадина **1a** с аминами, формально представляет собой продукт присоединения комплекса $\text{Me}_2\text{Ge} \cdot \text{NHR}_2$ к ТНФ. Первый стабильный углеродный аналог такого типа цвиттер-ионных σ -комплексов был получен при взаимодействии ТНФ с илидом $\text{CH}_2 \cdot \text{PPh}_3$.

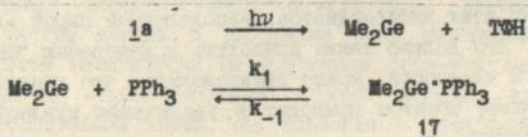


Структура цвиттер-ионного σ -комплекса **16** доказана данными элементного анализа и УФ-, ЯМР¹H и ³¹P-спектров. σ -Комплекс **16** устойчив на возду-

II.1. Комплексообразование диметилгермилена с трифенилфосфином

Наличие у синглетных аналогов карбенов вакантной р-орбитали обуславливает их потенциальную возможность образовывать комплексы с основаниями Льюиса. Действительно, относительно стабильные комплексы галогермиленов и галосилиленов с п-донорными агентами известны давно (см., например, обзор С.П. Колесникова, 1979). Образование комплексов диорганилгермиленов и диорганилсилиленов с основаниями Льюиса неоднократно обсуждалось, однако экспериментальные свидетельства их существования появились только недавно. Ниже мы рассмотрим первые экспериментальные доказательства комплексообразования простейшего диорганогермилена, диметилгермилена, с основанием Льюиса - трифенилфосфином, полученные с помощью метода импульсного фотолиза.

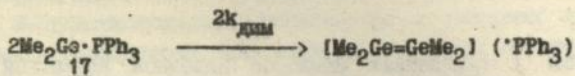
Импульсное облучение растворов 1a в гептане в присутствии трифенилфосфина приводит к образованию интермедиата с полосой поглощения $\lambda_{\text{max}}=370$ нм. Совокупность полученных кинетических данных (второй порядок скорости исчезновения, большее время жизни и меньшая реакционная способность этого интермедиата по сравнению с диметилгермиленом) наряду с результатами соответствующих опытов по препаративному фотолизу позволили прийти к выводу о том, что интермедиат представляет собой комплекс $\text{Me}_2\text{Ge} \cdot \text{PPh}_3$.



Молярный коэффициент экстинкции комплекса 17 оказался равным $\epsilon_{370}=7,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, что почти в 6 раз выше, чем ϵ_{380} для самого диметилгермилена.

В отличие от диметилгермилена, скорость исчезновения которого подчиняется закону псевдопервого порядка в результате реакции с 1a, скорость исчезновения комплекса 17 подчиняется закону второго порядка. Это указывает на реакцию димеризации комплекса с промежуточным образованием тетраметилдигермена, возможно также связанного в комплекс с трифенилфосфином. Константа скорости димеризации $2k_{\text{дм}}=1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что несколько ниже значения константы скорости димеризации, недавно полученной для димезитилсили-

лена ($2k_{\text{дим.}} = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; R.T.Conlin, 1990).



Отсутствие реакции 17 с 1a свидетельствует о значительном снижении реакционной способности диметилгермилена при комплексообразовании с PPh_3 . Это проявляется и в отсутствии реакции 17 с кислородом. Тем не менее, комплекс 17 остается реакционноспособной частицей и может взаимодействовать с эффективными перехватчиками диметилгермилена - такими, как Me_3SnCl , CCl_4 , тиациклогептином 4 и т.д. (см. Табл.2).

Как видно из данных Табл.2, константы скоростей реакций комплекса 17 в несколько раз ниже таковых для свободного Me_2Ge . Аналогичным образом, константы скоростей реакций комплексов $\text{Me}_2\text{Si} \cdot \text{B}$ ($\text{B}=\text{TF}$, Et_2O , Et_3N), полученные с помощью метода импульсного фотолиза, оказались существенно ниже, чем таковые для "свободного" диметилсилилена (P.K.Das, 1989). Изменение реакционной способности при комплексообразовании аналога карбена с основанием Льюиса может быть следствием целого ряда причин, из которых мы отметим лишь две. Первая обусловлена простым стерическим экранированием реакционного центра, каковым является атом германия. Другая связана с заполнением вакантной р-орбитали атома германия (кремния), играющей ключевую роль во многих реакциях этих интермедиатов, неподеленной парой электронов основания Льюиса. Это должно также приводить к изменению "фильности" аналога карбена. В частности, можно предположить, что комплексообразование с п-донорным агентом приводит к увеличению нуклеофильности гермиленов и силиленов.

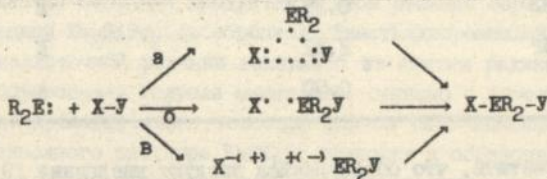
Большой интерес представляет вопрос о термодинамической стабильности комплексов аналогов карбенов с основаниями Льюиса. Однако имеющиеся на этот счет в настоящее время экспериментальные и расчетные данные весьма немногочисленны. Нам удалось оценить величину константы равновесия комплексообразования 17 $K = k_1/k_{-1}$, где k_1 и k_{-1} константы скорости образования и разложения комплекса 17. Экспериментально определенное значение бимолекулярной константы скорости комплексообразования k_1 составило $6,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (что ниже значения константы скорости комплексообразования диметилсилилена с TF , равной $1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; P.K.Das, 1989). Величина константы скорости обратной реакции была оценена как $k_{-1} < 1,7 \cdot 10^3$. Таким

образом, константа равновесия комплексообразования Me_2Ge с PPh_3 и $k_1/k_{-1} > 3,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (гептан, 20°). Для сравнения константа равновесия для комплексообразования GeCl_2 с PPh_3 в $n\text{-Bu}_2\text{O}$ составляет $2,02 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ (О.М.Нефедов, С.П.Колесников, 1980).

Помимо изменения реакционной способности, комплексообразование гермиленов и силиленов с n -донорными агентами может в ряде случаев изменять и направление их реакций. Отдельные примеры этого известны из химии силиленов (D.Seyfirth, 1978; K.P.Steel, 1980). Нами обнаружено, что комплексообразование с PPh_3 также может изменить направление реакции диметилгермилена, термически или фотохимически генерируемого из **1a**. Так, основным продуктом фотолиза **1a** в присутствии CCl_4 (C_6D_6 , 20° , **1a**: CCl_4 =1:3) является Me_2GeCl_2 (выход 70–80%). При этом выход продукта внедрения Me_2Ge по связи C–Cl четыреххлористого углерода, $\text{Me}_2\text{GeClCCl}_3$ не превышает 20–30%. В аналогичных условиях УФ-облучение смеси **1a**, CCl_4 и трифенилфосфина (1:3:1), когда реагирующей молекулой является комплекс **13**, приводит к образованию продукта внедрения с выходом уже 90%.

II.2. Реакции внедрения Me_2E (E=Si, Ge) в σ -связи $\text{E}'\text{-Hal}$ (E'=C, Sn).

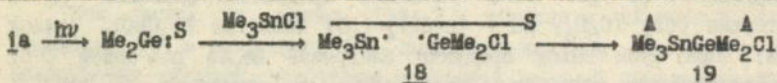
В химии диорганогермиленов(силиленов) накоплен относительно большой массив данных о внедрении этих интермедиатов в σ -связи. Вместе с тем практически не изученным остается вопрос о механизме этой реакции, представляющей особый интерес для синтетической металлоорганической химии. По аналогии с реакциями карбенов можно предположить синхронный (а), асинхронный гомолитический (б) и асинхронный гетеролитический (в) механизмы этой реакции.



Синхронный механизм внедрения предполагается для реакции диметилгермилена с Me_3SnCl , а асинхронный гомолитический – для взаимодействия Me_2Ge с CCl_4 и PhCH_2Br (W.P.Neumann, 1988). Возможности

реализации для гермиленов еще одного механизма реакции внедрения — ион-радикального, будет рассмотрена ниже.

При исследовании реакции генерируемого фотохимически из 1a (C_6D_6 , 20°) диметилгермилена с Me_3SnCl наряду с поляризованными сигналами исходного 1a были зафиксированы эффекты ХИЯ на продукте внедрения 19 (см. Табл.3). Из анализа эффектов следует, что внедрение Me_2Ge в связь $Sn-Cl$ протекает по радикальному механизму отрыв-рекомбинация, через промежуточное образование синглетной радикальной пары (РП) 18 (а не по согласованному, как предполагалось ранее, см. W.P.Neumann, 1968). Синглетный характер РП указывает на то, что Me_2Ge вступает в реакцию в основном, синглетном состоянии.

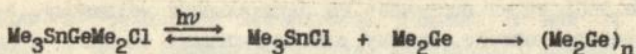


Наблюдаемая абсорбция на Me_3Sn- группах в продукте внедрения 19 (вместо ожидаемой эмиссии) может быть следствием обмена между вышедшим в объем положительно поляризованным триметилстаннильным свободным радикалом и избытком Me_3SnCl .

Таблица 3. Эффекты ХИЯ, наблюдаемые в реакциях Me_2Ge и Me_2Si с Me_3SnCl и $PhCH_2Br$.

сигнал	δ , (м.д.)	Эффекты ХИЯ
$GeMe_2$ (<u>1a</u>)	0.22; 0.94	Е; Е
$Me_3SnGeMe_2Cl$	0.29	А
$Me_3SnGeMe_2Cl$	0.78	А
$SiMe_2$ (<u>1b</u>)	0.05; 0.72	Е; Е
$PhCH_2SiMe_2Br$	0.39	Е
$PhCH_2SiMe_2Br$	2.32	Е
Me_2SiBr_2	0.80	А

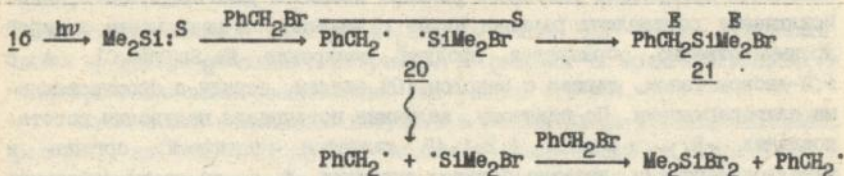
Следует отметить, что образующийся продукт внедрения 19 является фотохимически лабильным соединением и в условиях реакции постепенно разлагается с образованием исходного Me_3SnCl и Me_2Ge , который в конечном итоге образует олигомеры.



В литературе отсутствуют какие-либо данные по экспериментальному изучению механизма реакции внедрения в σ-связи силленов. Поэтому интересно было сравнить поведение в этих же реакциях ближайшего аналога диметилгермилена - диметилсилллена.

Оказалось, что в процессе внедрения диметилсилллена, фотохимически генерируемого из 16, в связь Sn-Cl триметилоловохлорида эффекты ХПЯ не регистрируются. Это позволяет предположить синхронный механизм реакции внедрения. Отметим, что внедрение термически генерируемого из 16 диметилсилллена в связь Sn-Cl триметилхлоростаннана, по-видимому, также протекает по синхронному механизму (W.P. Neumann, 1986).

В то же время реакция внедрения диметилсилллена в связь C-Br бензилбромид протекает (подобно аналогичной реакции диметилгермилена) по радикальному механизму. В ПМР-спектре наблюдались эмиссионные сигналы на продукте внедрения (см. Табл.3). Из анализа наблюдаемых эффектов следует, что предшественником поляризованного 21, как и в реакции Me_2Ge с Me_3SnCl и PhCH_2Br , является синглетная радикальная пара 20, причем $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_2\text{Br}$ образуется как продукт внутрискелетной рекомбинации. Синглетный характер РП указывает на то, что диметилсилллен также вступает в реакцию в синглетном состоянии.



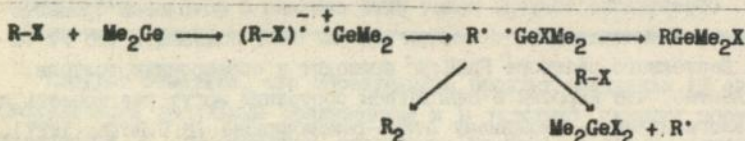
В качестве побочных продуктов в этой реакции образуются толуол и поляризованный Me_2SiBr_2 (абсорбция). Диметилдибромсилан возникает как продукт внеклеточной реакции вышедшего из клетки радикала $\text{Me}_2\text{BrSi}^{\cdot}$ с PhCH_2Br . Образование толуола может быть связано с фотолизом бромистого бензила. Действительно, холостым опытом было показано, что УФ-облучение бензольного раствора PhCH_2Br приводит к образованию толуола.

Известно, что карбены в синглетном состоянии могут реагировать с органогалогенидами по механизму отрыв-рекомбинация (H.D. Roth, 1977). Наши результаты и данные Ноймана (W.P. Neumann, 1988) свидетельствуют о том, что взаимодействие синглетного диметилгермилена с CCl_4 .

PhCH_2Br и Me_3SnCl также протекает по радикальному механизму. Однако при этом остается неясным, почему диметилгермиллен способен отрывать атом галогена $\text{Cl}^\cdot(\text{Br}^\cdot)$ от CCl_4 ($E_{\text{C-Cl}}=73$ ккал/моль), PhCH_2Br ($E_{\text{C-Br}}=55$ ккал/моль) и даже от GeCl_4 ($E_{\text{Ge-Cl}}=81$ ккал/моль) и Me_3SnCl ($E_{\text{Sn-Cl}}=101$ ккал/моль), но не отрывает его от CHCl_3 ($E_{\text{C-Cl}}=78$ ккал/моль), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ ($E_{\text{C-Cl}}=80-84$ ккал/моль) и $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ ($E_{\text{C-Br}}=66-70$ ккал/моль). Эти факты, находясь в противоречии с предположением Ноймана (W.P. Neumann, 1988) о том, что диметилгермиллен не реагирует с органогалогенидами, энергия связи C-Hal которых больше ~ 70 ккал/моль.

На наш взгляд, имеющиеся экспериментальные данные находят свое объяснение в рамках гипотезы об участии в этой реакции скорость-определяющей стадии переноса электрона с образованием анион-радикала (AP) субстрата. В таком случае, возможность протекания реакции будет зависеть от величины потенциала восстановления субстрата. Действительно, диметилгермиллен легко реагирует с субстратами, имеющими низкий потенциал полуволны восстановления ($-E_{1/2}$, V; растворитель; относительно н.к.э.) - CCl_4 (0,78; 75%-diox), CHBr_3 (0,49; 75%-diox), PhCH_2Br (1,22; ДМФ), $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ (1,38; ДМФ), Me_3SnCl (0,78; ДМФ), GeCl_4 (0,35; MeCN) но не взаимодействует с субстратами, имеющими высокие значения $-E_{1/2}$: CHCl_3 (1,67; 75%-diox), AlkBr (1,9-2,3; ДМФ), PhCH_2Cl (1,94; 75%-diox), $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (1,91; ДМФ). При этом основными продуктами указанных реакций являются диметилдигалогерманы. Исключение составляют реакции Me_2Ge с Me_3SnCl , в результате которой преимущественно образуется продукт внедрения $\text{Me}_3\text{SnGeMe}_2\text{Cl}$, и с 1,2-дибромэтаном, дающая с выходом 10% этилен, наряду с бромированными олигогерманами. По-видимому, величина потенциала полуволны восстановления $-E_{1/2}$, равная 1,2-1,4V является граничной: органо- и металлогалогениды, имеющие большие значения $-E_{1/2}$, не взаимодействуют с диметилгермилленом.

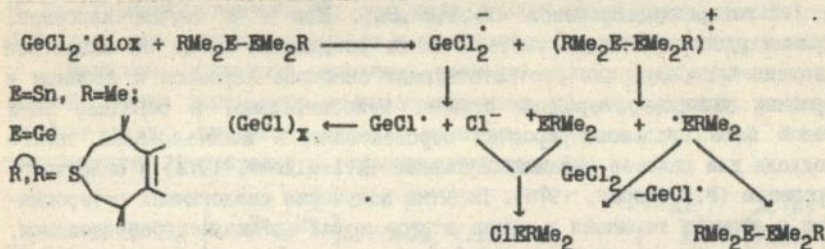
Ион-радикальный механизм реакции диметилгермиллена с органо- и металлогалогенидами может быть представлен следующей схемой:



Время жизни и направление распада ион-радикалов фактически определяют состав конечных продуктов. Следует отметить, что ион-радикальный путь

реакции не исключает возможности участия в ней в определенных условиях и чисто радикального пути, связанного с прямым отрывом атома галогена. По-видимому, отрыв $X^\cdot$ может начать конкурировать с переносом электрона в реакциях диметилгермилена с субстратами, имеющими низкую энергию связи C-X.

С точки зрения ион-радикального механизма может быть объяснено обнаруженное нами необычное направление реакций комплекса $GeCl_2 \cdot diox$ с Me_6Sn_2 и 1,2-дигермадициклобутеном 8. Эти реакции приводят не к ожидаемым продуктам внедрения $GeCl_2$ в связи Sn-Sn и Ge-Ge, соответственно, а к хлорированию связей E-E и восстановлению $GeCl_2$ до субхлоридов германия $(GeCl)_x$. Таким образом, в этих реакциях электрофильный дихлоргермилен выступает в качестве окислителя, металлоорганический субстрат - в роли восстановителя.



О восстановительных свойствах Me_6Sn_2 (а также R_3E^- -ионов), проявляющихся в других реакциях, например, в реакции с арилгалогенидами и нитроароматическими соединениями см. работы [15-20].

Способность гермиленов вступать в окислительно-восстановительные реакции, на наш взгляд, не является неожиданной и определяется промежуточным положением германия в IVB группе. Действительно, если подобные механизмы для карбенов и силиленов не характерны, то в случае станиленов их участие в редокс-процессах обсуждается в литературе (см., например, обзор M.Veith, 1982). Перенос электрона с образованием AP субстрата предполагается в качестве первой скорости определяющей стадии для реакций внедрения в связи C-NaI стабильных станиленов (M.F.Lappert, 1977). Следует отметить, что скорость определяющая стадия одновалентного переноса предполагается и в других реакциях окислительного присоединения, формально сходных с обсуждаемыми. Это реакции образования реактива Гриньяра (внедрение магния в связь C-X; Г.Б.Сергеев, 1984; Н.М.Walborsky, 1989) и

внедрения в связи C-Hal координационно ненасыщенных комплексов переходны металлов (J.K.Kochi, 1979).

Таким образом, можно полагать, что процессы, включающие стадию переноса электрона являются характерными для гермиленов и должны учитываться при изучении реакционной способности этих интермедиатов.

ГЛАВА III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМИЛЕНОВ С ОЛЕФИНАМИ И АЦЕТИЛЕНАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАЛЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ГЕРМАНИЯ.

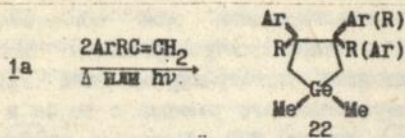
На протяжении вот уже около 30 лет внимание исследователей привлекает проблема существования и возможных путей синтеза гетероаналогов циклопропана и циклопропена - 1-E-гетероциклопропанов и 1-E-гетероциклопропенов (E-Si, Ge, Sn). Как и в случае карбенов, прямым удобным методом синтеза таких соединений могла бы оказаться реакция присоединения соответствующих аналогов карбенов к двойным и тройным углерод-углеродным связям. Действительно, в середине 70-х годов была продемонстрирована перспективность использования такого подхода для синтеза силациклопропанов (M.Ishikawa, 1974) и силациклопропенов (P.P.Gaspar, 1976). Попытки получения аналогичных гетероциклов с атомами германия и олова долгое время оставались безуспешными. Лишь совсем недавно реакцией триацциклогептина 4 со стабильными станиленами R_2Sn ($R=CH(SiMe_3)_2$, 2,4,6-(1-Pr) $_3C_6H_2$) удалось синтезировать первые представители станнациклопропанов (L.R.Sita, 1989).

В настоящей главе будут рассмотрены реакции гермиленов с олефинами и ацетиленами, на основе которых были синтезированы новые гетероциклы - гермациклопропены и 1,2-дигермациклобутены. Получены также экспериментальные свидетельства существования гермациклопропанов, стабильных представителей которых, однако, пока синтезировать не удалось. В заключение главы на основании данных полуэмпирических (MINDO и AM1) квантово-химических расчетов будут обсуждены основные закономерности прослеживающиеся в реакциях карбенов и их аналогов EX_2 (E=C, Si, Ge, Sn; X= H, Me, F, Cl) с олефинами и ацетиленами.

III.1. Взаимодействие гермиленов с олефинами.

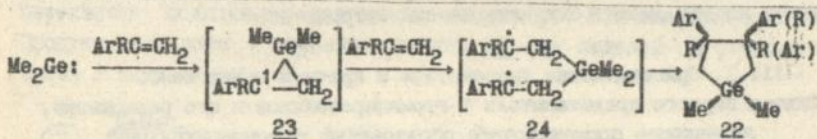
Нами найдено, что взаимодействие **1a** с гетероарилзамещенными терминальными олефинами (C_6H_5 , 70°) приводит к образованию 3,4-диза-

мещенных гермадициклопентанов 22 (выход 50-80%).



В реакцию вступают α -винилфуран, α -винил- и α -изопропенилтиофены. Аналогичным образом протекает реакция 1a со стиролом, изученная Нойманом (W.P. Neumann, 1985). Способ генерирования диметилгермилена из 1a не оказывает влияния на направление реакции. В то же время строение олефина играет существенную роль. Так, например, интернальные арил- и гетероарилзамещенные олефины (β -метилстирол, α -пропенил- и α -изобутенилтиофены, цис- и транс-стильбены) не взаимодействуют с Me_2Ge . Гермадициклопентаны 22, выделенные в виде масел, представляют собой смеси цис- и транс-изомеров в приблизительно равном соотношении.

Наиболее вероятный механизм реакции включает образование на первой стадии лабильного гермадициклопропана 23. Последующая реакция "двухатомного" внедрения второй молекулы олефина по связи $\text{Ge}-\text{C}^1$ интермедиата 23 приводит к гермадициклопентанам 22:

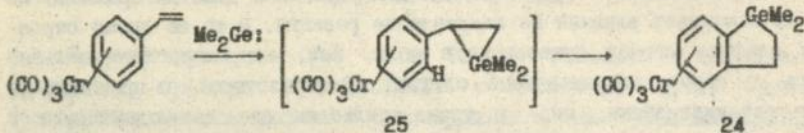


Обращает внимание региоспецифичность реакции. Из строения продуктов 22 видно, что вторая молекула олефина внедряется по связи $\text{Ge}-\text{C}^1$ интермедиата 23 и ориентирована при этом определенным образом. Такую региоспецифичность можно объяснить радикальным механизмом реакции двухатомного внедрения (D. Seyferth, 1977), при котором образуются наиболее устойчивые радикалы бензильного типа 24. Подобная региоспецифичность наблюдается в реакциях двухатомного внедрения сопряженных терминальных олефинов (стирола и бутадиены) в силиадициклопропаны (D. Seyferth, 1977).

Этилен и его производные с электронодонорными заместителями (гексен-1, циклогексен, тетраметилэтилен, 2,2,6,6-тетраметил-4-тиадициклопентен-1) не взаимодействуют с 1a, по-видимому, из-за недостаточной электрофильности по отношению к диметилгермилена, имеющему

нуклеофильный характер (W.P. Neumann, 1985).

Необычное поведение диметилгермилена было обнаружено при изучении его взаимодействия со стирилохромтрикарбонилем. Оказалось, что введение электроноакцепторной хромтрикарбонильной группы в молекулу стирила изменяет направление его реакции с Me_2Ge и вместо ожидаемого гермакциклопентана с выходом 80% образуется хромтрикарбонильный комплекс гермаиндана 24. Такое изменение направления реакции может быть объяснено следующей схемой:

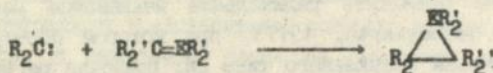


Ключевой стадией предлагаемого механизма является образование гермирана 25, претерпевающего внутримолекулярное расширение трехчленного цикла под действием подвижного атома водорода фенильного заместителя, приобретающего повышенную подвижность под влиянием хромтрикарбонильной группы. Таким образом, внутримолекулярный процесс успешно конкурирует с двухатомным внедрением в 25 второй молекулы олефина, которое кстати, может быть стерически затруднено.

III.2. Присоединение диазометана к кратной связи $\text{Ge}=\text{C}$.

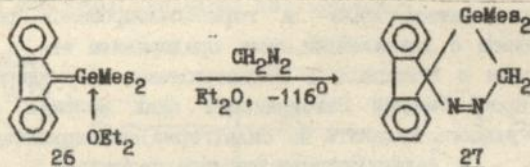
Синтез первого представителя 1-гермапирасолинов и его разложение, включающее промежуточное образование гермакциклопропана

Альтернативный подход к синтезу гетероциклопропанов может быть основан на реакции карбенов с гетероолефинами:

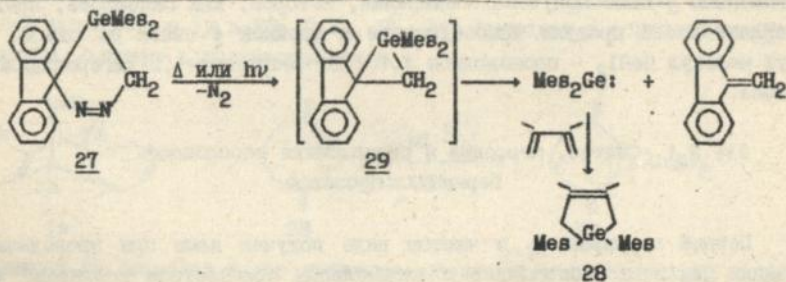


Действительно, взаимодействием диазосоединений со стабильными гетероолефинами, содержащими кратные связи $\text{E}=\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{E}, \text{C}$) были получены производные 1-фосфа- ($\text{Z}=\text{C}$, $\text{E}=\text{P}$; Б.А. Арбузов, 1977), 1,2-дифосфа- ($\text{Z}=\text{E}=\text{P}$; M. Koenig, 1986), 1,2-дисульфид- ($\text{Z}=\text{E}=\text{S}$; S. Masamune, 1983), 1,2-дигерма- ($\text{Z}=\text{E}=\text{Ge}$; W. Ando, 1988) циклопропанов. Мы изучили возможность использования аналогичной реакции для синтеза гермакциклопропанов. С этой целью было исследовано взаимодействие диазометана со

стабильным герменом 26. Однако оказалось, что реакция останавливается на стадии образования стабильного продукта дипольного [2+3]- циклоприсоединения диазометана - 1-гермапиразолина 27. Реакция представляет собой первый пример [2+3] циклоприсоединения в ряду гермасолефинов.



Гермапиразолин 27 получен с выходом 70% в виде белого порошка (т.пл. 104-109°, с выделением N₂). Его строение однозначно доказано спектральными методами (MS-FAB, MS-EI, ЯМР Н¹, С¹³, ИК-, УФ-спектры). Соединение 27 стабильно при комнатной температуре и нечувствительно к воздействию кислорода и влаги воздуха. Однако в растворе оно легко разлагается термически (C₆H₆, 60°) или фотохимически (циклогексан, 20°) с количественным образованием флуорелидена и димезитилгермилена, который олигомеризуется в (Me₂Ge)_n. Димезитилгермилен может быть перехвачен подходящим реагентом, например, 2,3-диметилбутadiеном. Продукт перехвата - гермациклопентен 28 был выделен из реакционной смеси с выходом 34%.



Образование флуорелидена при термоллизе или фотоллизе 27 является веским доказательством участия в этих процессах в качестве интермедиата лабильного гермирана 29. Его разложение протекает по тому же пути, что и разложение силиранов - с образованием аналога карбена и олефина.

III.3. Взаимодействие гермиленов с ацетиленами. Синтез, строение и реакционная способность первых представителей гермацклопропенов и 1,2-дигермацклобутенов

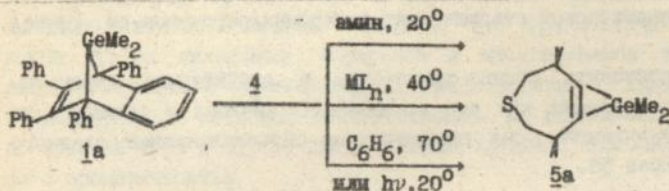
Первые попытки синтеза сил- и гермацклопропенов реакцией силленов и гермиленов с ацетиленами были предприняты еще в начале 60-х годов Курсановым и Вольпиным в подтверждение сформулированной ими гипотезы об ароматической стабилизации этих молекул. Однако фактически авторам удалось выделить не сил(герма)цклопропены, а их формальные димеры - 1,4-дисил(герма)циклогексаны-2,5. Первые силациклопропены были получены лишь спустя 15 лет (P.P.Gaspar, 1976; D.Seyferth, 1976; M.Ishikawa, 1977; H.Sakurai, 1977).

В 1983 г. в рамках совместной работы, проводимой нашей лабораторией и Институтом органической химии Гамбургского университета (лаборатория профессора А.Кребса), взаимодействием 7-германорборнадиена **1a** с избытком напряженного циклического ацетилена **4** (C_6H_6 , 70°) было синтезировано соединение, спектральные характеристики которого позволили приписать ему структуру гермирена **5a**. Однако гермирен **5a** был получен только в виде смеси с исходным ацетиленом в соотношении 1:1. Попытки выделить **5a** в индивидуальном состоянии с помощью препаративной ГТХ оказались безуспешными, поскольку вещество при этом полностью разлагалось. В это же время, реакцией комплекса $GeCl_2 \cdot diox$ с тиациклогептином **4** было получено соединения, которое, как оказалось, представляет собой продукт присоединения к тройной **4** связи не одной, а двух молекул $GeCl_2$ - производное 1,1,2,2,-тетрахлор-1,2-дигермацклобутена.

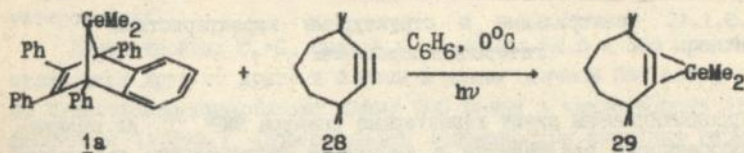
III.3.1. Синтез, строение и реакционная способность гермацклопропенов

Первый гермирен **5a** в чистом виде получен нами при проведении реакции **1a** не с избытком, а с эквимольным количеством ацетилена **4**. При этом **5a** был выделен с количественным выходом в кристаллическом виде (т.пл. $40-42^\circ$), что позволило однозначно доказать его строение методом рентгеноструктурного анализа (см. ниже). Изучение взаимодействия **1a** с **4** показало, что реакция может быть осуществлена не только термически, но также фотохимически и каталитически - в присутствии соединений палладия или аминов (подробно о каталитических реакциях

см. разделы I.2.3 и I.2.4). Во всех случаях выход гермирена **5a** был близок к количественному. С препаративной точки зрения, однако, термический вариант реакции наиболее удобен, поскольку гермирен **5a**, хотя и медленно по сравнению с **1a**, но разлагается при УФ-облучении или под действием указанных катализаторов.



Попытки синтезировать гермирены другого строения реакцией диметилгермилена, генерируемого различными методами из **1a**, с линейными ацетиленами ($\text{Me}_3\text{C}\equiv\text{CMe}$; $\text{Me}_3\text{EC}\equiv\text{CMe}_3$, $\text{E}=\text{Si, Ge}$; $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CH}$, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMe}$; $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$) не привели к успеху: во всех случаях наблюдалось лишь разложение **1a** с образованием олигомеров $(\text{Me}_2\text{Ge})_n$. Однако при использовании в качестве ненасыщенного субстрата другого, напряженного циклического ацетилена - циклогептина **28**, нам удалось синтезировать еще один представитель гермациклопропенов - гермирен **29**. Поскольку циклогептин **28** в отличие от своего тизаналога **4** быстро разлагается уже при температурах выше 0° , в качестве метода генерирования диметилгермилена был выбран фотолиз **1a**. Облучение УФ-светом эквимольной смеси **1a** и **28** (C_6H_6 , 0° , 3ч) приводит к образованию **29** с выходом, близким к количественному.

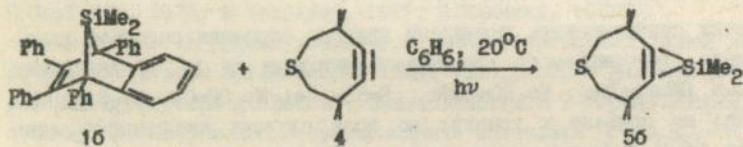


Гермирен **29** оказался более лабильным соединением по сравнению с **5a** и его не удалось выделить в индивидуальном виде. Однако он был однозначно охарактеризован ПМР, ЯМР¹³C и масс-спектрами.

С увеличением размера цикла в циклическом ацетилене, а значит и уменьшением напряжения в нем реакционная способность ацетилена по отношению к диметилгермилену драматически падает. Так, уже циклооктин не образует стабильного аддукта с Me_2Ge . Таким образом, уникальность

циклических ацетиленов 4 и 28 в реакции с гермиленами, несомненно является следствием оптимального сочетания в них электронных (активная эндоциклическая тройная связь) и стерических (экранирование реакционного центра четырьмя метильными заместителями) факторов. О роли углового напряжения в молекулах циклических ацетиленов как важного фактора термодинамической стабилизации гетероциклопропенов см. раздел III.4.

Чтобы сопоставить физико-химические и структурные параметры гермирена 5a с таковыми для его кремниевого аналога и сравнить их реакционную способность, был синтезирован силиацклопропен сходного строения - силирен 56.



Силирен 56 выделен в кристаллическом виде (т.пл. 28°), его строение однозначно доказано методом РСА. Недавно Сита (L.R.Sita, 1989) взаимодействием стабильных станиленов R_2Sn ($\text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (a), 2,4,6-(1-Pr) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ (б)) с тем же самым напряженным тиациклогептином 4 получил первые представители станнацклопропенов - станирены 30a, б. Таким образом, появилась уникальная возможность сравнить свойства всех трех гетероциклопропенов сходного строения - силирена 56, гермирена 5a и станиренов 30.

III.3.1.1. Спектральные и структурные характеристики гетероциклопропенов

Гетероциклопропены имеют характерные спектры ЯМР ^{13}C . Их отличительная особенность заключается в аномально низкопольном положении сигналов эндоциклических атомов углерода. Так, химический сдвиг атомов углерода двойной связи составляет 158 м.д. для силирена 56 (для других известных силиренов его величина колеблется от 150 до 180 м.д.), 154-155 м.д. для гермиренов 5a и 29, 162-164 м.д. для станиренов 30 (L.R.Sita, 1989). Подобные низкопольные сдвиги характерны и для эндоциклических атомов углерода бориенов (150-180 м.д.). В то же время, в самом циклопропене атомы углерода двойной

связи имеют химический сдвиг 108 м.д.

Масс-спектрометрическое исследование (электронный удар, 70 эв) гермирена **5a** и силирена **5б** показало, что основной путь фрагментации их молекулярных ионов (относительная интенсивность $[M^+]$ составляет 0,7% для **5a** и 50% для **5б**) связан с отщеплением алкильного заместителя, приводящим, по-видимому, к образованию герма(сила)-циклопропенильного катиона. Следует отметить, что фрагментация молекулярных ионов других силиренов, бориренов и циклопропененов также приводит главным образом к образованию силациклопропенил-, борациклопропенил- и циклопропенил-катионов соответственно. Их повышенная стабильность, по-крайней мере в случае циклопропенил-катиона, однозначно связывается с ароматичностью.

Структурные параметры гермирена **5a** и силирена **5б** были получены с помощью метода РСА. Общий вид молекул **5a,б** и их основные геометрические параметры приведены на Рис.2. Здесь же для сравнения представлены известные из литературы структурные данные для станирена **30a** (РСА; L.R.Sita, 1989) и 3,3-диметилциклопропена (микроволновая спектроскопия; K.B.Wiberg, 1978).

Сравнение параметров элементарных ячеек и координат атомов в **5a** и **5б** указывает на то, что эти соединения изоструктурны. Величина эндоциклического угла C_1EC_2 падает в ряду $C > Si > Ge > Sn$ от $50,4^\circ$ в 3,3-диметилпропене до $36,6^\circ$ в станирене **30a**. Сумма углов C_7EC_8 , C_1EC_7 и C_2EC_7 у атома Е составляет $355,0^\circ$ в **5б**, $355,6^\circ$ в **5a**, $356,5^\circ$ в **30a**, что значительно превышает величину $328,5^\circ$, характерную для идеальной тетраэдрической конфигурации. Это свидетельствует об изменении гибридизации у атомов кремния, германия и олова в соответствующих гетероциклах.

Длины двойных C_1-C_2 связей в молекулах **5a,б** и **30a** практически не отличаются друг от друга и близки к длине обычной $C=C$ связи ($1,337\text{Å}$), но существенно превосходят длину $C=C$ связи в циклопропене ($1,296\text{Å}$) и фосфирене ($1,299\text{Å}$). Отличительной особенностью строения гермирена **5a** и силирена **5б** является заметное укорочение связей $E-C(sp^2)$ по сравнению с нормальными длинами соответствующих ациклических связей $Si-C(sp^2)$ ($1,85-1,87\text{Å}$) и $Ge-C(sp^2)$ ($1,96-2,01\text{Å}$). Аналогичное явление - укорочение эндоциклической связи $E-C(sp^2)$ наблюдается в ароматических молекулах бориренов ($E=B$, J.J.Eisch, 1987, 1990). В то же время, в молекулах циклопропена, станирена **30a** и 1,2,3-трифенилфосфирена (F.Mathey, 1984) длины связей $C(sp^3)-C(sp^2)$.

$\text{Sn-C}(sp^2)$ и $\text{P-C}(sp^2)$ характеризуются нормальными значениями.

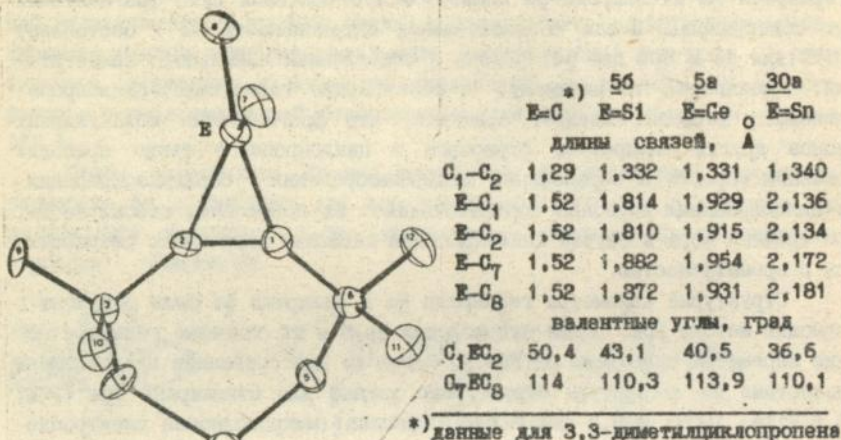


Рис.2. Молекулярная структура и основные геометрические параметры герма- и силациклопропенов 5а,б

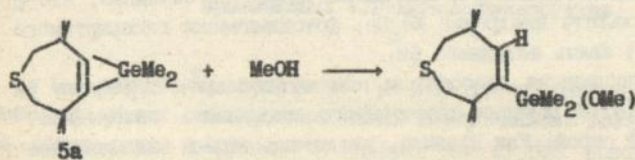
Таким образом, анализ геометрических параметров гетероциклов 5а,б показывает, что в этих соединениях наблюдается характерное для систем с электронной делокализацией перераспределение длин связей, а именно, небольшое удлинение кратных C=C связей и более заметное укорочение ординарных связей E-C(sp^2) (E-Si, Ge). Другим аргументом в пользу некоторой ароматической стабилизации сила- и гермациклопропенов может являться значительное смещение в спектрах ЯМР ^{29}Si положения сигнала атома кремния в сильное поле (на 40-60 м.д.) по сравнению с силациклопропанами. Аналогичным образом сигналы бора в спектрах ЯМР ^{11}B в ароматических молекул боририенов смещены в сильное поле на 30-40 м.д. по сравнению с бориранами тогда как химические сдвиги C(sp^3)-атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C циклопропена и циклопропана имеют близкие значения. Наконец, следует отметить и повышенную термическую стабильность силариенов по сравнению с силарианами сходного строения. В случае циклопропенов и циклопропанов ситуация обратная.

III.3.1.2. Реакционная способность гермациклопропенов

Химия гермиренов, подобно их ближайшим аналогам — силиренам, в основном определяется необычной реакционной способностью связи $\text{Ge-C}(\text{sp}^2)$, включенной в состав напряженного гетероциклопропенового кольца. Все реакции, в которые вступают гермирены (и силирены), приводят в конечном счете к разрыву этой связи и образованию продуктов расширения или раскрытия гермациклопропенового кольца, при этом двойная $\text{C}=\text{C}$ связь не затрагивается. Можно выделить реакции "одноатомного" (реакции с R_2E , S_8 и т.д.), "двухатомного" (реакции с олефинами, ацетиленами, карбонильными соединениями) и "трехатомного" (термическая или каталитическая димеризация гетероциклопропенов) внедрения. Однако если для силиренов различного строения удается осуществлять все указанные типы превращений, то гермирены вступают лишь в некоторые из них. Подробно реакционная способность гермациклопропенов была изучена на примере гермирена **5a**.

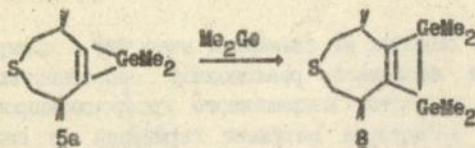
Гермирен **5a** обладает высокой термической стабильностью. Он выдерживает нагревание в вакууме до 200° или длительное кипячение в бензоле. При этом не наблюдается его термической димеризации или экструзии диметилгермилена. Однако при контакте с воздухом он мгновенно разлагается. Аналогичные свойства проявляет и силирен **5b**.

Подобно силиренам, гермирен **5a** реагирует с протонодонорными агентами, например, водой, спиртами. Так, взаимодействие **5a** с метанолом приводит к раскрытию гермациклопропенового кольца и образованию 3,3,6,6-тетраметил-4-(диметилметоксигермил)-1-тиацикло-гептена-4.



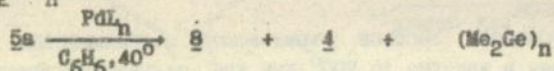
Диметилгермилен, термически или фотохимически генерируемый из **1a** внедряется в связь $\text{Ge-C}(\text{sp}^2)$ **5a**, однако выход продукта внедрения — 1,2-дигермациклобутена **8** не превышает 10–15%. Повысить выход продукта внедрения **8** до практически количественного можно проводя разложение **1a** в присутствии соединений палладия (см. раздел I.2.3). Отметим, что обнаруженная нами реакция внедрения Me_2Ge в гермациклопропеновое

кольцо представляет собой первый пример внедрения гермилена в связь $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$.



В отличие от Me_2Ge , диметилсилилен, фотохимически генерируемый из 16, не внедряется ни в связь $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$ гермирена 5а, ни в связь $\text{Si}-\text{C}(\text{sp}^2)$ силирена 5б. Взаимодействие 5а с диоксановым комплексом дихлоргермилена приводит к разложению 5а. Образование продукта внедрения в при этом не наблюдается.

При действии на раствор 5а в бензоле каталитических количеств соединений палладия при 40° гермирен 5а разлагается с образованием 1,2-дигермациклобутена 8, наряду с тиацисилопентином 4 и олигомерами $(\text{Me}_2\text{Ge})_n$

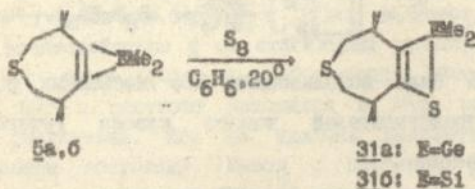


Как следует из уравнения реакции, гермирен 5а выступает в этой реакции и в качестве источника и в качестве акцептора диметилгермилена. О механизме реакции каталитического разложения 5а см. раздел 1.2.3.

Гермирен 5а медленно (C_6H_6 , 30° , 6ч) разлагается при УФ-облучении ртутной лампой высокого давления. При этом продуктами фотолиза 5а, как и в случае каталитического разложения, являются 1,2-дигермациклобутен 8, тиацисилопентин 4 и олигомеры $(\text{Me}_2\text{Ge})_n$. Очевидно, что 8 образуется в результате внедрения Me_2Ge , фотохимически генерируемого из 5а, в $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$ связь исходного 5а.

Необычная реакционная способность связи $\text{Ge}-\text{C}(\text{sp}^2)$ гермирена 5а проявляется и в другой реакции одноатомного внедрения - взаимодействии с элементарной серой. Как правило, внедрение серы в эндоциклические связи $\text{Ge}-\text{C}$ других гетероциклов, например гермациклобутанов, протекает в жестких условиях. Напротив, реакция 5а с серой проходит в мягких условиях (C_6H_6 , 20° , 1ч), с количественным выходом приводя к образованию нового гетероцикла - производного 1-тиа-2-гермациклобутена-3 31а. Аналогично взаимодействием силирена 5б с серой (C_6H_6 , 20° , 12ч) удалось синтезировать еще один новый гетероцикл - 1-тиа-2-сила-

циклобутен 316.



Характерной реакцией силиренов, приводящей к расширению трехчленного цикла до пятичленного, является реакция двухатомного внедрения олефинов, ацетиленов, карбонильных соединений. Однако осуществить подобную реакцию двухатомного внедрения при взаимодействии гермирена 5a со стиролом, фенилацетиленом, бензальдегидом нам не удалось. После длительного нагревания 5a с указанными реагентами (C_6H_6 , 70° , 5-10 сут.) были регенерированы исходные вещества. Эти реакции не протекают и в присутствии такого эффективного катализатора реакций двухатомного внедрения как $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Подобным образом ведет себя и силирен 5b. Инертность гермирена 5a и силирена 5b к реакциям двухатомного внедрения и димеризации ("трехатомное" внедрение) является результатом их относительно высокой кинетической стабильности, обусловленной стерическими препятствиями подходу молекул реагентов.

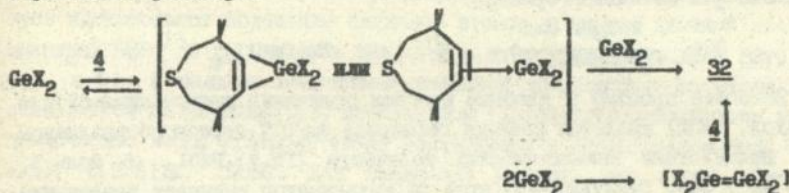
III.3.2. Синтез, строение и реакционная способность производных 1,2-дигермациклобутена

1-E-гетероциклопропены и 1,2-E,E-дигетероциклобутены-3 - тесно связанные между собой классы малых гетероциклов. Действительно, один из общих путей перехода от первых ко вторым основан на реакции внедрения карбеноподобной молекулы R_nE : в связь $\text{E}-\text{C}(\text{sp}^2)$ гетероциклопропена. Кроме того, аналоги карбенов в определенных условиях образуют лабильные димеры, которые могут давать продукты присоединения к кратным углерод-углеродным связям. Таким образом реакция [2+1]-циклоприсоединения гетеролефинов к кратным связям является другим возможным методом синтеза 1,2-E,E-дигетероциклобутенов.

производные не описаны вообще.

1,2-Дигермациклобутены являются продуктами реакции тиациклогептина 4 и с другими стабильными электрофильными гермиленами, например, "файтовским" гермиленом $\text{Ge} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{Bu-t}) \\ \text{N}(\text{Bu-t}) \end{smallmatrix} \text{SiMe}_2$ (А. Krebs, 1989). Нами показано, что взаимодействие 4 со стабильным "лапшеровским" гермиленом $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ также приводит к образованию дигермациклобутена 32г. Соединение 32г в растворе находится в виде равновесной смеси с исходными реагентами. Его не удалось выделить в индивидуальном кристаллическом состоянии. Вывод о строении 32г был сделан на основании наличия в спектре ЯМР ^{13}C низкопольного сигнала (175 м.д.), характерного для дигермациклобутенов 32 и 8 (см. ниже).

Вероятными механизмами образования 32 являются последовательное взаимодействие двух молекул дигалогермилена с молекулой ацетилена 4, протекающее через стадию образования соответствующего гермациклопропена (или π -комплекса GeX_2 с алкином), либо [2+2] циклоприсоединение тетрагалогидгермена, образующегося в результате димеризации дигалогермилена в растворе.

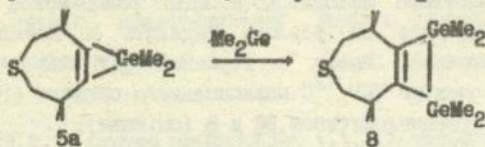


Возможность первого пути подтверждается фактом внедрения диметилгермилена в связь $\text{Ge}-\text{C}(\text{вр}^2)$ гермирена 5а. Возможность второго пути доказана нами на примере присоединения тетраметилдигермена к тройной связи ацетилена 4.

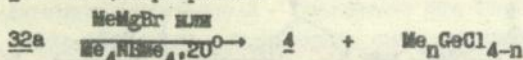
III.3.2.2. Синтез $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8,9,9$ -октаметил-4-тиа-8,9-дигермабицикло[5.2.0]нонена. Первый пример [2+2] циклоприсоединения тетраметилдигермена к кратной связи

Как уже отмечалось, производное 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермациклобутена - соединение 8 образуется при внедрении Me_2Ge в эндоциклическую связь $\text{Ge}-\text{C}$ гермирена 5а. При этом диметилгермиллен может быть генерирован из 1а в условиях его термолитического, фотохимического

или каталитического (в присутствии аминов или соединений палладия) разложения. В качестве донора диметилгермилена может выступать и сам гермирен 5a при его УФ-облучении или действии палладиевого катализатора. Термолитический или фотохимический методы генерирования Me_2Ge наименее удобны с препаративной точки зрения, поскольку выходы продукта внедрения в соответствующих реакции с 5a не превышают 10-50%.

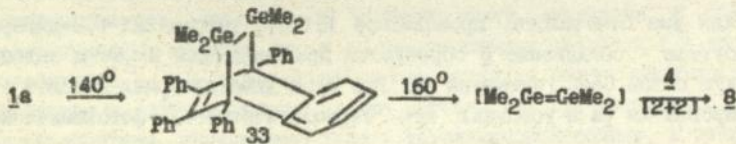


Попытки синтезировать 8 алкилированием 32a с сохранением дигермациклобутенового фрагмента оказались безуспешными. Взаимодействие 32a с избытком MeMgBr (20° , эфир) или со стехиометрическим количеством такого "мягкого" метилирующего агента как Me_4NBMe_4 (20° , ТГФ) приводит к отщеплению германиевого фрагмента и образованию исходного ацетиленового 4 и метилдигерманонов.



Наиболее простым и удобным методом получения дигермациклобутена 8 (выход ~100%) является реакция гермирена 5a с 7-германорборнанидом 1a в присутствии каталитических количеств $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (5 моль.%, C_6H_6 , 40° , 3ч). Отметим, что этот же катализатор вызывает разложение и самого 5a с образованием дигермациклобутена 8 (выход 50%), триаццилогептина 4 и олигомеров $(\text{Me}_2\text{Ge})_n$. Однако реакция протекает намного медленнее чем разложением 1a. Механизм каталитического разложения 1a и 5a был рассмотрен в разделе I.2.3.

Другим эффективным способом синтеза 8 оказалась реакция [2+2] циклоприсоединения тетраметилдигермена к тройной связи ацетиленового 4. Тетраметилдигермен генерировали из 33, получающегося при термоллизе 1a в вакууме в отсутствие растворителя. Образование Me_4Ge_2 в данных условиях было ранее доказано Нойманом с помощью метода матричной КР-спектроскопии (W.P. Neumann, 1984).



При мольном соотношении $4:1a=1:2$ выход 8 близок к 100%. Отсутствие гермирена 5a в продуктах реакции даже в большом избытке ацетилен 4 исключает альтернативный путь образования 8 через последовательное присоединение к 4 двух молекул диметилгермилена. Обнаруженное нами реакция представляет собой первый пример $[2+2]$ - циклоприсоединения дигермена к кратной связи.

Кристаллический дигермациклобутен 8 (т.пл. $80-82^{\circ}$) был выделен возгонкой в вакууме, его строение однозначно доказано спектрально (ЯМР ^1H , ^{13}C , MS). Соединение 8 стабильно до 200° в вакууме и в отличие от 1,2-дисилациклобутиенов не окисляется на воздухе.

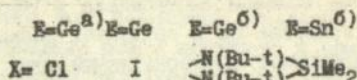
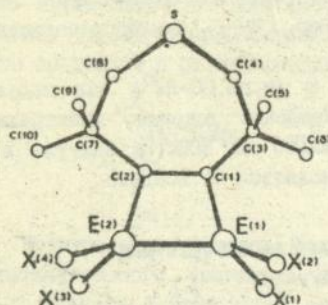
III.3.2.3. Спектральные и структурные характеристики 1,2-дигермациклобутиенов

Подобно другим 1,2-Е,Е-дигетероциклобутенам (Е-Si,В), характерной особенностью всех синтезированных 1,2-дигермациклобутиенов является низкочастотное положение сигналов атомов углерода двойной связи в спектрах ЯМР ^{13}C (171 м.д. в 32a, 163 м.д. в 32b, 175 м.д. в 32г, 170 м.д. в 8). В недавно полученном реакцией циклооктина со стабильным станиленом $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$ производном 1,2-дистаннациклобутена эндо-циклические атомы углерода также проявляются в очень слабом поле (173 м.д.; L.R.Sita, 1989). Для сравнения укажем, что атомы углерода двойной связи самого циклобутена имеют химический сдвиг 137 м.д.

Интересные различия наблюдаются в масс-спектрах (электронный удар) тетрагалоид- и тетраметил-1,2-дигермациклобутиенов. Так, молекулярные ионы 32a,б фрагментируют, последовательно отщепляя группы GeX_2 , причем пик, отвечающий частице Ge_2X_4 , отсутствует. Напротив, основной фрагментный ион в масс-спектре 8 отвечает частице $[Me_4Ge_2]^+$. Отметим, что пик, соответствующий $[Me_4Si_2]^+$ - иону, является также основным в масс-спектрах 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисилациклобутиенов.

Основные структурные параметры производных 1,2-дигермациклобутена приведены на Рис.3. Здесь же для сравнения указаны параметры для производного 1,2-дистаннациклобутена. Данные о геометрических параметрах 1,2-дисилациклобутиенов в настоящее время отсутствуют.

Четырехчленные циклы 1,2-дигерма- и 1,2-дистаннациклобутиенов - плоские. Длины связей $Ge-X$ и $Ge-C(sp^2)$ в 32a,б имеют нормальные значения. Двойная связь (1,319 Å) несколько короче обычной $C=C$ связи



длины связей, Å

C_1-C_2	1,319	1,319	1,34	1,31
E_1-C_1	1,998	2,010	2,030	2,27
E_2-C_2	2,002	2,003	2,028	2,27
E_1-E_2	2,380	2,373	2,459	2,803
$E-X$	2,150	2,515	-	-

валентные углы, град

$C_1E_1E_2$	74,6	74,9	73,3	70,7
EC_1C_2	105,7	105,1	105,0	109,3
XE_1X	102,8	107,2	-	-

a) О.М.Нефедов, С.П.Колесников, 1983

b) A. Krebs, 1989

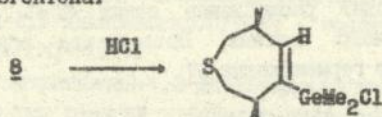
Рис.3 Молекулярная структура и основные геометрические параметры 1,2-дигермаэтиленов 32a, б

(1,337 Å) и двойной связи в циклобутене (1,33 Å) и 1,2-дифосфитене (1,358 Å). Обращает на себя внимание заметное укорочение связи Ge-Ge в 32a, б по сравнению с таковой в гексафенилдигермане (2,437 Å). Отметим, что в 1,2-дифосфитенах связь P-P (2,248 Å) длиннее, чем в Me₄P₂ (2,192 Å).

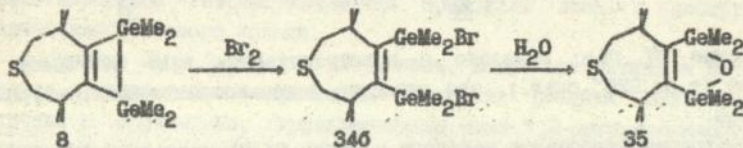
III.3.2.4. Реакционная способность 1,2-дигермаэтиленов

Дигермаэтилены 32a, б и 8 - термически стабильные соединения. Необратимые превращения начинаются в них лишь при температурах 200-230°. В отличие от 1,2-дисилаэтиленов, они инертны к действию кислорода как в твердом виде, так и в растворах. Химические свойства дигермаэтиленов определяются высокой реакционной способностью эндоциклической связи Ge-Ge, входящей в состав напряженного четырехчленного цикла. В ходе химических превращений эта связь разрывается с образованием ациклических продуктов или продуктов внедрения. Наличие метильных заместителей у атомов германия делает эту связь в молекуле 8 более нуклеофильной по сравнению с таковой в тетрахлопроизводном

32a. Это объясняет легкость протекания реакций 8 с электрофилами, а 32a - с нуклеофилами. Например, соединение 32a выдерживает действие сухого HCl (20° , CH_2Cl_2), тогда как взаимодействие 8 с HCl (20° , C_6H_6 , 5-10 мин.) приводит к раскрытию дигермадициклобутенового цикла и образованию с количественным выходом 3,3,6,6-тетраметил-4-диметил-хлоргермил-1-тиадициклопентена:

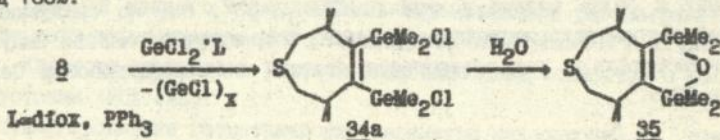


Связь Ge-Ge в 8 расщепляется бромом в мягких условиях (20° , C_6H_6) с образованием дибромпроизводного 34b, которое после гидролиза дает 1-окса-2,5-дигермадициклопентен 35, общий выход 90%.

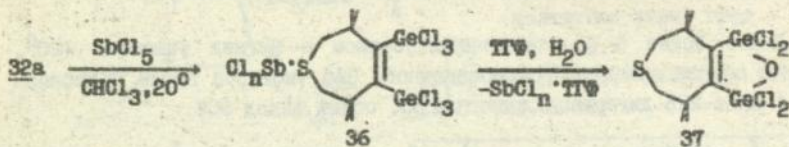


Прямым методом синтеза 1-окса-2,5-дисиладиклопентенов является реакция 1,2-дисиладиклобутенов с п-метоксикарбонилнадбензойной кислотой. Однако при действии п-метоксикарбонилнадбензойной кислоты на 1,2-дигермадициклобутен 8 вместо ожидаемого германоксана 35 образовывались продукты более глубокого окисления.

Внедрение карбенов и силиленов в связь Si-Si является известной реакцией в химии 1,2-дисиладиклобутенов. Нами показано, что не наблюдается внедрения гермиленов в связь Ge-Ge при взаимодействии 1,2-дигермадициклобутена 8 с диметилгермиленом или 1,2-дигермадициклобутена 32a с комплексом $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$. Напротив, реакция 8 с комплексом $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (CH_2Cl_2 , 20°) протекает экзотермично. При этом вместо продукта внедрения образуются субхлориды германия и 3,3,6,6-тетраметил-4,5-бис-(диметилхлоргермил)-1-тиадициклопентен 34a. Дихлорид 34a, подобно дибромиду 34b, легко гидролизуются с образованием германоксана 35, выход 100%.

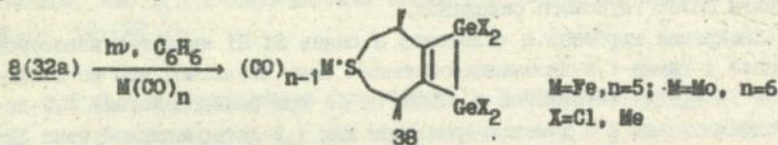


Аналогичным образом взаимодействует с **8** и трифенилфосфиновый комплекс дихлоргермилена (C_6H_6 , 60°). Как уже отмечалось в разделе II.2, эта реакция протекает, по-видимому, по ион-радикальному механизму и дихлоргермилен выступает в ней в необычной для себя роли - в качестве окислителя. Вместо $GeCl_2 \cdot diox$ в данной реакции может быть использован и обычный хлорирующий агент, например $SbCl_5$. Так, при взаимодействии **32a** с $SbCl_5$ происходит расщепление связи Ge-Ge с образованием комплекса **36** переменного состава. Последующая обработка **36** ТГФ приводит к образованию гермавоксана **37**.



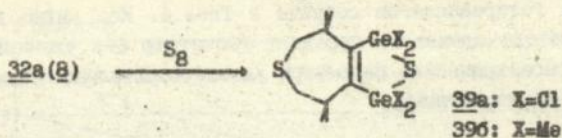
Соединение **37** было выделено в кристаллическом виде возгонкой в вакууме (т.пл. 226° , разл.), его строение доказано рентгеноструктурным анализом.

Внедрение карбониллов металлов в связь Si-Si является другой характерной реакцией 1,2-дисилациклобутенов. Однако взаимодействие 1,2-дигермациклобутенов **8** и **32a** с карбонилами железа и молибдена при УФ-облучении приводит к образованию комплексов **38** вместо ожидаемых продуктов внедрения.



Последние медленно регенерируют исходные 1,2-дигермациклобутены при снятии УФ-облучения и быстро - при взаимодействии с серой.

Способность 1,2-дигермациклобутенов к реакциям одноатомного внедрения в связь Ge-Ge была продемонстрирована на примере взаимодействия с серой. Реакция S_8 с тетрахлорпроизводным **32a** протекает в более мягких условиях ($CHCl_3$, 60° , 5ч) по сравнению с реакцией тетраметилпроизводного **8** (120° , 2ч, вакуумированная ампула, без растворителя), что объясняется большей электрофильностью Ge-Ge связей в **32a**.



В обоих случаях с выходами, близкими к количественным, были выделены производные 1-тиа-2,5-дигермадициклобутена - соединения $\underline{39a}$ (т.пл. 114-115⁰) и $\underline{39b}$ (т.пл. 170-172⁰).

Для 1,1,2,2-тетрагалогид-1,2-дигермадициклобутенов $\underline{32}$ потенциально возможен еще один тип реакций - реакции нуклеофильного замещения галогенида у атомов германия. Однако оказалось, что $\underline{32a}$ устойчиво к действию метанола (MeOH-пиридин, 20⁰) и не взаимодействует с AgF (ТГФ, 60⁰). Как уже отмечалось выше, реакция $\underline{32a}$ с реактивом Гриньяра и тетраметилборатом тетраметиламмония приводила лишь к деструкции дигермадициклобутенового кольца.

В отличие от 1,2-дисиладиклобутенов, легко вступающих в катализируемые соединениями переходных металлов реакции двухатомного внедрения с ацетиленами, синтезированные нами 1,2-дигермадициклобутены не вступают в подобные превращения. Таким образом, 1,2-дигермадициклобутены типа $\underline{8(32a)}$ оказались менее реакционноспособными по сравнению с 1,2-дисиладиклобутенами. Как и в случае гермирена $\underline{5a}$, высокая кинетическая стабильность $\underline{8}$ и $\underline{32}$ обусловлена, по-видимому, стерическими препятствиями подходу молекулы реагента к реакционному центру.

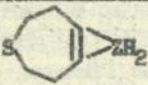
III.4. Квантово-химическое исследование реакций присоединения карбенов и их аналогов ZX_2 ($Z=C, Si, Ge, Sn$; $X=H, F, Cl, Me$) к двойным и тройным углерод-углеродным связям.

Для выяснения факторов, влияющих на стабильность гетероциклопропанов и гетероциклопропенов, нами методами MNDO и AM1 выполнено сравнительное квантово-химическое исследование реакций присоединения ZX_2 ($Z=C, Si, Ge, Sn$; $X=H, Me, F, Cl$) к алкенам и алкинам. Рассчитанные теплоты реакций можно с определенными ограничениями рассматривать в качестве меры термодинамической стабильности образующихся 3-х членных циклов. Квантово-химические расчеты были выполнены совместно с к.х.н. В.И.Фаустовым (ИОХ РАН).

Оптимизированные геометрические параметры циклопропанов, цикло-

пропенов и их гетероаналогов собраны в Табл.4. Как видно из данных Табл.4, оба метода адекватно передают геометрию 3-х членных циклов. Рассчитанные геометрические параметры удовлетворительно согласуются с экспериментально известными.

Таблица 4. Оптимизированные геометрические параметры гетероциклопропанов и гетероциклопропенов

	$d(ZC), \text{\AA}$			$d(CC), \text{\AA}$		
	MNDO	AM1	ab initio ^a (ЭКСП.)	MNDO	AM1	ab initio ^a (ЭКСП.)
 $Z = O$	1.511	1.487	-	1.338	1.325	-
Si	1.756	1.790	(1.810) ^a	1.357	1.335	(1.332) ^a
Ge	1.872	1.993	(1.922) ^a	1.353	1.301	(1.331) ^a
Sn	1.986	2.090	(2.135) ^b	1.356	1.331	(1.340) ^b
$Z = C$	1.512	1.489	(1.509) ^b	1.323	1.318	(1.296) ^b
 Si	1.757	1.786	1.805	1.344	1.324	1.327
Ge	1.872	1.993	1.908	1.353	1.301	1.318
Sn	1.984	2.089	2.122	1.346	1.321	1.323
$Z = O$	1.526	1.501	(1.509) ^c	1.526	1.501	(1.509) ^c
 Si	1.786	1.828	(1.826) ^d	1.536	1.494	(1.520) ^d
Ge	1.908	2.065	-	1.528	1.494	-
Sn	2.030	2.126	-	1.542	1.491	-

^aM.M.Gordon,1990; ^bL.R.Sita,1988; ^cF.Allen,1982; ^dK.Herdberg,1964;

^eD.Seyferth,1976; ^fданная работа

Экзотермичность присоединения ZH_2 как по двойной, так и по тройной углерод-углеродной связи драматически уменьшается в ряду элементов $C>Si>Ge>Sn$ от ~100 ккал/моль для присоединения карбенов до ~0-(-40) ккал/моль для присоединения станиленов (Рис.4,5). Близкое к нулю значение ΔE для присоединения станиленов указывает на обратимый характер этих реакций. Действительно, экспериментально показано, что станирен **30a** в растворе при комнатной температуре находится в быстром равновесии с циклическим ацетиленом **4** (L.R.Sita, 1988).

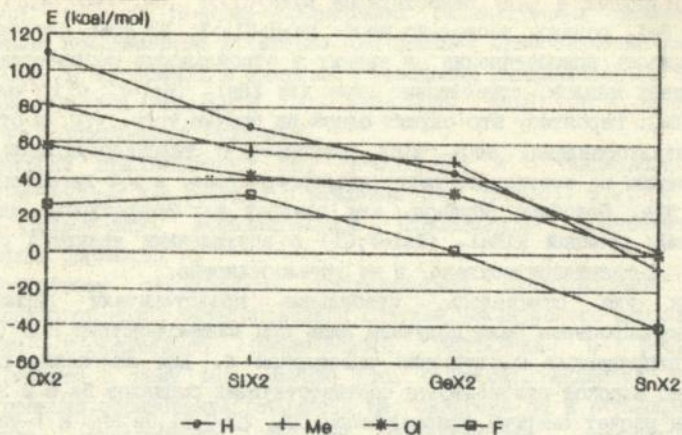


Рис.4. Энергии присоединения ZX_2 ($Z=C, Si, Ge, Sn$; $X=H, Me, F, Cl$) к этилену, рассчитанные методом AM1

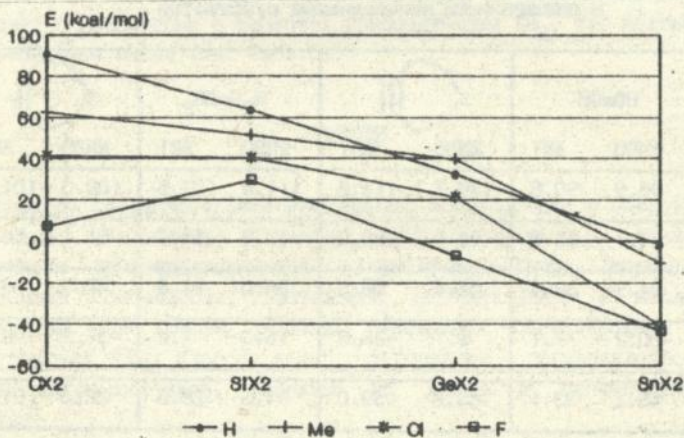


Рис.5. Энергии присоединения ZX_2 ($Z=C, Si, Ge, Sn$; $X=H, Me, F, Cl$) к ацетилену, рассчитанные методом AM1

На величину ΔE существенное влияние оказывает природа заместителя X в карбенах и их аналогах. Так, ΔE в реакциях присоединения ZX_2

(Z=C, Si) падает в ряду заместителей $H > Me > Cl >> F$ (см. Рис. 4,5). Для реакций GeX_2 порядок несколько иной: $Me > H > Cl >> F$. Во всех случаях экзотермичность присоединения, а значит и стабильность соответствующих трехчленных циклов, существенно ниже для $ZHal_2$ ($Hal=F, Cl$), чем для ZH_2 и ZMe_2 . Вероятно, это служит одной из причин того, что, в отличие от диметилгермилена, $GeCl_2 \cdot diox$ реагирует с тиадиглоептином 4 с образованием не соответствующего дихлоргермилена, а 1,2-дигермадиглобутена 32a. Подобным образом, как следует из литературных данных, продуктами реакций $SiHal_2$ ($Hal=F, Cl$) с ацетиленом являются производные 1,2-дисиладиглобутена, а не дигалосилирена.

Как уже отмечалось, стабильные представители герма- и станадиглопропенов были получены лишь при взаимодействии R_2Z ($Z=Ge, Sn$) с напряженным циклическим ацетиленом 4. Для выяснения причин аномально высокой стабильности соответствующих бициклов 5a, б и 30 был выполнен расчет энергий присоединения ZH_2 ($Z=C, Si, Ge, Sn$) к 1-тиадиглоептину-4.

Таблица 5. Энергии присоединения (ккал/моль) ZH_2 к ациклическим и циклическим ненасыщенным субстратам

	HC≡CH				H ₂ C=CH ₂			
	MNDO	AM1	MNDO	AM1	MNDO	AM1	MNDO	AM1
CH ₂	96.9	90.8	120.7	114.2	111.5	109.5	102.0	101.7
SiH ₂	64.1	63.8	95.5	88.0	67.8	68.9	61.1	56.3
GeH ₂	34.9	32.4	52.6	56.5	36.0	44.3	27.7	39.7
SnH ₂	-20.2	-1.7	5.7	26.8	16.8	2.2	-31.3	-8.1
H ₂	43.2	33.1	63.8	59.0	34.6	28.6	22.6	21.8

Оказалось, что присоединение ZH_2 к 1-тиадиглоептину-4 значительно более экзотермично, чем присоединение к ацетилену (см. Табл.5), при этом разница в энергиях присоединения для всех ZH_2 примерно одинакова и составляет 20-30 ккал/моль. В результате,

например, энергии реакций образования бициклических силиренов и гермиренов приближаются к таковым для реакций присоединения карбенов CH_2 и CMe_2 к ацетилену, а энергия образования бициклического станирена оказывается небольшой (5.7 ккал/моль, MNDO; 26.8 ккал/моль, AM1), но положительной величиной.

Энергии присоединения ZH_2 ($\text{Z}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) к 1-тиациклогептену-4 близки к таковым для реакции с этиленом (см. Табл.5), т.е. не наблюдается какой-либо дополнительной стабилизации соответствующих насыщенных бициклов.

Повышенная стабильность бициклических циклопропенов и их гетероаналогов может быть объяснена снятием циклического напряжения в молекуле напряженного циклического ацетилена в результате присоединения к нему ZH_2 . Именно это, очевидно, является движущей силой реакций образования гермирена 5a, силирена 5b и станирена 30. Сравнение рассчитанных энергий гидрирования соответствующих циклоалкинов, циклоалкенов, ацетилена и этилена показывает, что различие в теплотах гидрирования ацетилена и циклоалкина $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$ также составляет 20-30 ккал/моль, т.е. с точностью до нескольких ккал/моль совпадает с разностями в теплотах присоединения ZH_2 , что подтверждает сделанный выше вывод (см. Табл.5).

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое комплексное исследование в области химии гермиленов, включающее прямое спектроскопическое обнаружение простейшего диорганилгермилена - диметилгермилена, изучение его реакционной способности, механизмов генерирования и последующих превращений. На основе реакций гермиленов синтезированы первые представители новых классов малых гетероциклов - гермациклопропенов и 1,2-дигермациклобутенов, изучена их химия и физико-химические свойства.

2. Впервые изучены механизмы генерирования Me_2E ($\text{E}=\text{Ge}, \text{Si}$) из производных 7-герма(сила)норборнадиенов.

а) Методами ХПЯ, импульсного фотоллиза и низкотемпературной матричной изоляции установлено, что фотхимическое разложение 7-герма(сила)норборнадиенов протекает по асинхронному гомолитическому

механизму. Генерирование Me_2E происходит в результате необратимого распада триплетного бирадикала, образующегося в результате S-T конверсии из синглетного бирадикала.

б) Изучено катализируемое нуклеофилами разложение 7-герма(сила)норборнадиенов. Разложение 7-германорборнадиена под действием аминов представляет новый метод генерирования Me_2Ge (в виде его комплекса с амином). Предложены механизмы этих реакций, включающие гетеролитический разрыв эндоциклической связи E-C (E=Ge, Si) с образованием анионных σ -комплексов тетрафенилнафталина и $\text{Me}_2(\text{Nu})\text{E}^-$ -ионов. Образование лабильного σ -комплекса в реакции 7-силанорборнадиена с КОН доказано спектральными и химическими методами. Стабильные представители σ -комплексов, содержащих связь E-C, синтезированы реакцией анионов R_3E^- (E=Si, Ge, Sn) с 1,3,5-тринитробензолом; изучены их физико-химические свойства и реакционная способность.

в) Изучено катализируемое соединениями палладия разложение напряженных германий-содержащих гетероциклов - производных 7-германорборнадиена и гермациклопропена. Реакция представляет новый метод генерирования диметилгермилена. Предложен механизм этой реакции. Установлено, что соединения палладия существенно изменяют реакционную способность диметилгермилена, в частности, облегчают внедрение в σ -связи.

3. Впервые осуществлено прямое спектроскопическое обнаружение диметилгермилена в жидкой фазе с помощью метода импульсного фотолиза. Проведено отнесение полосы поглощения этого интермедиата, определены константы скоростей его реакций с различными реагентами.

4. Исследована реакционная способность и механизмы реакций диметилгермилена.

а) Изучено комплексообразование Me_2Ge с основаниями Льюиса. Впервые осуществлено прямое спектроскопическое обнаружение комплекса диметилгермилена с π -донорным агентом - трифенилфосфином. Проведено отнесение полосы поглощения этого интермедиата, сделана оценка величины константы комплексообразования $\text{Me}_2\text{Ge} \cdot \text{PPh}_3$, определены константы скоростей его реакций с различными реагентами. Показано, что комплексообразование с основаниями Льюиса существенно изменяет реакционную способность, а в ряде случаев - и направление реакций диметилгермилена.

б) Изучено внедрение Me_2E ($\text{E}=\text{Ge}, \text{Si}$) в связи $\text{E}-\text{X}$ ($\text{E}=\text{C}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Предложены механизмы этой реакции.

в) На примере взаимодействия Me_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) с 3,3,6,6-тетраметил-1-тиациклогептином впервые обнаружена реакция триплетно-возбужденных гермиленов и силиленов.

5. Изучены реакции диметилгермилена с олефинами. Показано, что взаимодействие Me_2Ge с терминальными арил- и гетарилзамещенными олефинами приводит к образованию гермациклопентанов, тогда как продуктом реакции Me_2Ge со стирилхромтрикарбонилем является хромтрикарбонильный комплекс гермайдана. Предложены механизмы этих реакций, предполагающие промежуточное образование гермациклопропанов.

6. Впервые осуществлена реакция [2+3] циклоприсоединения в ряду гермаолефинов. Взаимодействием стабильного гермена с диазометаном синтезировано производное 1-гермапиразолина. Получены доказательства промежуточного образования замещенного гермациклопропана при термоллизе или фотоллизе этого соединения.

7. Изучена реакция гермиленов с алкинами.

а) Взаимодействием диметилгермилена с 3,3,6,6-тетраметил-1-тиациклогептином и его карбоциклическим аналогом синтезированы первые представители гермациклопропанов. Производное гермациклопропана - $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8$ -гексаметил-4-тиа-8-гермабицикло[5.1.0]октен - выделен в индивидуальном виде. Проведен полный рентгеноструктурный анализ этого первого гермирена и его кремниевого аналога. Установлено, что для герма- и силациклопропанов наблюдается характерное для систем с электронной делокализацией перераспределение длин связей, указывающее на возможный ароматический характер этих гетероциклов. Квантово-химическими расчетами показано, что повышенная стабильность бициклических гетероциклопропанов - силиренов, гермиренов, станиренов, обусловлена снятием углового напряжения в молекуле тиациклогептина.

б) Изучены химические свойства гермиренов. Показано, что их химическое поведение определяется высокой реакционной способностью эндоциклической связи $\text{Ge}-\text{C}$. Взаимодействием гермирена, а также силирена аналогичного строения - $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8$ -гексаметил-4-тиа-8-силабицикло[5.1.0]октена - с серой получены новые гетероциклы - производные 1-тиа-2-герма(сила)циклобутенов-3.

в) Взаимодействием 3,3,6,6-тетраметил-1-тиациклогептина с GeX_2 ($\text{X}=\text{I}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) синтезированы производные 1,2-дигермациклобутенов.

г) Впервые осуществлена реакция [2+2] циклоприсоединения генерируемого *in situ* тетраметилдигермена к тройной связи тиациклогептина. При этом с высоким выходом получено производное 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигермациклобутена - $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,9,9$ -октаметил-4-тиа-8,9-дигермаби-цикло[5.2.0]нонена.

д) Получены структурные и спектральные характеристики синтезированных 1,2-дигермациклобутенов. Изучены их химические свойства. Характерным для 1,2-дигермациклобутенов являются реакции, протекающие с разрывом Ge-Ge связи с образованием продуктов расширения или раскрытия цикла. На основе реакций 1,2-дигермациклобутенов синтезированы производные 1-окса(тиа)-2,5-дигермациклопентенов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

ОБЗОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Artamkina G.A., Egorov M.P., Beletskaya I.P. Some Aspects of Anionic σ -Complexes // Chem.Rev., 1982. V.82. P.427-459.
2. Nefedov O.M., Egorov M.P., Kolesnikov S.P. Synthesis, Structure and Properties of the First Examples of Germacyclopropenes (Germirenes) and 1,2-Digermacyclobutenes // Sov.Sci.Rev.B.Chem. 1988. V.12, P.53-85.
3. Egorov M.P., Kolesnikov S.P., Nefedov O.M. Germacyclopropenes (Germirenes): Novel Class of Small-sized Cyclic Compounds // Chemistry of Carbenes and Small-sized Cyclic Compounds./ Ed. O.M.Nefedov. M.: Mir Publishers, 1989. P.288-299.
4. Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Struchkov Yu.T., Krebs A. Structure and Reactivity of the Small Heterocycles Containing Germanium Atoms // Strain and Its Implications in Organic Chemistry./ Eds. A.de Meijere and S.Blechert. Kluwer Academic Publishers, 1989. P.499-502.
5. Nefedov O.M., Egorov M.P. Structure and Reactivity of 7-Sila- and 7-Germanorbornadienes as Precursors of Silylenes and Gemylenes.

// *Frontiers of Organosilicon Chemistry* / Eds. A.R.Bassindale and P.P.Gaspar. Cambridge: The Royl Society of Chemistry, 1991, P.145-158.

6. Егоров М.П., Нефедов О.М. Новое в химии гермиленов и силиленов // *Металлоорганическая химия*. 1992. Т.5, С.106-119.
7. Nefedov O.M., Egorov M.P., Ioffe A.I., Menchikov L.G., Zuev P.S., Minkin V.I., Simkin B.Ya., Gluhovtsev M.N. Critical Compilation of Physical Properties of Short-Lived Intermediates: Carbenes and Carbene Analogues // *Pure & Appl.Chem.* 1992. V.64, P.265-314..

СТАТЬИ

8. Белецкая И.П., Артамкина Г.А., Егоров М.П., Реутов О.А. Анионные σ -комплексы в реакциях тринитробензола с металлоорганическими соединениями IVB-группы // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. С.2399.
9. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. О механизме превращения анионных σ -комплексов под действием $\text{CN}, \text{NH}, \text{OH}$ -кислот // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С.1694.
10. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие 1,3,5-тринитробензола с анионами элементов IVB-группы // *Ж.орг.хим.* 1978. Т.14. С.1350-1359.
11. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Новый тип превращения σ -комплексов симм.-тринитробензола. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т.242. С.107-110.
12. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие анионных σ -комплексов тринитробензола с $\text{CN}, \text{NH}, \text{OH}$ -кислотами. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т.242. С.846-849.
13. Егоров М.П., Артамкина Г.А., Белецкая И.П., Реутов О.А. Реакция гидрида трибутиллолова с 1,3,5-тринитробензолом в присутствии галогенидов тетраалкиламмония. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С.2431.
14. Егоров М.П. σ -Комплексы 1,3,5-тринитробензола с анионами элементов IVB-группы и их превращения. // *Деп. рук. ВИНТИ*. 1979. 3782,184.
15. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие Me_3SnM ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) с нитроароматическими соединениями. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. С.1662.
16. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. 2,4,6-Тринитроанизол как алкилирующий агент. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. С.1666.

17. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие метил и фенилпикратов с нуклеофилами. // Ж. орг. хим. 1981. Т.17. С.29-36.
18. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Харитонов В.Г., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие пикрилгалогенидов с гексаметилдиستانнаном // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С.476.
19. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Харитонов В.Г., Реутов О.А. Образование пикратов в реакциях пикрилгалогенидов с солями Me_3SnM ($M=Li, K, Cs$), карбанионами и боратами // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С.715.
20. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Образование пикратов в реакциях пикрилгалогенидов $PicX$ ($X=F, Cl, I$) с металлоорганическими солями Me_3EM ($E=Ge, Sn$; $M=Li, K, Cs$), боратами и карбанионами. Возможные механизмы реакций // Ж. орг. хим. 1984. Т.20. С.1809-1820.
21. Artamkina G.A., Egorov M.P., Beletskaya I.P., Reutov O.A. Anionic σ -Complexes of 1,3,5-Trinitrobenzene with R_3E -Groups ($E=Si, Ge, Sn$) and the Routes of Their Transformations // J. Organometal. Chem. 1979. V.182. P.185-195.
22. Егоров М.П., Артамкина Г.А., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие 1,3,5-тринитробензола с илами фосфора и серы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С.1194.
23. Егоров М.П., Колесников С.П., Стручков Д.Т., Антипин М.Д., Середа С.В., Нефедов О.М. Структура $\Delta^{1,7}2,2,6,6$ -тетрамethyl-4-тиа-8,8-димethyl-8-гермабикclo[5.1.0]октена - первого гермабикcloпропена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С.959.
24. Нефедов О.М., Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Кребс А. Первый пример межмолекулярного переноса тетраметилдигерменового фрагмента на кратную связь с образованием 1,1,2,2-тетрамethyl-1,2-дигермабикcloбутена. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С.2334.
25. Egorov M.P., Kolesnikov S.P., Struchkov Yu.T., Antipin M.Yu., Sereda S.V., Nefedov O.M. The Isolation and X-Ray Crystal Structure of $\Delta^{1,7}2,2,6,6$ -Tetramethyl-4-thia-8,8-dimethyl-8-germabicyclo[5.1.0]octene; The first Representative of Germirenes // J. Organometal. Chem. 1985. V.290. C.27-C30.
26. Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Кребс А., Нефедов О.М. Образование производного 1,2-дигермабикcloбутена при

- взаимодействия 3,3,6,6-тетраметил-1-тиадициклопептина-4 с GeI_2 // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С.2832.
27. Nefedov O.M., Egorov M.P., Galminas A.M., Kolesnikov S.P., Krebs A., Berndt J. The First Example of [2+2] Cycloaddition of Me_4Ge_2 to Multiple Bond. The Synthesis of $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8,9,9$ -Octamethyl-4-thia-8,9-digerma-bicyclo[5.2.0]nonene // J. Organometal. Chem. 1986. V.301 C21.
 28. Нефедов О.М., Егоров М.П., Колесников С.П., Гальминас А.М., Стручков Ю.Т., Антипин М.Ю., Середа С.В. Об ароматичности силиренов: синтез и структура $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8$ -гексаметил-4-тиа-8-силабицикло[5.1.0]октена - первого симметрично построенного силирена. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С.1693.
 29. Егоров М.П., Дворников А.С., Колесников С.П., Кузьмин В.А., Нефедов О.М. Кинетика и механизм реакций диметилгермилена, генерируемого импульсным фотолизом 7-германорборнадиена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С.1201.
 30. Поляков А.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Гальминас А.М., Егоров М.П., Колесников С.П., Нефедов О.М. Кристаллическая и молекулярная структура $\Delta^{1,7}2,2,6,6$ -тетраметил-4-тиа-8,8,9,9-тетраиод-8,9-дигермабицикло[5.2.0]нонена // Металлоорганическая химия. 1988. Т.1. С.1257-1259.
 31. Колесников С.П., Егоров М.П., Дворников А.С., Кузьмин В.А., Нефедов О.М. Первое спектрофотометрическое обнаружение нестабильного комплекса диметилгермилена с трифенилфосфином // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С.2654.
 32. Колесников С.П., Егоров М.П., Дворников А.С., Кузьмин В.А., Нефедов О.М. Фотохимическое разложение 7,7-диметил-7-германорборнадиена в жидкой фазе и углеводородных матрицах. Первое спектрофотометрическое обнаружение диметилгермилена в растворе и исследование кинетики его реакций методом импульсного фотолиза // Металлоорганическая химия. 1989. Т.2. С.799-805.
 33. Антипин М.Ю., Поляков А.В., Стручков Ю.Т., Егоров М.П., Гальминас А.М., Колесников С.П., Нефедов О.М. Рентгеноструктурное исследование производных силирена и гермирена: $\Delta^{1,7}2,2,6,6,8,8$ -гексаметил-4-тиа-8-силабицикло[5.1.0]октен и его германиевый аналог. Сопоставление с молекулярной структурой $\Delta^{1,7}2,2,6,6$ -тетраметил-4-тиа-9-окса-8,8,10,10-тетрахлор-8,10-дигермабицикло[5.3.0]децена // Металлоорганическая химия. 1989. Т.2. С.593-598.

34. Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Стручков Ю.Т., Кребс А., Нефедов О.М. Синтез, строение и свойства производных 1,1,2,2-тетрагалонд-1,2-дигермадициклобутенов-3 - первых представителей нового класса гетероциклов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С.1835-1840.
35. Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Нефедов О.М. Синтез и свойства $\Delta^{1,7}$ 2,2,6,6,8,8,9,9-октаметил-4-тиа-8,9-дигермабицикло[5.2.0]нонена - нового 1,2-дигермадициклобутена // Металлоорганическая химия. 1989. Т.2. С.1356-1360.
36. Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Нефедов О.М. Взаимодействие диметилгермилена, генерируемого из 7-германорборнадиена, с олефинами // Металлоорганическая химия. 1989. Т.2. С.1351-1355.
37. Egorov M.P., Kolesnikov S.P., Nefedov O.M., Krebs A. Synthesis of the First Germa-1-pyrazoline and Its Decomposition via a Germirane Intermediate // J. Organometal. Chem. 1989. V.375. C5-C8.
38. Егоров М.П., Дворников А.С., Ежова М.Б., Кузьмин В.А., Колесников С.П., Нефедов О.М. Спектр поглощения и реакционная способность комплексов диметилгермилена с трифенилфосфином // Металлоорганическая химия. 1991. Т.4. С.1178-1183.
39. Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Galminas A.M., Ezhova M.B., Nefedov O.M. Leshina T.V., Taraban M.B., Kruppa A.I., Maryasova V.I. CIDNP ^1H Study of the Photolysis of 7-Sila- and 7-Germanorbornadienes // J. Organometal. Chem. 1990. V.391. C1-C6.
40. Egorov M.P., Galminas A.M., Ezhova M.B., Kolesnikov S.P., Nefedov O.M. Palladium-Catalyzed Generation of Dimethylgermylene from 7-Germanorbornadiene // Main Group Metal Chem. 1990. V.13. P.269-277.
41. Egorov M.P., Ezhova M.B., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. Molecular and Crystal Structure of 1,4-Dihydro-9,9-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-digermanonaphthalene // Main Group Metal Chem. 1991. V.14. P.19-25.
42. Egorov M.P., Ezhova M.B., Kolesnikov S.P., Nefedov O.M., Taraban M.B., Kruppa A.I., Leshina T.V. CIDNP ^1H Study of Addition Reaction of Me_2E ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) to a Triple Carbon-Carbon Bond // Mendeleev Commun. 1991. P.143.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

43. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.М. Влияние ионной ассоциации на реакция Me_3SnM ($M=Li, K$) с нитроароматическими соединениями. // Тез. док. I Всес. конф. по металлоорганической химии. Москва, 1979. С.111.
44. Егоров М.П. σ -Комплексы 1,3,5-тринитробензола с анионами элементов IVB-группы и их превращения. // Матер. конф. молодых ученых МГУ. Москва, 1979. С.184.
45. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Взаимодействие пикрилгалогенидов с металлоорганическими соединениями и карбанионами. // Тез. док. II Всес. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982. С.97.
46. Артамкина Г.А., Егоров М.П., Белецкая И.П., Реутов О.А. Реакции, сопутствующие нуклеофильному ароматическому замещению в системе пикрилгалогенид-анион. // Тез. док. Всес. конф. по нуклеофильн. ароматич. замещению. Новосибирск, 1982. С.28.
47. Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Galminas A.M., Nefedov O.M. Synthesis, Structure, and Properties of the Small Cycles with Germanium and Silicon Atoms // Abstr. Papers of IVth PESCHEM Conf. on Organometal. Chem. Riga, 1985. P.66.
48. Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Galminas A.M., Synthesis and Characterisation of the First Representatives of the New Heterocycles: Germacyclopropenes and 1,2-Digermacyclobutenes // Abstr. Papers of Vth Internat. Conf. Organometal. Coord. Chem. Germanium, Tin and Lead. Padua, 1986. P.110.
49. Егоров М.П., Гальминас А.М., Колесников С.П. Взаимодействие диметилгермилена, генерируемого из 7-германорборнадиена, с олефинами. // Тез. док. IV Всес. конф. по химии карбенов. Москва, 1987. С.165.
50. Егоров М.П., Колесников С.П. Гермилены в синтезе новых малых гетероциклов - гермациклопропенов и 1,2-дигермациклобутенов // Там же. С.152.
51. Егоров М.П., Дворников А.С., Колесников С.П., Кузьмин В.А., Неведов О.М. Исследование реакционной способности диметилгермилена, фотохимически генерируемого из 7-германорборна- диена // Там же. С.154.

52. Колесников С.П., Егоров М.П., Гальминас А.М., Нефедов О.М. Синтез и свойства производного 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дигерма-циклобутена // Тез. докл. IV Всес. конф. по металлоорган. химии. Казань, 1988. С.120.
53. Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Galminas A.M., Nefedov O.M. Reactivity of 7-Germanorbornadiene Towards Olefines // Abstr. Papers of VI Internat. Conf. Organometal. Coord. Chem. Germanium, Tin and Lead. Brussels, 1989. P28.
54. Egorov M.P., Kolesnikov S.P., Nefedov O.M., Dvornikov A.S., Kuzmin V.A. Dimethylgermylene from 7-Germanorbornadiene: UV-Spectrum, Reactivity and Complexation // Ibid. SL15.
55. Krebs A., Berndt J., Jacobsen-Bauer A., Muller M., Wilken J., Nefedov O.M., Egorov M.P., Kolesnikov S.P., Veith M., Huch V. Synthesis of Unsaturated Four-membered Rings With Two Vicinal Heteroatoms // Abstr. Papers of Second Internat. Conf. Heteroatom. Chem. New York, 1989. P.268.
56. Nefedov O.M., Egorov M.P. Structure and Reactivity of 7-Sila- and 7-Germanorbornadienes as Precursors of Silylenes and Germylenes // Abstr. Papers of IXth Internat. Symp. Organosilicon. Chem. Edinburgh, 1990. I.16.
57. Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Egorov M.P., Galminas A.M., Ezhova M.B. On the Mechanism of Photochemical Decomposition of 7-Sila- 7-Germanorbornadienes // Ibid. P.4.25.
58. Егоров М.П., Гальминас А.М., Ежова М.Б., Колесников С.П., Нефедов О.М. Генерирование и реакции диметилгермилена в присутствии комплексов палладия // Тез. докл. V Всес. конф. по металлоорган. химии. Рига, 1991. С.118.
59. Ежова М.Б., Егоров М.П., Колесников С.П., Нефедов О.М. Влияние комплексообразования на реакционную способность диметилгермилена // Там же. С.111.
60. Егоров М.П., Гальминас А.М., Ежова М.Б., Лешина Т.В., Тарабан М.Б., Круша А.И., Марьясова В.И. Исследование фотохимического генерирования и реакции силilenов и гермиленов методом ХПЯ ¹H. // Там же. С.117.
61. Фаустов В.И., Егоров М.П., Колесников С.П. Исследование методами МНМО и АМ1 реакции присоединения CX_2 , SiX_2 , GeX_2 по кратным углерод-углеродным связям. // Тез. докл. X Всес. совещ. по квантовой химии. Казань, 1991. С.14.

AB 30.427

Ивановский