

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им М. В. ЛОМОНОСОВА**

Кафедра органической химии

Лаборатория ЯМР

Синтез и некоторые свойства диацетилоксигермилена

Дипломная работа
Студента 506 группы
XXXXXXXXXXXXXXXXX.

Научный руководитель:
XXXXXXXXXXXXXXXXX.

Консультанты:
XXXXXXXXXXXXXXXXX.
XXXXXXXXXXXXXXXXX.

Москва

2001г

Оглавление.

I. Введение

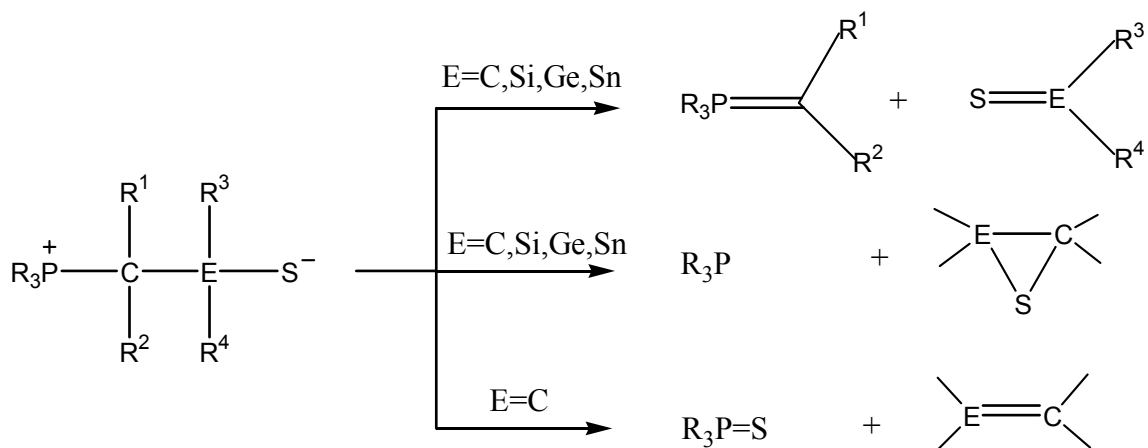
Настоящая работа выполнена в рамках совместных исследований, проводимых лабораторией ЯМР химического факультета МГУ и лабораторией металлоорганических соединений ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС.

В рамках совместных исследований были проведены работы в области разработки методов синтеза соединений Si, Ge, Sn, на основе стратегии фундаментальных реакций классической органической химии – реакций Виттига, Кори-Чайковского, и родственных им.[] Было установлено, что интермедиатами в реакциях тио-Виттига являются бетаины $R_3P^+-C-C-S^-$ (I) и получен ряд бетаинов состава $R_3P^+-C-E-S^-$ (E= Ge, Sn) (II). Структуры I и II весьма сходны между собой, однако бетаины I могут распадаться по трём направлениям [] :

1. по реакции ретро-Виттига с элиминированием исходных веществ. Это направление реализуется, в основном, в случае тиоальдегидов и тиокетонов ароматического ряда.
2. По реакции Кори-Чайковского с элиминированием тризамещенных фосфинов и образованием тиранов. Это направление реализуется в условиях кинетического контроля реакции , а также в случае пространственнотрудненных тиоальдегидов и тиокетонов.
3. По реакции типа Виттига.

В ряду элементарноорганических соединений реализуется только первые два направления распада. (схема 1)

Схема 1



В отличие от своих углеродных аналогов элементарноорганические тираны

неустойчивы и в процессе синтеза олигомеризуются или вступают в другие превращения.

Результаты теоритического анализа позволяют предположить, что бетаины типа $R_3P^+-C-E-R'_2$ (III), будут распадаться с образованием элементолефинов, однако данные об образовании или распаде таких соединений в литературе крайне ограничены. Причиной этого является наличие более простых методов синтеза соответствующих олефинов в ряду соединений углерода. Что касается бетаинов (III) $E=Si, Ge, Sn$, то их образование происходит через стадию генерирования соответствующих элементоорганических аналогов карбенов, образование которых происходит, обычно, в жестких условиях, при которых возможен распад илидов фосфора. В последнее время интенсивно развивается химия кинетически устойчивых при обычной температуре тяжёлых аналогов карбенов, однако стабилизация таких соединений достигается или введением пространственнотрудненных заместителей к атому E ($E=Si, Ge, Sn$), или введением в эти заместители электронодонорных групп, образующих внутримолекулярные координационные связи с атомами E ($E=Si, Ge, Sn$), такие соединения обычно рассматриваются как нуклеофильные карбены. Это приводит к снижению и полной потере их активности в реакциях с нуклеофильными илидами фосфора. Недавно синтезированный пространственно незатрудненный гермилен, стимулировал дальнейшие исследования, направленные на синтез такого рода соединений, в соответствии с этим, задачей настоящей работы является:

1. синтез и характеристика некоторых свойств диацетоксигермилена;
 2. исследование реакции диацетоксигермилена с изопропилендифосфораном
- Отметим, что синтез диацетоксигермилена представляет настоящий интерес, поскольку соединения данного класса остаются до настоящего момента неизвестными, тогда как соответствующие производные олова и свинца производятся в промышленных масштабах. В тоже время ацилоксипроизводные металлов играют важную роль в синтетической элементоорганической химии. В качестве типичных примеров можно указать широкое использование в различных направлениях, диацетата ртути (реакции металлизации), тетраацетата свинца (мягкий окислитель) и гексаацетат вольфрама (катализатор в реакциях полимеризации).

II. Литературный обзор.

Стабильные гермилены. Синтез, строение и свойства.

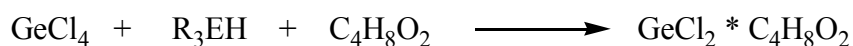
Гермиленами называются тяжёлые аналоги карбенов, в которых атом углерода замещён на атом германия.

Подобно карбенам простейшие гермилены R_2Ge ($R = Alk, Ar$) неустойчивы и их удаётся зафиксировать в криогенных матрицах при низких температурах.

Высокая реакционная способность гермиленов связана с наличием неподелённой электронной пары и вакантных орбиталей у атома германия. В связи с этим для повышения кинетической стабильности можно использовать два способа:

1. введение обширных группировок к атому германия, что вызывает понижение реакционной способности за счёт пространственного экранирования
2. образования комплексов с донорными группами или молекулами за счёт блокирования вакантной орбитали атома германия неподелённой электронной парой донора (основание Льюиса).

Дигалогениды германия GeX_2 были первыми известными и изученными соединениями двухвалентного германия.[1] В последнее время химия гермиленов значительно продвинулась вперёд, в литературе наличествует ряд работ посвященных методам синтеза стабильных гермиленов, в которых в качестве исходных соединений используются дигалогенидгермилены. Одним из таких стабильных галогенидпроизводных гермиленов является диоксидат двуххлористого германия, получаемый восстановлением тетрахлоргерманида триэтилсиланом [2] или трибутилстаннаном в среде инертных органических растворителей в присутствии эквимольного количества диоксана (1)

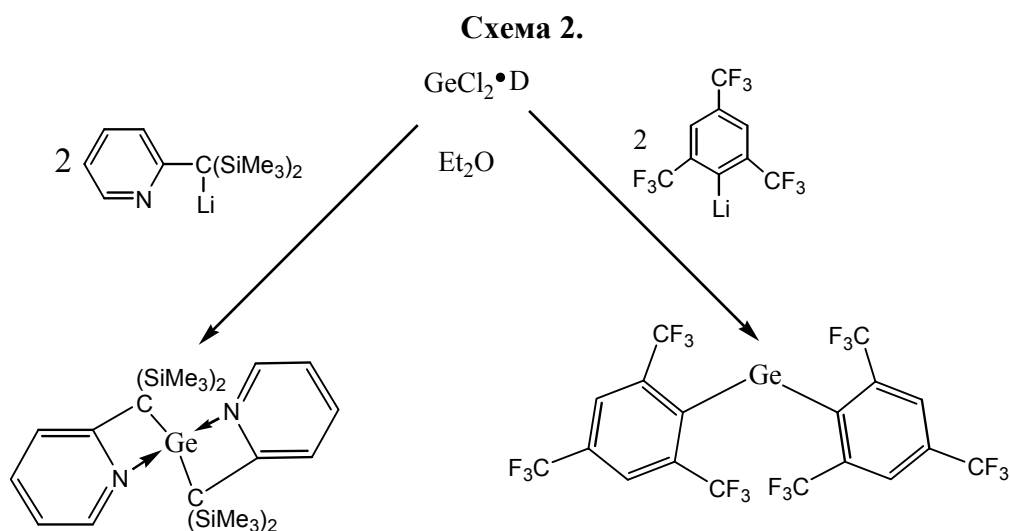


$E = Si, Sn$

II.1.1. Синтез диалкил- и диарилгермиленов.

Бис[(2-пиридил)бис(триметилсилил)метил-С,N]гермилен пример первого стабильного диалкилгермилена. Данный гермилен получен при взаимодействии литиевой производной 2-[бис(триметилсилил)метил]пиридина и диоксана двуххлористого германия в эфире при низкой температуре (схема 1). Строение данного гермилена было установлено методом РСА [1]. Стабильность этого гермилена обеспечивается как внутримолекулярной координацией, так и эффектами пространственного экранирования

Фторарилгермилен - бис[2,4,6-трис(трифторометил)фенил]гермилен (схема 1) был получен в реакции диоксана двуххлористого германия с двумя эквивалентами [2,4,6-трис(фторометил)фенил]лития. Для стабилизации последнего достаточно эффекта пространственного экранирования.

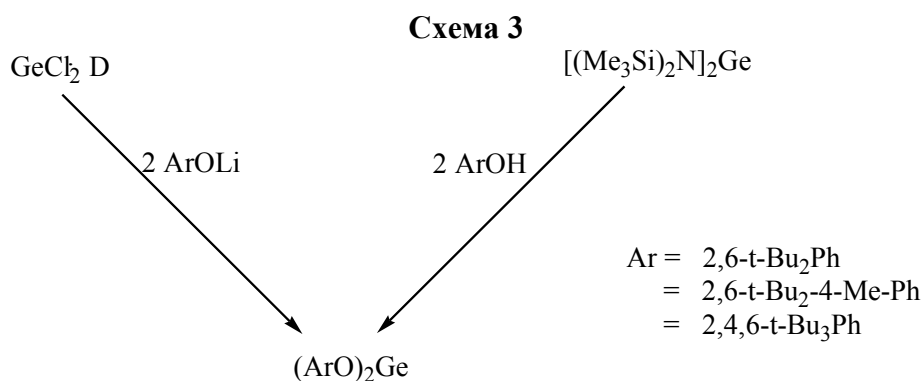


Эти два гермилена, согласно литературным данным [1], являются термически устойчивыми мономерными веществами.

II.1.2. Синтез и свойства алкокси- и арилоксигермиленов.

Лаппертом и сотрудниками [2] было получено несколько различных кристаллических гермиленов являющимися мономерными соединениями. Например, $(\text{ArO})_2\text{Ge}$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_3\text{Ph}$ был получен с хорошим выходом при взаимодействии ArOH и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (схема 2). К тому же

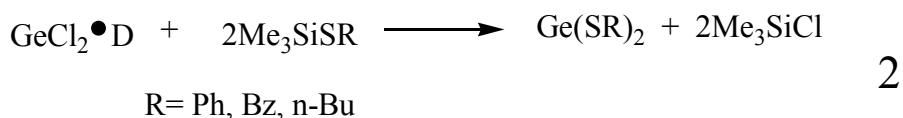
результату приводит и прямое взаимодействие двух эквивалентов [2,4,6-трис((диметиламино)метил)феноксид]лития с диоксидом двухлористого германия.(схема 2)



Стабильность соединений с такой структурой обусловлена с одной стороны эффектом пространственного экранирования, а с другой участием неподеленной пары кислорода в частичном заполнении вакантной орбитали атома германия.

II.1.3. Синтез и свойства тиоалкоксигермиленов.

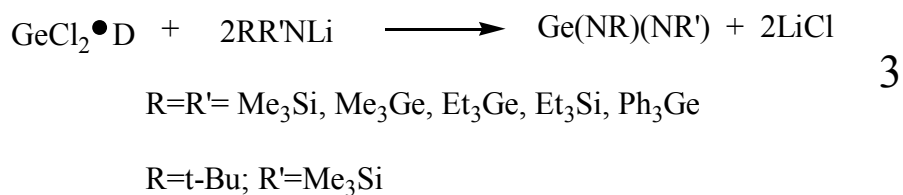
Как отмечено в литературе [1] тиоалкоксигермилены представляют собой относительно неустойчивые соединения. Например, бис-(метилтио)гермилен не удалось выделить в мономерном состоянии.. Однако, в литературе описывается успешное получение ряда тиоалкоксигермиленов [1]



Данные гермилены существуют в виде димеров и тримеров.

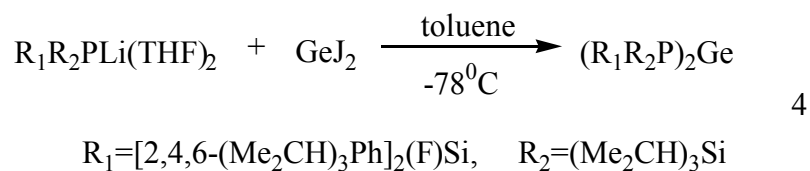
II.1.4. Синтез и свойства амино- и фосфиногермиленов.

В работах Лапперта и сотрудников [1] сообщается о синтезе ими ряда соединений типа Ge(NR)₂. Основным методом синтеза таких гермиленов является реакция между диоксидом двухлористого германия и литиевыми производными дизамещенных аминов (3)



Данные соединения представляют собой либо твёрдые, либо маслообразные вещества, имеющие мономерную структуру в растворах.

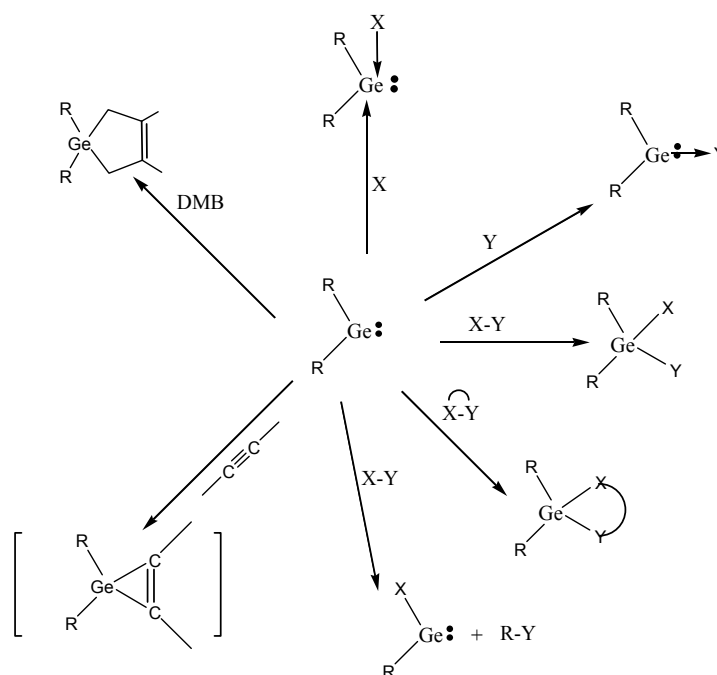
Что касается дифосфинзамещенных гермиленов, то как и их кислород-, сера- и азотзамещенные аналоги, они представляют собой, по большей части, ассоциированные олигомеры, и лишь некоторые имеют мономерную структуру. Одним из методов получения дифосфинзамещенных гермиленов является реакция (4) между R₁R₂PLi(THF)₂ и дийодгерманом. Она приводит к образованию дифосфонилгермиленов типа Ge(PR₁R₂), которые выделяются в виде зеленых кристаллов



II.2. Основные типы реакций гермиленов

Как уже было отмечено выше, гермилены, в виду особенностей своего строения, являются высокорекционноспособными соединениями. Основными типами реакций, которых являются: олиго- и полимеризация, внедрение по сигма-связи, 1,2- и 1,4-присоединение, комплексообразование с кислотами и основаниями Льюиса. (схема 3)

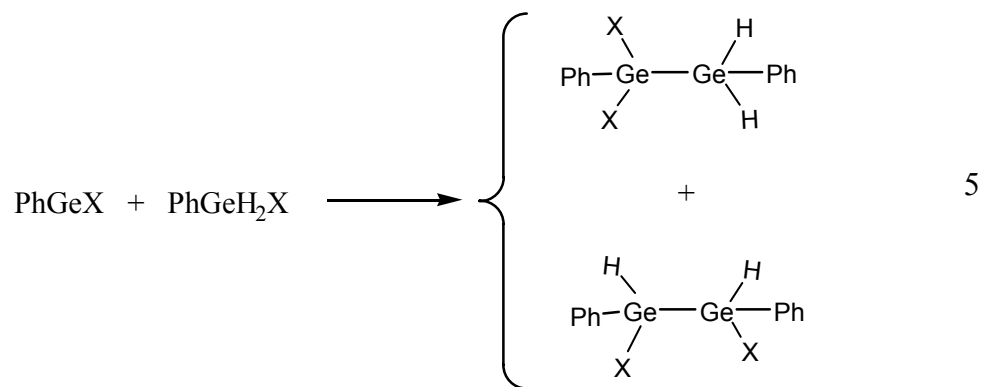
Схема 3



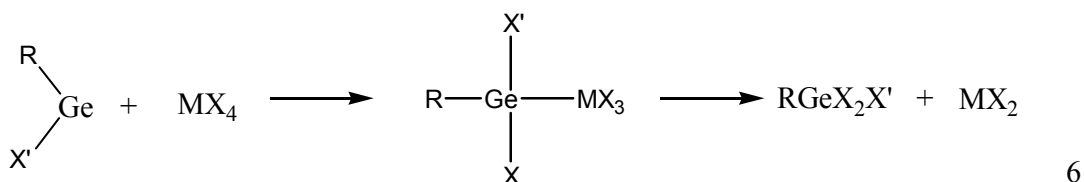
II.2.1. Реакции внедрения гермиленов по различным типам связей.

Так как гермилены являются тяжёлыми аналогами карбенов, то для них наиболее характерны реакции внедрения по различным типам связей.

Так, в случае галоидпроизводных германа внедрение гермилена происходит как по связи Ge-H, так и по связи Ge-X (X= Cl, Br). Например (5):



Из литературных данных [] известно, что при взаимодействии гермиленов с тетрагалогидпроизводными MX_4 ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), происходит обмен GeX_2 на MX_2 (6)

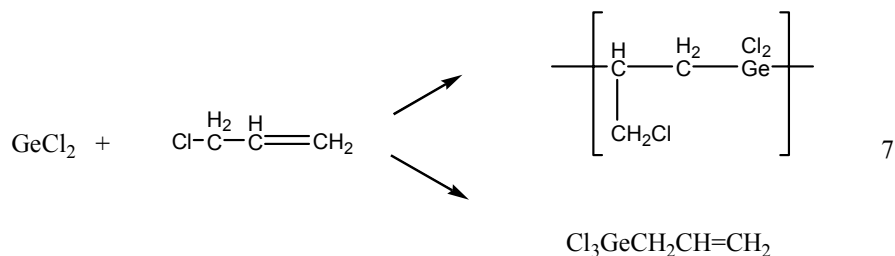


$\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$

$\text{X} = \text{X}' = \text{Cl}$

$\text{R} = \text{Et}$

Особый интерес представляют реакции внедрения гермиленов по связи углерод-галоген, так как могут служить удобными методами синтеза различных производных германия.[] Так, например, при взаимодействии эквимольных количеств этилхлоргермилена и этилбромид с хорошим выходом образуется диэтилхлорбромгерман. Реакция двуххлористого германия с 3-хлорпропеном-1 приводит к образованию 3-трихлоргермилпропена-1 (55%) и полимерного вещества (7)

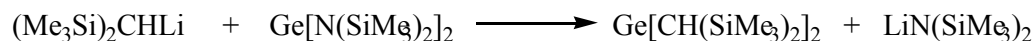


II.2.3. Реакции гермиленов с металлоорганическими соединениями.

Реакции описаны, в основном, на примере взаимодействия дийодгермилена с литий- и ртутьорганическими соединениями. Известны

отдельные примеры реакций литийорганических соединений с $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и $\text{Ge}(\text{SBu})_2$.

Например, гермилен Лапперта $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ был получен в результате следующей реакции [1]



Из литературных данных известно о ряде работ, направленных на синтез диалкил- или диарилгермиленов реакциями органических соединений лития магния и цинка с двуйодистым германием.

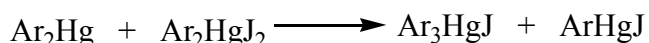
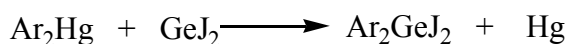
Данные [2] об образовании дифенилгермилена в реакции с фениллитием в дальнейшем не подтвердились [3].

Найдено, что при взаимодействии эквимольных количеств фениллития с диiodидом германия при низкой температуре образуется не растворимая в эфире маслянистая жидкость бордового цвета, данные элементного анализа, которой соответствуют брутто-формуле $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{J}$ этот продукт неоднороден и является, по-видимому, смесью двух веществ. Одному из которых приписана формула $\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{GeJ}$, вторым продуктом этой смеси является PhGeJ . Заметим, что приписывание полученным продуктам той или иной формулы имеет спекулятивный характер. При реакции двух молей фениллития с одним молем диiodида германия были получены тетрафенилгерман и полимер красно-коричневого цвета с молекулярной массой 1700, данные анализа которого отвечают формуле $(\text{Ph}_n\text{Ge})_x$, где $n=1,5$. Предположительно он является смесью полимеров фенил- и дифенилгермания. Наконец, реакция GeCl_2 с большим избытком фениллития привела к образованию тетрафенилгермана, трифенилгерманиллития и полимера содержащего фрагменты PhGe , Ph_2Ge , Ph_3Ge (по данным бромирования продукта при низкой температуре). [4] Подобные результаты были получены также в реакциях диiodида германия с фенилмагниибромидом, трифенилалюминием и мезитилмагниибромидом [5].

В работах [6] описана реакция диiodида германия с избытком метилмагниибромида, в результате которой образовались полимеры $\text{Me}-(\text{GeMe}_2)_x-\text{Me}$ с примесью циклоолигомеров $(\text{GeMe}_2)_x$. Не привели к образованию диалкилгермиленов и реакции двуйодистого германия с RLi ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Bu}$) и R_2Zn ($\text{R}=n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$). [7]

В более поздних работах были проведены реакции пространственно затрудненных литийорганических соединений с $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, диоксидом двухлористого германия и дибутилтиогермиленом.[]

При взаимодействии двуйодистого германия с диарилртутью в конечном итоге была получена сложная смесь продуктов реакции, в основном двуйодистый диарилгерман (40-50%), иодиды арил- и триарилгермания. Авторы предлагают следующую схему образования этих веществ:



отметим, что какие-либо данные, подтверждающие протекание двух последних реакций в литературных источниках отсутствуют. Однако в работах [] отмечено, что а-функциональнозамещенные ртутьорганические соединения легко реагируют с иодидами алкилгермания

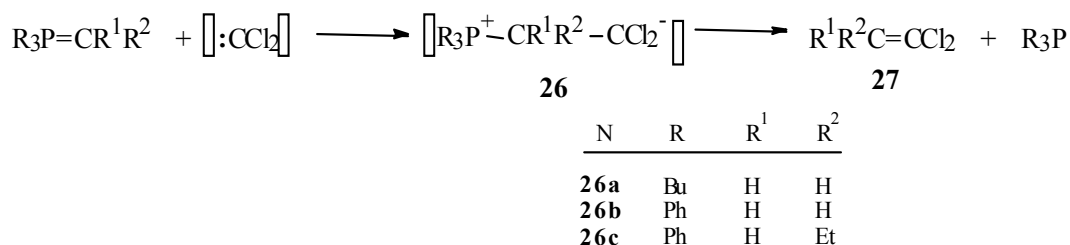
Реакции диаллил- и дибутилртути с двуйодистым германием не дали отчетливых результатов []. В результате была получена металлическая ртуть, а единственным выделенным германийорганическим соединением было вещество, данные анализа которого отвечают формуле $\text{BuJ}_2\text{Ge}-\text{GeJ}_2\text{Bu}_2$

Таким образом реакции литий-, магний-, цинк- и ртутьорганических соединений с соединениями двухвалентного германия, как правило протекают сложным образом, а возможные схемы образования конечных продуктов в этих реакциях не подтверждены экспериментально.

II.3. Реакции карбенов с илидами фосфора.

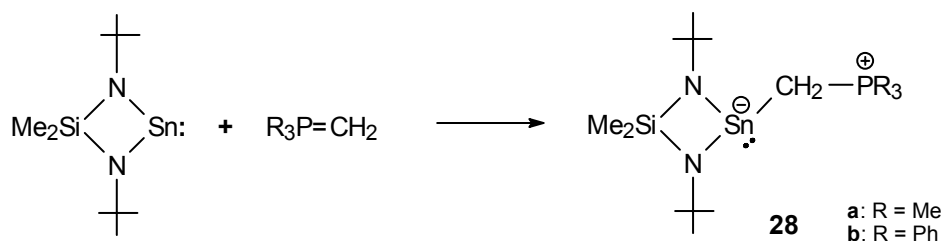
Реакции дигалогенкарбенов с илидами фосфора приводят к соответствующим олефинам и фосфинам [1]. При реакции дихлоркарбена, генерируемого *in situ*, с трибутил- и трифенилметилефосфоранами или этилидентрифенилфосфораном выход олефина возрастает с повышением нуклеофильности илида фосфора [1]. Реакция начинается с электрофильной атаки карбена на α -углеродный атом илида фосфора. Промежуточно образующийся бетаин **1** (схема 15) далее распадается с отщеплением молекулы фосфина и образованием дихлоролефина **2**

Схема 4.



Первые фосфорорганические бетаины (⁺E¹⁵-C-E¹⁴⁽⁻⁾) **3** с отрицательным зарядом на атоме элемента 14 группы были получены Вайтом и Хугом [2] реакцией циклического станнилена :Sn(NBu-*t*)₂SiMe₂ **2** с илидами фосфора (схема 16).

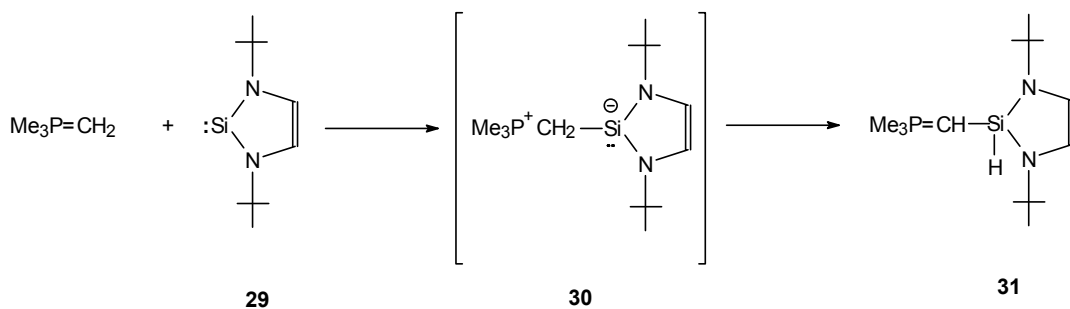
Схема 5.



Многие из известных в настоящее время стабильных силиленов, гермиленов и станниленов, к которым относятся циклический диаминосилилен [3] и дифеноксиды **2**, **3** [4] содержат электронодонорные заместители при атоме элемента и, следовательно, относятся к классу нуклеофильных аналогов карбенов. Их способность реагировать с илидами

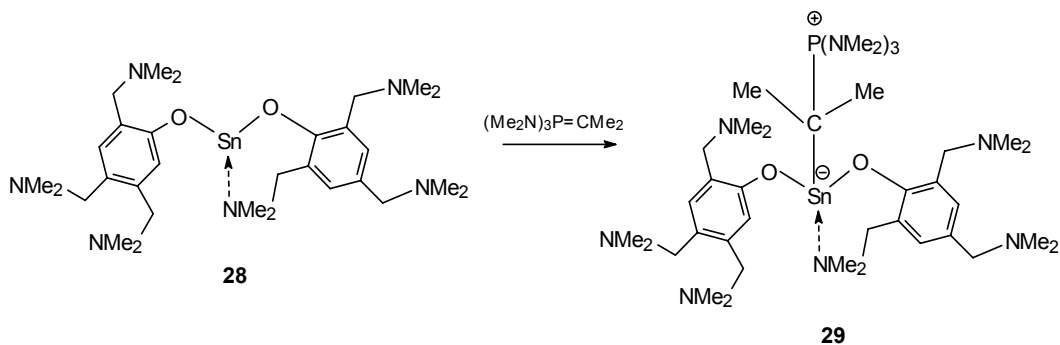
фосфора по атому элемента вследствие этого понижена. Мы установили, что взаимодействие циклический диаминосилилен \square с метилентриметилфосфораном протекает с образованием в качестве конечного продукта силилированного илида **1**. Очевидно, что на первой стадии реакции образуется бетаин **5**, который далее изомеризуется в **6** (Схема 17).

Схема 6.



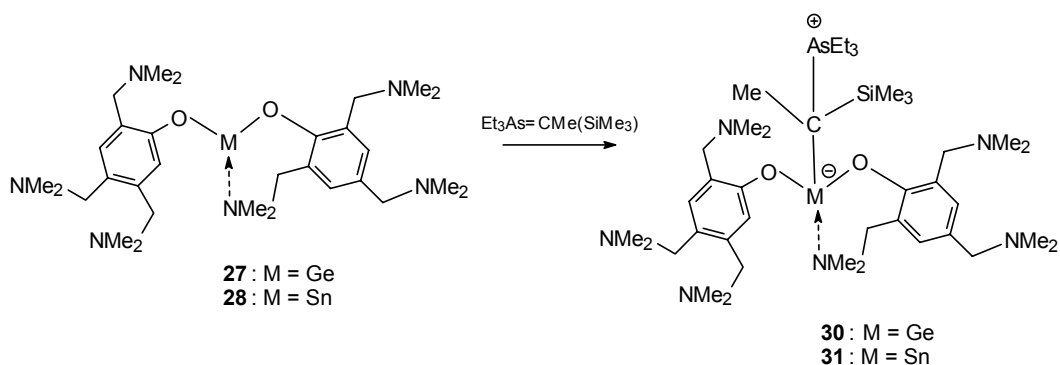
По предварительным данным, оловоорганический феноксид Барро **3** реагирует с изопропилиден-трис(диметиламино)фосфораном, давая устойчивый бетаин **4** (схема 18).

Схема 7.



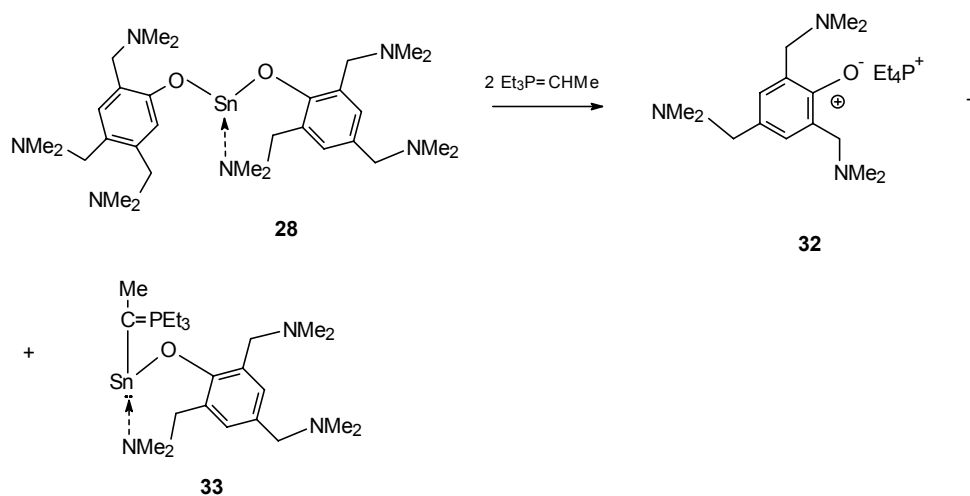
К образованию бетаинов **5** и **6** приводит и реакция феноксидов Барро **2** и **3** с дизамещенным илидом мышьяка (схема 19).

Схема 8.



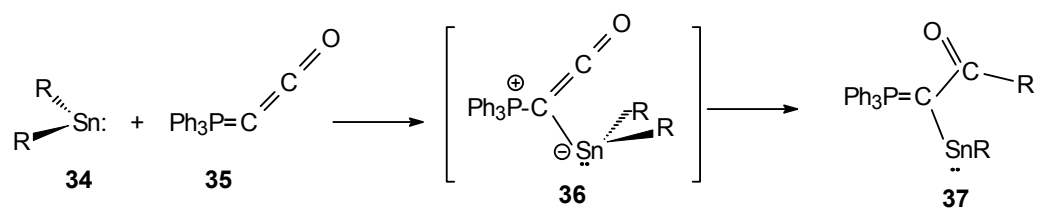
Реакция **3** с триэтилэтилиденфосфором более сложно. При этом, по данным мультядерного ЯМР, реакция идет при соотношении реагентов 1 : 2. Происходит расщепление связи Sn-O, приводящее к феноксиду фосфония **7** и станнилену **8**, в котором атом олова связан также с илидным углеродом фосфорана (схема 20) []. Такого рода реакции металлизации хорошо известны.

Схема 9.



По данным Грютсмахера с соотр. своеобразно проходит изомеризация предполагаемого промежуточного бетаина **11**, образующегося в реакции бис[2,4,6-трис-(трифторметил)фенил]станнилена **9** с илидом фосфора **10** и приводит к станнилену **12** (схема 18) [].

Схема 10.



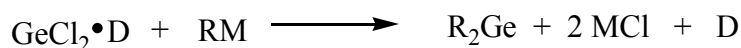
R = 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂

III. Обсуждение результатов.

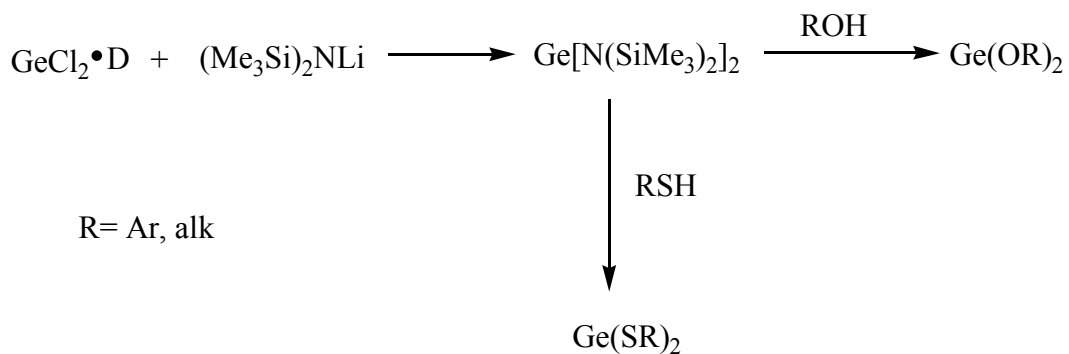
Химия двухвалентных соединений германия – гермиленов интенсивно развивается в последние годы.

Для синтеза гермиленов обычно используют те же методы, что и в синтезе соединений четырехвалентного германия: реакции обмена галогена на другие функциональные группы при действии алколюлятов, меркаптидов и других производных щелочных металлов, реакции аминопроизводных германия с фенолами и спиртами и реакция перераспределения функциональных групп.

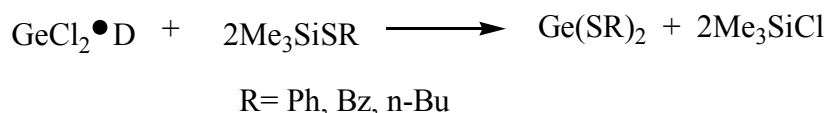
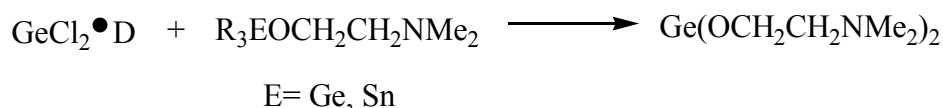
В качестве исходных соединений в синтезе различных классов гермиленов используют диоксидат двухлористого германия, впервые полученный О. М. Нефёдовым и сотрудниками [1] и $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ впервые полученный и охарактеризован Лаппертом и сотрудниками [2]. Переход от этих соединений к другим производным гермиленов осуществляется двумя путями, один из которых заключается в реакциях диоксидата двухлористого германия с литийорганическими соединениями, алколюлятами, меркаптидами и другими производными щелочных металлов



Другой метод заключается в превращении диоксидата двухлористого германия в $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и последний вводят в реакции со спиртами, фенолами, тиоспиртами и др.



Ещё одним методом синтеза различных замещенных гермиленов является реакция перераспределения функциональных групп таким путем был синтезирован ряд гермиленов со связью Ge-S и Ge-O []

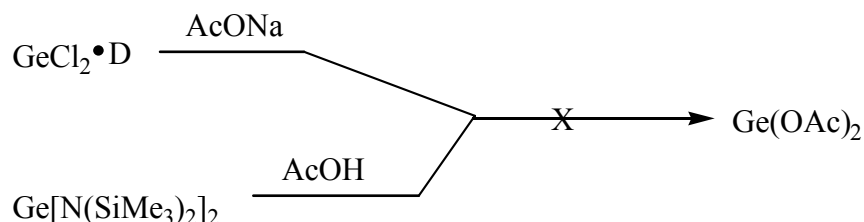


Первый метод синтеза не лишён известных недостатков в ряде случаев, к ним относятся трудность отделения солей лития (LiCl) от гермилена, в случаях когда последний плохо растворим в обычных органических растворителях, и возможность протекания побочных процессов. Интересная побочная реакция наблюдается при синтезе гермилена Барро []: образующийся в ходе реакции хлорид лития даёт комплекс с LiOR состава 1:2. Поэтому в ряде случаев более удобными методами синтеза является реакции $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ со спиртами, тиоспиртами и др.

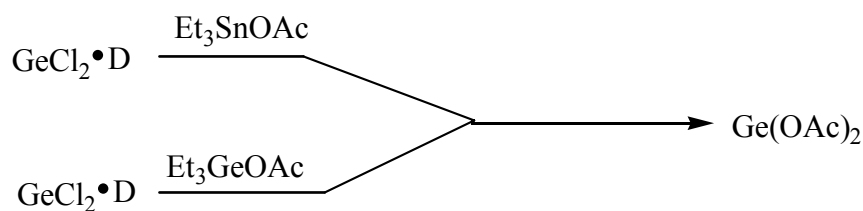
Реакция перераспределения функциональных групп, применительно к синтезу различных гермиленов, описана только на примере выше упомянутых гермиленов со связью Ge-S и Ge-O.

III.1. Синтез и некоторые свойства диацетоксигермилена.

Согласно данным, реакция диоксана двухлористого германия с ацетатом натрия и реакция гермилена $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ с уксусной кислотой не привели к образованию диацетоксигермилена



В качестве метода синтеза диацетоксигермилена нами была выбрана реакция перераспределения функциональных групп между триэтилацилоксигерманом(-станнаном) и диоксанатом двухлористого германия, поскольку, как указано выше, другие методы синтеза не приводят к образованию индивидуальных веществ.



III.1.1. Синтез диацилоксигермилена.

Получение диацетоксигермилена проводили реакцией перераспределения функциональных групп между диоксанатом двухлористого германия и триэтилацилоксигермана(-станнана)

III.1.1.1. Первый способ.



К раствору 8,71 г доксаната двухлористого германия в ТГФ, предварительно отфильтрованного от осадка, в атмосфере инертного газа

(аргон), было добавлено 13,64 г триэтилацилоксигермана. Смесь кипятили в течение двух часов, за это время произошло обесцвечивание реакционной смеси. После этого отогнали растворитель и избыток триэтилацилоксигермана. Образовавшееся твердое вещество белого цвета было промыто абсолютным гексаном и высушено в вакууме. Получили 4,56 г, вещество было охарактеризовано элементным анализом и спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

III.1.1.2. Второй способ.



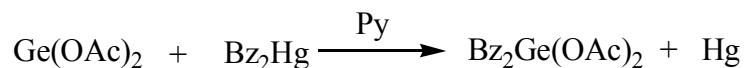
К 4,49 г, растворенного в тетрагидрафуране, диоксанату двухлористого германия, порциями при постоянном перемешивании добавили 10,26 г триэтилацилоксистаннана. Через некоторое время произошло обесцвечивание реакционной смеси, что явилось признаком завершения реакции. После этого растворитель удалили при атмосферном давлении, а все летучие компоненты удалили в вакууме масляного насоса ($70^\circ\text{C}/0,1$ мм. рт.ст.). Остаток (маслянистая жидкость с небольшим количеством кристаллов) перекристаллизовали из эфира, получили 2,22 г белого вещества, вещество было охарактеризовано элементным анализом и спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Согласно данным элементного и спектрального анализа, вещества полученные этими двумя способами по своему составу идентичны и представляют собой диацилоксигермилен.

III.1.2. Реакции диацилоксигермилена с дибензилртутью и триметилтиобутилоксисиланом.

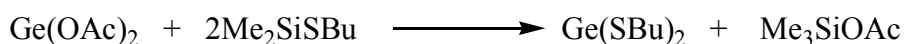
С целью дополнительной характеристики полученного, вышеизложенными двумя способами, диацилоксигермилена, были проведены его реакции с дибензилртутью и триметилтиобутилоксисиланом.

III.1.2.1. Реакция диацилосигермилена с дибензилртутью.



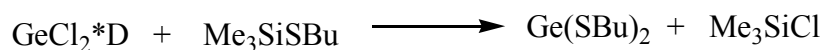
Предварительно была получена, согласно описанной методике [], дибензилртуть. Реакцию проводили в растворе пиридина при нагревании, были взяты эквимольные количества диацилосигермилена и дибензилртути. Готовилась суспензия 0,3673 г (1,93 ммоль) диацилосигермилена в пиридине, к которой прибавили в инертной атмосфере раствор 0,7373 г (1,93 ммоль) дибензилртути. Смесь кипятили в течение 4 часов, за это время осадок гермилена растворился и произошло выпадение металлической ртути. Раствор отделили от осадка декантацией, и отогнали растворитель в вакууме, осталось твердое вещество белого цвета, плохорастворимое в гексане, и хорошо растворимое в хлороформе и в пиридине. Вещество не плавится при температуре выше 350 °С. Были приготовлены образцы и измерены спектры ЯМР ¹H, из анализа которых было установлено, что.....

III.1.2.2. Реакция диацилосигермилена с триметилтиобутилоксисиланом.



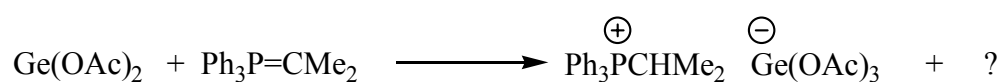
К 0,6108 г (3,205 ммоль) сухого диацилосигермилена добавили 1,038 г (6,41 ммоль) триметилтиобутилоксисилана при этом происходит бурная экзотермическая реакция, реакционная смесь окисилась в красно-желтый цвет. Спустя час после смешения реагентов, из реакционной смеси отогнали все летучие компоненты. Остаток представлял собой красно-жёлтое масло. Были подготовлены образцы и измерены спектры ЯМР ¹H, из анализа которых было установлено, что.....

Исходя из результатов, полученных в вышеизложенном эксперименте, нами был проведен встречный синтез дитиобутилоксигермилена по методике, описанной в литературе [].



Полученный подобным образом дитиобутилоксигермилен был так же охарактеризован методами ЯМР спектроскопии. Спектры дитиобутилоксигермиленов, полученных разными способами, идентичны.

III.1.3. Реакция диацетоксигермилена с трифенилизопропилиденфосфораном.



Эксперимент проводили в технике аргон-вакуум. В 10 мл ТГФ смешивали 0,3198 (1,68 ммоль) диацетоксигермилена и 0,51 (1,68 ммоль) трифенилизопропилиденфосфорана, смешение проводили в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст, после смешения прибор заполняют аргоном. После смешения происходит мгновенное выпадение белого осадка, который отделили от маточного раствора. Это вещество перекристаллизовали из ТГФ и получили 0,21 г. Были приготовлены образцы и измерены спектры ЯМР, проведен элементный и рентгеноструктурный анализ. Исходя из полученных результатов данное соединение имеет предполагаемую нами структуру.

IV. Экспериментальная часть.

IV.1. Синтез триэтилацилоксигермана.

Синтез проводили по методике [24] К 14,43 г гексаметилдигермаксана прибавили 4,38 г уксусного ангидрида. Смесь кипятили в течение получаса, после чего реакционную смесь перегнали при атмосферном давлении, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 190-192\text{ }^{\circ}\text{C}$. Было получено 13,64 г вещества (73%). ($n_d = 1,4418$ лит.дан. $T_{\text{пл}} = 191\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n_d = 1,4413$ [])

IV.2. Синтез триэтилацилоксистаннана.

Синтез проводили по методике []. Раствор 3 г ацетата свинца в 30 мл уксусной кислоты приливали небольшими порциями к раствору 4,65 г триэтилхлорстаннана, затем смесь нагревали до кипения и недолго охладить, отфильтровали. Осадок промыли сначала 10 мл горячего этилового спирта, а затем 10 мл эфира. Из фильтрата растворители удалили в вакууме, а остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Получили 3,8 г (78%) $T_{\text{пл}} = 133-134\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. дан. [] $T_{\text{пл}} = 134-135\text{ }^{\circ}\text{C}$).

IV.3. Синтез диацилоксигермилена.

IV.3.1. Первый способ.

К раствору 8,71 г доксаната двуххлористого германия, полученного согласно методике [], в ТГФ, в атмосфере инертного газа (аргон), было добавлено 13,64 г триэтилацилоксигермана. Смесь кипятили в течение нескольких часов, после чего из реакционной смеси отогнали растворитель и избыток триэтилацилоксигермана. Образовавшееся твердое вещество белого цвета было промыто абсолютным гексаном и высушено в вакууме. Получили 4,56 г (63%) диацилоксигермилена. $T_{\text{разл}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (360 МГц, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д.) 2,08 (6H, c, $J_{\text{CH}} = 128,1$ Гц); ^{13}C ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д.): 23,2 (-O-C(O)CH₃), 177,2 (-O-C(O)CH₃). Найдено (%): C 18,41 H 2,25 Ge 55,14 Вычислено (%): C 18,25 H 2,30 Ge 55,16

IV.3.2. Второй способ.

К 4,49 г, растворенного в тетрагидрафуране, диоксанату двухлористого германия, порциями при постоянном перемешивании добавили 10,26 г триэтилацилоксистаннана. После этого растворитель удалили при атмосферном давлении, а все летучие компоненты удалили в вакууме масляного насоса (70°C/0,1 мм. рт.ст.). Остаток (маслянистая жидкость с небольшим количеством кристаллов) перекристаллизовали из эфира, получили 2,22 г белого кристаллического вещества (диацилоксигермилен). $T_{\text{разл}}=110^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (360 МГц, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д.) 2,08 (6H, с, $J_{\text{CH}}=128,1$ Гц); ^{13}C ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д.): 23,2 (-O-C(O)CH₃), 177,2 (-O-C(O)CH₃). Найдено (%): С 18,43 Н 2,20 Ge 55,17 Вычислено (%): С 18,25 Н 2,30 Ge 55,16

IV.4. Синтез триметилтибутилоксисилана.

Реакцию проводили согласно описанной методике [1]. К 82 г дитиобутилоксисвинца приливали порциями 65 мл, свежеперегнанного над гидридом кальция, триметилхлорсилан, при этом осадок дитиобутилоксисвинца желтого цвета превращался в осадок двухлористого свинца белого цвета. Осадок отделили фильтрованием на воронке Бюхнера и промыли небольшим количеством триметилхлорсилана. Избыток триметилхлорсилана отогнали в вакууме. Получили 61,3 г (89%) триметилтибутилоксисилана. ($T_{\text{кип}}=170-171^{\circ}\text{C}$ $n_{\text{в}}=1,4550$, лит. дан. $T_{\text{кип}}=171-173^{\circ}\text{C}$ $n_{\text{в}}=1,4540$ [1])

IV.5. Синтез дитиобутилоксигермилена.

Реакцию проводили согласно описанной методике [1]. К 3,775 г диоксаната двухлористого германия прибавили 9 мл триметилтибутилоксисилана в 2 мл тетрагидрафурана. При небольшом нагревании большая часть осадка диоксаната двухлористого германия растворилась. Реакционная смесь была оставлена, на ночь после чего все

летучие примеси были удалены в вакууме, а остаток, который представлял из себя жёлтое маслянистое вещество, был высушен в вакууме ($70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H Найдено (%) С 29,48 Н 5,72 Ge 44,87
Вычислено(%): С 29,70 Н 5,61 Ge 44,88

IV.6. Синтез дибензилртути.

Реакцию проводили согласно описанной методике []. К реактиву Гриньяра полученного из 2,24 г магния и 11,65 г бнезилхлорида постепенно прибавляли, при интенсивном перемешивании добавили 10 г сулемы, затем смесь нагревали в течение 10 часов. После этого реакцию смесь разложили водой, эфирный слой отделили от воды и сырой хлористой бензилртути. Затем эфир отогнали, остаток перекристаллизовали из бензола, получили 2,5 г (54% от метод.) дибензилртути.

IV.7. Реакция диацетоксигермилена с дибензилртутью.

Предварительно была получена, согласно описанной методике [], дибензилртуть. Реакцию проводили в растворе пиридина при нагревании, были взяты эквимольные количества диацетоксигермилена и дибензилртути. Готовилась суспензия 0,3673 г (1,93 ммоль) диацетоксигермилена в пиридине, к которой прибавили в инертной атмосфере раствор 0,7373 г (1,93 ммоль) дибензилртути. Смесь кипятили в течение 4 часов. Раствор отделили от осадка декантацией, и отогнали растворитель в вакууме, осталось твердое вещество белого цвета. Выход 1,1 г

IV.9. Реакция диацетоксигермилена с трифенилизопропилиденфосфораном

Эксперимент проводили в технике аргон-вакуум. В 10 мл ТГФ смешивали 0,3198 (1,68 ммоль) диацетоксигермилена и 0,51 (1,68 ммоль) трифенилизопропилиденфосфорана, смешение проводили в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст, после смешения прибор заполняют аргоном. Образовавшийся осадок отфильтровывают от маточного раствора масса осадка 0,5143 г (63%

от массы исходных реагентов) Это вещество перекристаллизовали из ТГФ и получили 0,21 г. (26% от массы исходных реагентов). Данные РСА (приложение 1). Спектры ЯМР ^{13}C ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д.): 16,4 (P-CH(CH₃)₂), 21,7 (P-CH), 23,9 (-O-C(O)-CH₃), 176,3 (-O-C(O)-CH₃). Найдено (%): C 43,80 H 4,19 Ge 9,81 Вычислено (%): C 43,84 H 4,23 Ge 9,82.

IV.10. Реакция диацилосигермилена с триметилтибутилоксисиланом

К 0,6108 г (3,205 ммоль) сухого диацилосигермилена добавили 1,038 г (6,41 ммоль) триметилтибутилоксисилана при этом происходит бурная экзотермическая реакция, реакционная смесь окислась в красно-желтый цвет. Спустя час после смешения реагентов, из реакционной смеси отогнали все летучие компоненты. Остаток представлял собой красно-жёлтое масло 0,8158 г Спектр ЯМР ^1H

V. Выводы.

VI. Список литературы.

1. G. Ossig, A. Meller, C. Bronneke, O. Muller, M Schafer, *Organometallics* 16, 1997, 2116.
2. J. E. Bender IV, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* 16, 1997, 2743.
3. B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 2088.
4. J. Barran, G. Rina, El Amraoui, *Inorg. Chim. Acta*, 241, 1996, 9.
5. J. Barran, G. Rina, El Amraoui, *Organometallics* 17, 1998, 607
6. M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2004
7. D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1974, 895
8. M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L Atwood, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1980, 621
9. M. F. Lappert, R.S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, 100, 1990, 267
10. M. F. Lappert, *Silicon, Germanium, Tin, and Lead Comp.*, 9, 1986, 129
11. W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91, 1991, 311
12. P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26, 1986, 217
13. P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86, 1986, 983
14. P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.*, 61, 1989, 1731
15. P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.*, 62, 1990, 1035
16. J. Borrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 1998, 593-622
17. P. V. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1492
18. В. Н. Хрусталеv, И. В. Борисова, Н. Н. Землянский, Н. Г. Кузнецова, Ю. А. Устынюк, *Известия РАН, сер. хим.*, 2001 (в печати)
19. С. П. Колесников, И. С. Фогожин, О. Н. Нефедов, *Изв. АН. СССР, сер. хим.*, 1974, 2379
20. T. Fjeldberg, A. Naaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1551
21. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. Е., «Методы элементарной органической химии. Германий. Олово. Свинец.» Под общ. ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова., М., «Наука», 1968

22. Макарова Л. Д., Несмеянов А. Н., «Методы элементарорганической химии. Ртуть», М., «Наука», 1965
23. Журнал Общей Химии, XXXII (XCIV), АН СССР, 1962, с.291
24. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., 79, 326, 1957
25. Макарова Л. Д., Несмеянов А. Н., «Методы элементарорганической химии. Ртуть», М., «Наука», 1965, с187
26. М. Лебр, П. Мазероль, Ж. Сатже, «Органические соединения германия», М., «Мир», 1974
27. Riviere P., Satge J., Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 1, 13, 1971