

СИНТЕЗ 1,3-БИС(СИЛИЛ/ГЕРМИЛ)ПРОПАНОВ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕМ АЛЛИЛГЕРМАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КАРСТЕДТА

© 2024 г. В. Г. Лахтин^{1,*}, Д. А. Ефименко¹, А. К. Шестакова¹, И. Б. Сокольская¹,
Н. И. Кирилина¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва, 105118 Россия
*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Поступило в редакцию 24 сентября 2024 г.
После доработки 13 ноября 2024 г.
Принято к печати 15 ноября 2024 г.

Изучены реакции гидросилилирования аллилгерманов R_3GeAl ($R = Cl, Me$) в присутствии катализатора Карstedта с рядом фенил- и тиенилсодержащих гидридсиланов. Установлено, что эффективность изучаемых реакций определяется совокупностью нескольких факторов: природой заместителей у атомов германия в исходных олефинах, степенью гидридности атомов водорода в исходных гидридсиланах, электронными и стерическими свойствами заместителей у атомов кремния гидридсиланов и их склонностью к перераспределению заместителей у атомов кремния и германия. Проведена идентификация синтезированных соединений с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C .

Ключевые слова: аллилтриметилгерман, аллилтрихлоргерман, аллилорганогерман, гидридсилан, гидросилилирование, катализатор Карstedта

DOI: 10.31857/S0044460X24080029, **EDN:** SCOFFG

ВВЕДЕНИЕ

Недавно нами были изучены реакции гидросилилирования и гидрогермилирования аллилсиланов и -германов [1–3] и синтезировали ряд 1,3-бис(силил/гермил)пропанов $R_3M(CH_2)_3MR_3$ ($M = Si, Ge$; $R = Cl, OEt, Me$) с целью последующего изучения их биологической активности. В настоящей работе получены новые изоструктурные соединения, содержащие в молекулах ароматические заместители (Ph, Th) и изучены закономерности протекания проводимых реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

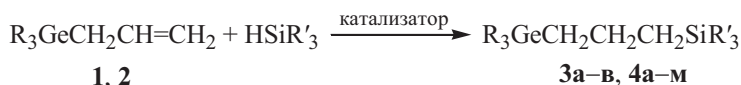
Изучены реакции аллилгерманов R_3GeAl ($R = Cl, Me$) с гидридсиланами $HSiR'_3$ ($R'_3 = Me_2Ph, Me_2Th, MePh_2, MePhCl, MeThCl, MeTh_2, Ph_2Cl, Ph_3, PhCl_2, Th_2Cl, PhTh_2, Th_3$). Реакции проводили в запаянных ампулах при эквимольных соотношениях исходных

реагентов в присутствии катализатора Карstedта при температуре 90–100°C (схема 1). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Гидридсиланы с тремя органическими заместителями у атома кремния (табл. 1, оп. № 1–3, 6–8, 11, 12) не вступили в реакцию с аллилтрихлоргерманом **1**. Однако с заменой одного и тем более двух органических заместителей на атомы хлора реакционная способность гидридов в данной реакции возрастает: метилфенилхлор- и фенилдихлорсиланы в реакции с олефином **1** образуют аддукты с выходами ~9 и 33% соответственно (табл. 1, оп. № 4, 9).

При замене в исходном олефине группы Cl_3Ge на электронодонорную Me_3Ge большинство исходных гидридсиланов проявляют значительно большую реакционную способность в изучаемых реакциях. Гидриды $HSiMe_2Ph$ и $HSiMe_2Th$ при взаимодействии с аллилтриметилгерманом **2** образуют аддукты с выходами 72 и 81% соответственно (табл. 1, оп. № 13, 14).

Схема 1.



R = Cl (**1**), Me (**2**); R = Cl, R' = MePhCl (**3а**), PhCl₂ (**3б**), Th₂Cl (**3в**); R = Me, R' = Me₂Ph;
 R = Me, R' = Me₂Th (**4б**), MePh₂ (**4в**), MePhCl (**4г**), MeThCl (**4д**), MeTh₂ (**4е**), Ph₂Cl (**4ж**),
 Ph₃ (**4з**), PhCl₂ (**4и**), Th₂Cl (**4к**), PhTh₂ (**4л**), Th₃ (**4м**).

Таблица 1. Условия реакции гидросилилирования аллилгерманов R₃GeAlI (R = Cl, Me).

№ опыта	Исходные реагенты	Продукт реакции ^а	Время, ч	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n _D ²⁰	Выход, %
1	1 + HSiMe ₂ Ph	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Ph	12	—	—	—
2	1 + HSiMe ₂ Th	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Th	12	—	—	—
3	1 + HSiMePh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePh ₂	12	—	—	—
4	1 + HSiMePhCl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePhCl (3а)	12	—	—	~9 ^б
5	1 + HSiMeThCl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeThCl	12	—	—	Следы
6	1 + HSiMeTh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeTh ₂	12	—	—	—
7	1 + HSiPh ₂ Cl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₂ Cl	12	—	—	—
8	1 + HSiPh ₃	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₃	12	—	—	—
9	1 + HSiPhCl ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhCl ₂ (3б)	6	130 (2)	1.5465	33
10	1 + HSiTh ₂ Cl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₂ Cl (3в)	12	—	—	~15 ^в
11	1 + HSiPhTh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhTh ₂	12	—	—	—
12	1 + HSiTh ₃	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₃	12	—	—	—
13	2 + HSiMe ₂ Ph	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Ph (4а)	6	98–100 (4)	1.4972	72
14	2 + HSiMe ₂ Th	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Th (4б)	6	67–69 (3)	1.5025	81
15	2 + HSiMePh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePh ₂ (4в)	18	160 (2–3)	1.5458	43
16	2 + HSiMePhCl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePhCl (4г)	12	70–72 (1–2)	1.5082	49
17	2 + HSiMeThCl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeThCl (4д)	6	110–115 (1–2)	1.5063	55
18	2 + HSiMeTh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeTh ₂ (4е)	6	152 (1–2)	1.5451	46
19	2 + HSiPh ₂ Cl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₂ Cl (4ж)	18	153–156 (1)	1.5469	38
20	2 + HSiPh ₃	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₃ (4з)	12	—	—	—
21	2 + HSiPhCl ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhCl ₂ (4и)	18	100 (3)	1.5124	41
22	2 + HSiTh ₂ Cl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₂ Cl (4к)	6	167 (1–2)	1.5608	52
23	2 + HSiPhTh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhTh ₂ (4л)	18	—	—	—
24	2 + HSiTh ₃	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₃ (4м)	12	176–179 (1–2)	1.5928	~18

^а В серии реакций с аллилтрихлоргерманом **1** лишь в трех реакциях были зафиксированы аддукты (**3а**, **3б**, **3в**), поэтому остальные показанные в данной таблице, но не полученные аддукты, не зашифрованы.

^б Из-за низкого выхода и наличия близкокипящих побочных продуктов целевой аддукт удалось выделить только в виде фракции и идентифицировать с помощью методов ГЖХ и спектроскопии ЯМР.

^в По данным ЯМР ¹H, в данной реакции преобладает диспропорционирование. Доля реакций гидросилилирования незначительна (~15%), и образуется смесь аддуктов, поэтому индивидуальные вещества выделить не удалось.

Арилгидридсиланы, содержащие атомы хлора (HSiMePhCl , HSiMeThCl , HSiPh_2Cl , HSiPhCl_2 , HSiTh_2Cl), показали меньшую эффективность, но тоже достаточно легко присоединяются к аллилгерману **2**, образуя аддукты с удовлетворительными выходами (табл. 1, оп. № 16, 17, 19, 21, 22).

Накопление в молекулах исходных гидридов ароматических заместителей у атома кремния также снижает эффективность изучаемых реакций (табл. 1, оп. № 15, 18, 19, 20, 22–24), в том числе и из-за побочных реакций перераспределения заместителей у атома Si. Известно, что в присутствии некоторых платиновых катализаторов арилалкилхлоркремнийгидриды претерпевают все возможные варианты обмена радикалов: арилгидридный, галоидгидридный, арилгалогенидный, алкилгалогенидный [4–7]. Следует отметить, что тиенилсодержащие гидридсиланы не только более реакционноспособны, чем изоструктурные соединения с фенильными заместителями в реакции гидросилилирования (табл. 1, оп. № 13, 14; 15, 18; 16, 17; 19, 22; 20, 24), но, как это отмечалось и ранее [4], значительно легче вступают и в реакции перераспределения заместителей (табл. 1, оп. № 20, 24). Гидридсиланы с тремя арильными заместителями и вовсе не присоединяются к олефинам **1** и **2** (табл. 1, оп. № 8, 11, 12, 20, 23). Исключение составляет тритиенилсилан: в реакции с $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ наряду с продуктами диспропорционирования удалось зафиксировать аддукт **4м** в незначительных количествах (табл. 1, оп. № 24). Во всех изучаемых реакциях гидросилилирования образуются исключительно γ -аддукты.

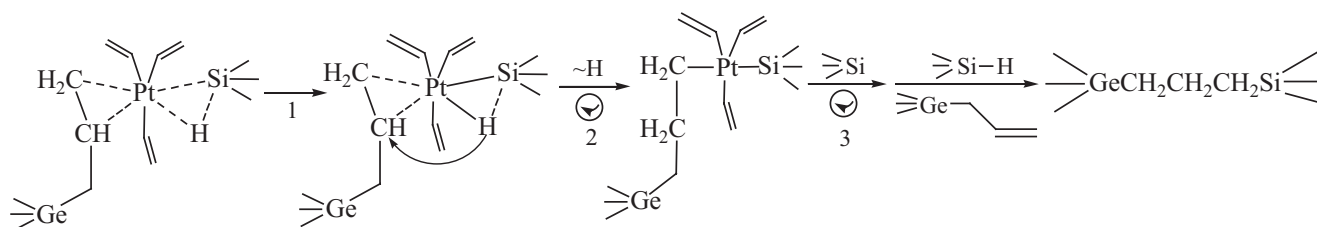
Для всех изученных нами ранее каталитических реакций гидрогермилирования и гидросилилирования аллилгерманов и -силанов [1–3] предложена схема, удовлетворительно объясняющая все полученные результаты и закономерности (схема 2).

На первой стадии происходит образование π -комплекса и активация гидросилана. Многочисленные опыты [1–3] подтвердили образование только γ -аддуктов, это позволяет предположить, что независимо от природы заместителей у атома германия (Cl, Me) имеет место преимущественная координация атома металла с γ -углеродным атомом олефина, на котором, по-видимому, сосредоточена максимальная электронная плотность. На следующем этапе на каталитическом центре происходит взаимодействие активированного гидросилана с координированным олефином, при этом атом водорода присоединяется к β -атому углерода (2→3). Этот процесс будет проходить тем легче, чем больше дефицит электронной плотности на β -атоме углерода и степень гидридности атома водорода гидросилана.

Гидридный характер атома водорода в гидросиланах качественно согласуется с изменением значений его химического сдвига в спектрах ЯМР ^1H . Для изученных в этой работе гидросиланов он увеличивается в ряду (δ , м. д.): Me_2PhSiH (4.75) < Me_2ThSiH (4.81) < MePh_2SiH (5.37) < MePhClSiH (5.46) < MeThClSiH (5.53) < MeTh_2SiH (5.55) < Ph_2ClSiH (5.90) < Ph_3SiH (6.03) < PhCl_2SiH (6.08) < Th_2ClSiH (6.10) < PhTh_2SiH (6.11) < Th_3SiH (6.20). В этой последовательности степень гидридности атома водорода убывает.

Для удобства анализа полученных результатов в такой же последовательности гидридсиланы расположены в табл. 1 (оп. № 1–12 и 13–24). Наличие в исходном олефине **1** электроотрицательной группы Cl_3Ge , по-видимому, за счет ее отрицательного $-I$ -эффекта, способствует смещению электронной плотности связи $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ на β -атом углерода. Поэтому атомы водорода в гидридсиланах Me_2PhSiH , Me_2ThSiH , MePh_2SiH , имеющие гидридный характер, не способны присоединиться к β -атому углерода,

Схема 2.



и реакции с указанными гидридами не протекают (табл. 1, оп. № 1–3). Замена органических заместителей на хлор снижает степень гидридности атома водорода, тем самым повышая возможность его присоединения к β -углеродному атому олефина. Поэтому в реакции с MePhClSiH аллилтрихлоргерман уже с небольшим выходом (9%) образуется продукт присоединения (табл. 1, оп. № 4), а при наличии у атома кремния второго атома хлора (PhCl_2SiH) выход аддукта увеличивается до 33% (табл. 1, оп. № 9).

Ранее при изучении присоединения ряда гидридсиланов $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiH}$ ($n = 0-2$) к Cl_3GeAll наблюдались следующие изменения значений химического сдвига атомов водорода (δ , м. д.) в указанном ряду: Me_2ClSiH (4.8) < MeCl_2SiH (5.5) < Cl_3SiH (6.0) [1]. При этом инверсия полярности связи Si–H наступала при переходе от Me_2ClSiH к MeCl_2SiH : в отличие от диметилхлорсилана метилдихлор- и трихлорсиланы легко присоединялись к аллилтрихлоргерману. Однако в данном случае HSiPh_3 и HSiPhTh_2 не вступали в реакцию с Cl_3GeAll , несмотря на достаточно высокие значения δ 6.03 и 6.11 м. д. соответственно, соизмеримые с PhCl_2SiH (δ 6.08 м. д.).

При замене в исходном олефине группы Cl_3Ge на электронодонорную Me_3Ge группу, по-видимому, не происходит смещения электронной плотности связи $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ к β -атому, и все исследуемые гидридсиланы (кроме HSiPh_3 и HSiPhTh_2) способны присоединяться к аллилгерману **2** (табл. 1, оп. № 13–19, 21, 22, 24). Первые два члена этого ряда, характеризующиеся наименьшими значениями химических сдвигов атомов водорода, Me_2PhSiH (δ 4.75 м. д.) и Me_2ThSiH (δ 4.81 м. д.), как указывалось выше, очень легко присоединяются к Me_3GeAll . Далее с увеличением значений δ реагирующих гидридсиланов (табл. 1, оп. № 15–19, 21, 22, 24), как и ожидалось, наблюдается снижение их реакционной способности. Но следует обратить внимание на сам факт, что гидридсиланы с такими большими значениями δ атомов водорода способны вступать в реакцию с олефином **2**. Эти и вышеупомянутые факты указывают на то, что значения химических сдвигов атомов водорода хотя и отражают общую тенденцию, но не являются единственным показателем реакционной способности гидридсиланов в изучаемых реакциях. По-видимому, в данном случае увеличение значений δ означают не полную инверсию связи Si–H, как это наблюдалось для метилхлорсиланов в работе [1], а

снижение в большей или меньшей степени гидридного характера атомов водорода.

Следует отметить более низкие выходы аддуктов **4г** и **4и** в реакциях с метилфенилхлор- и фенилдихлорсиланами (табл. 1, оп. № 16, 21), что обусловлено, по-видимому, наличием атомов хлора и, как следствие, уменьшением степени гидридности атомов водорода. Как было отмечено выше, гидриды с тремя ароматическими заместителями у атома кремния (Ph_3SiH , PhTh_2SiH) не присоединялись к Cl_3GeAll . Эти триарилзамещенные гидридсиланы не вступали в реакцию и с более реакционноспособным олефином **2**. Причиной этого могут быть как электронные, так и стерические факторы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучены реакции аллилтрихлор- и аллилтриметилгерманов с рядом фенил- и тиенилсодержащих гидридсиланов. Установлено, что замена атомов хлора на метильные группы в молекуле аллилгермана значительно увеличивает его реакционную способность в изучаемых реакциях. Наличие хлора у атомов кремния в молекулах арилгидридсиланов повышает их реакционную способность при взаимодействии с AllGeCl_3 , а в реакциях с AllGeMe_3 , наоборот, снижает. Накопление в молекулах гидридов арильных заместителей снижает эффективность реакций гидросилилирования аллилгерманов независимо от природы заместителей у атома германия. Установлено также, что изменения значений химических сдвигов атомов водорода в гидридсиланах, хотя и отражают общую тенденцию к снижению или увеличению их реакционной способности, но не являются единственным определяющим фактором эффективности изучаемых реакций. Эффективность этих реакций зависит от нескольких факторов: природы заместителей у атомов германия в исходных олефинах, степени гидридности атомов водорода в исходных гидридсиланах, электронных и стерических свойств заместителей у атомов кремния гидридсиланов и их склонности к перераспределению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Cl_3SiH (HORSTechnologies, 98%), Me_2ClSiH (Acros, 98%), MeCl_2SiH (Acros, 98%), катализатор Карstedта [2%-ный раствор, платина(0)-1,2-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисил-

оксанный комплекс, АВСР], тетрагидрофуран (Экотек), магний, (ООО «Кемикал Лайн»), хлорбензол (ООО «ТД Химмед», 98%), 2-хлортиофен (ООО «ТД Химмед», 99%), хлористый аллил (ООО «Кемикал Лайн», 98%), четыреххлористый германий (ООО «Германий»), спирт этиловый абсолютный (АО «Биохим»). Эти вещества не подвергали дополнительной очистке.

Метод ГЖХ использовали для количественного определения исходных соединений и продуктов реакции. Анализ проводили на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в изотермических условиях при 110°C на капиллярной колонке НР-1 (30×0.32×0.25), температура испарителя и детектора по теплопроводности – 230°C. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AM-360 при частоте 360 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Арилгидридсиланы получали по методикам [8–23] в результате полной или частичной замены атомов хлора в исходных метилхлоргидридсиланах на арильные заместители. При полной замене (гидриды – HSiMe_2Ph , HSiMe_2Th , HSiMePh_2 , HSiMeTh_2 , HSiPh_3 , HSiPhTh_2 , HSiTh_3) исходные метилхлоргидридсиланы прибавляли к предварительно приготовленному в тетрагидрофуране реактиву Гриньяра (фенил- или тиенилмагнийхлориду). Синтез проводили при температуре 50–60°C, затем реакционную смесь обрабатывали разбавленной соляной кислотой для разложения магниевых солей, органический слой отделялся, высушивался хлористым кальцием и после отгонки растворителя подвергался вакуумной разгонке.

При частичной замене атомов хлора (синтез гидридов – HSiMePhCl , HSiMeThCl , HSiPh_2Cl , HSiTh_2Cl , HSiPhCl_2) к исходным метилхлоргидридам прибавляли предварительно приготовленный в эфире фенил- или тиенилмагнийбромид. Синтез проводили при температуре 0–5°C, затем из реакционной смеси (без разложения соляной кислотой) выделяли целевые продукты.

Гидросилилирование аллилгерманов. В стеклянную ампулу загружали эквимольные количества исходных реагентов (по 0.02–0.025 моль) и 1 каплю катализатора (~0.015 мл) 0.1 М. раствора катализатора. Запаянную ампулу выдерживали в течение 6–18 ч при 90–100°C. Реакционную смесь анализировали

методом ГЖХ и разгоняли в вакууме. Выделенные продукты идентифицировали методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

1-Трихлоргермил-3-метилфенилхлорсилпропан (3а). Выход ~9%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.79 с (3H, MeSi), 1.28–1.34 м (2H, CH_2Si), 1.98–2.07 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.15–2.21 м (2H, CH_2GeCl_3), 7.45–7.80 м (5H, C_6H_5).

1-Трихлоргермил-3-фенилдихлорсилпропан (3б). Выход 33%, т. кип. 130°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5465. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.53–1.58 м (2H, CH_2Si), 2.05–2.14 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.16–2.22 м (2H, CH_2GeCl_3), 7.52–7.62 м (5H, C_6H_5).

1-(Триметилгермил)-3-(диметилфенилсилпропан (4а). Выход 72%, т. кип. 98–100°C (4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4972. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.21 с (9H, Me_3Ge), 0.38 с (6H, SiMe_2), 0.86–0.96 м (2H, CH_2Si), 0.86–0.96 м (2H, CH_2Ge), 1.54–1.60 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.43–7.58 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.91 (Me_3Ge), –2.19 (SiMe_2), 19.82 (CH_2Si), 19.59 (CH_2Ge), 21.32 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 127.62 (C^m , Ph), 128.63 (C^p , Ph), 133.46 (C^o , Ph), 139.63 (C^i , Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(диметилтиенилсилпропан (4б). Выход 81%, т. кип. 67–69°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5025. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9H, Me_3Ge), 0.39 с (6H, SiMe_2), 0.84–0.89 м (2H, CH_2Ge), 0.89–0.94 м (2H, CH_2Si), 1.52–1.62 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.22–7.26 м (1H, CHCHCH), 7.30–7.34 м (1H, CHCSi), 7.60–7.65 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.16 (Me_3Ge), –1.68 (SiMe_2), 19.65 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.75 (CH_2Si), 21.23 (CH_2Ge), 127.95 (CHCHCH), 130.27 (CHS), 134.04 (CHCSi), 139.09 (C^i).

1-(Триметилгермил)-3-(метилдифенилсилпропан (4в). Выход 43%, т. кип. 160°C (2–3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5458. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.25 с (9H, Me_3Ge), 0.71 с (6H, SiMe_2), 1.28–1.32 м (2H, CH_2Si), 0.92–0.99 м (2H, CH_2Ge), 1.60–1.69 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.48–7.67 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.08 (Me_3Ge), –4.24 (SiMe_2), 18.34 (CH_2Si), 21.45 (CH_2Ge), 19.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 127.84 (C^o , Ph), 134.52 (C^m , Ph), 129.10 (C^p , Ph), 137.60 (C^i , Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(метилфенилхлорсилпропан (4г). Выход 49%, т. кип. 70–72°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5082. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9H, Me_3Ge), 0.73 с (6H, SiMe_2), 0.86–0.89 м (2H, CH_2Ge),

1.17–1.20 м (2H, CH₂Si), 1.60–1.70 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.40–7.75 м (5H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.21 (Me₃Ge), 0.50 (SiMe₂), 18.88 (CH₂CH₂CH₂), 20.76 (CH₂Ge), 22.02 (CH₂Si), 133.27 (C^o, Ph), 128.0 (C^m, Ph), 130.16 (C^p, Ph), 135.65 (Cⁱ, Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(метилтиенилхлорсил)-пропан (4д). Выход 55%, т. кип. 110–115°C (2–3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5063. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.20 с (9H, Me₃Ge), 0.78 с (3H, SiMe), 0.88–0.94 м (2H, CH₂Ge), 1.22–1.28 м (2H, CH₂Si), 1.65–1.74 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.26–7.29 м (1H, CHCHCH), 7.48–7.50 м (1H, CHCSi), 7.71–7.73 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.23 (Me₃Ge), 1.69 (MeSi), 18.88 (CH₂CH₂CH₂), 22.94 (CH₂Si), 20.63 (CH₂Ge), 128.28 (CHCHCH), 132.14 (CHS), 135.86 (CHCSi), 134.96 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(метилдитиенилхлорсил)-пропан (4е). Выход 46%, т. кип. 152°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5451. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.25 с (9H, Me₃Ge), 0.79 с (3H, SiMe), 0.85–1.00 м (2H, CH₂Ge), 1.28–1.35 м (2H, CH₂Si), 1.68–1.73 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.30–7.32 м (1H, CHCHCH), 7.46–7.47 м (1H, CHCSi), 7.72–7.73 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.15 (Me₃Ge), –1.82 (MeSi), 19.52 (CH₂CH₂CH₂), 20.49 (CH₂Si), 21.13 (CH₂Ge), 128.23 (CHCHCH), 132.22 (CHS), 137.27 (CHCSi), 136.37 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(дифенилхлорсил)-пропан (4ж). Выход 38%, т. кип. 153–156°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5469. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.21 с (9H, Me₃Ge), 0.93–0.98 м (2H, CH₂Ge), 1.75–1.77 м (2H, CH₂Si), 1.52–1.56 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.41–7.95 м (5H, C₆H₅Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.12 (Me₃Ge), 20.49 (CH₂Si), 20.87 (CH₂Ge), 18.94 (CH₂CH₂CH₂), 134.38 (C^o, Ph), 128.14 (C^m, Ph), 130.50 (C^p, Ph), 133.99 (Cⁱ, Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(фенилдихлорсил)-пропан (4и). Выход 41%, т. кип. 100°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5124. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.19 с (9H, Me₃Ge), 0.81–0.95 м (2H, CH₂Ge), 1.41–1.50 м (2H, CH₂Si), 1.63–1.77 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.49–7.79 м (5H, C₆H₅Si).

1-(Триметилгермил)-3-(дитиенилхлорсил)-пропан (4к). Выход 52%, т. кип. 167°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5608. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.26 с (9H, Me₃Ge), 0.93–1.02 м (2H, CH₂Ge), 1.55–1.60 м (2H, CH₂Si), 1.85–1.90 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.32–7.34 м (1H, CHCHCH), 7.62–7.64 м (1H, CHCSi), 7.76–7.80 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.19 (Me₃Ge),

18.85 (CH₂CH₂CH₂), 22.86 (CH₂Si), 20.56 (CH₂Ge), 128.37 (CHCHCH), 133.03 (CHS), 137.40 (CHCSi), 132.99 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(третиенилсил)-пропан (4м). Выход ~18%, т. кип. 176–179 (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5928. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.24 с (9H, Me₃Ge), 0.97–1.02 м (2H, CH₂Ge), 1.56–1.63 м (2H, CH₂Si), 1.82–1.91 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.32–7.34 м (1H, CHCHCH), 7.54–7.56 м (1H, CHCS), 7.77–7.79 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.14 (Me₃Ge), 19.58 (CH₂CH₂CH₂), 20.52 (CH₂Si), 21.14 (CH₂Ge), 128.23 (CHCHCH), 132.22 (CHS), 137.27 (CHCS), 134.11 (Cⁱ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Сокольская И.Б., Семьяшкина И.А., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 102. doi 10.31857/S0044460X21010108; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Shulyatieva T.I., Sokolskaya I.B., Semyashkina I.A., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 1. P. 77. doi 10.1134/S1070363221010084
2. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Шестакова А.К., Шулятьева Т.И., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 746. doi 10.31857/S0044460X22050109; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Sokol'skaya I.B., Shestakova A.K., Shulyatieva T.I., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 5. P. 811. doi 10.1134/S1070363222050103
3. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Шестакова А.К., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Кирилина Н.И., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 4. С. 548. doi 10.31857/S0044460X23040078; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Shestakova A.K., Filippov A.M., Sokol'skaya I.B., Kirilina N.I., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 4. P. 815. doi 10.1134/S1070363223040072
4. Кобраков К.И., Чернышева Т.И., Карташева Л.И., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 343.
5. Gilman H.G., Miles D.H. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 326. doi 10.1021/jo01096a626
6. Pitt C.G., Skillern K.R. // J. Organometal. Chem. 1967. Vol. 7. P. 525. doi 10.1016/S0022-328X(00)85377-2

7. Beck K.R., Benkeser R.A. // J. Organometal. Chem. 1970. Vol. 21. P. 35. doi 10.1016/S0022-328X(00)83607-4
8. Lewis R.N. // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. P. 717. doi 10.1021/ja01195a601
9. Lukevics E., Skorova A.E., Pudova O.A. // Sulfur Rep. 1982. Vol. 2. P. 177. doi 10.1080/01961778208082436
10. Schäfer A., Reißmann M., Jung S., Schäfer A., Saak W., Brendler E., Müller T. // Organometallics. 2013. Vol. 32. P. 4713. doi 10.1021/om400366z
11. Herbert S., Rock G. Pat. 3068241 (1948). US // C. A. 1963. Vol. 58. P. 10239.
12. Benkeser R.A., Foster D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 5314. doi 10.1021/ja01141a026
13. Russell G. // J. Org. Chem. 1956. Vol. 21. P. 1190. doi 10.1021/jo01116a614
14. Hu S.S., Weber W.P. // J. Org. Chem. 1989. Vol. 54. P. 155. doi 10.1016/0022-328x(89)88003-9
15. Aronica L.A., Raffa P., Caporusso A.M., Salvadori P. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 9292. doi 10.1021/jo0351062
16. Карташева Л.И., Наметкин Н.С., Чернышева Т.И. // ЖОХ. 1970. Т. 40. Вып. 6. С. 1262.
17. Lukevits E., Germane S., Pudova O.A., Erchak N.P. // Pharm. Chem. J. 1979. Vol. 13. P. 1040. doi 10.1007/BF00772250
18. Миронов В.Ф., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. № 3. С. 383; Mironov V.F., Petrov A.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1957. Vol. 6. P. 391. doi 10.1007/BF01173346
19. Díez-González S., Blanco L. // J. Organometal. Chem. 2008. Vol. 693. P. 2033. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.03.007
20. Чернышев Е.А., Савушкина В.И., Анисимова В., Казан Е.Г., Шварц Е.Ю. А. с. 362019 (1972) // Б. И. 1973. № 13.
21. Наметкин Н.С., Кузьмин О.В., Чернышева Т.И., Савушкина В.И., Анисимова В.З., Чернышев Е.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 110.
22. Emeléus H.J., Robinson S.R. // J. Chem. Soc. 1947. P. 1592. doi 10.1039/jr9470001592
23. Reynolds H.H., Bigelow L.A., Kraus C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 3067. doi 10.1021/ja01385a026

Synthesis of 1,3-Bis(silyl/germyl)propanes by Hydrosilylation of Allylgermanes in the Presence of Karstedt Catalyst

V. G. Lakhtin^{1,*}, D. A. Efimenko¹, A. K. Shestakova¹, I. B. Sokolskaya¹, N. I. Kirilina¹, and P. A. Storozhenko¹

¹ State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Received September 24, 2024; revised November 13, 2024; accepted November 15, 2024

The hydrosilylation reactions of allylgermanes R_3GeAl ($R = Cl, Me$) in the presence of Karstedt catalyst with a number of phenyl- and thienyl-containing hydridosilanes were studied. It was found that the efficiency of the studied reactions is determined by a combination of several factors: the nature of the substituents at the germanium atoms in the initial olefins; the degree of hydridity of the hydrogen atoms in the initial hydridosilanes; the electronic and steric properties of the substituents at the silicon atoms of the hydridosilanes and their tendency to redistribution of deputies at silicon and germanium atoms. The synthesized compounds were identified using NMR 1H and ^{13}C spectroscopy.

Keywords: allyltrimethylgerman, allyltrichloregerman, allylorganogermane, hydridsilane, hydrosilylation, Karstedt catalyst