

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРАТА ТРИХЛОРГЕРМАНА И ТРИМЕТИЛГЕРМАНА С 1,3-ДИВИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ДИСИЛОКСАНОМ

© 2020 г. В. Г. Лахтин^a, А. И. Благушина^{a,*}, Н. В. Ушаков^b, И. Б. Сокольская^a,
И. А. Семьяшкина^a, Д. А. Ефименко^a, И. А. Грицкова^c, Н. Г. Комаленкова^a,
П. А. Стороженко^a

^a Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, и. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

^b Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва, 199911 Россия

^c МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 119454 Россия

*e-mail: n_blag@list.ru

Поступило в Редакцию 19 января 2020 г.

После доработки 19 января 2020 г.

Принято к печати 27 января 2020 г.

Изучено влияние соотношения исходных реагентов тетраметилдисиоксан–тетрахлорид германия–диэтиловый эфир на строение и реакционную способность образующихся комплексов трихлоргермана с эфиром. Исследована возможность проведения реакции 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиоксана с полученными эфирами. Реакция гидрогермирования 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиоксана триметилгерманом в присутствии катализатора Карстедта высокоселективна, проходит исключительно против правила Марковникова. Получены оба продукта гидрогермирования – по одной и по обоим двойным связям дивинилтетраметилдисиоксана

Ключевые слова: эфират, трихлоргерман, 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинил-1,3-дисиоксан, четыреххлористый германий, винильные группы, силоксаны

DOI: 10.31857/S00444460X20060062

Трихлоргерман легко гидрогермирует олефины нормального строения (линейные, неразветвленные) при обычной температуре или при слабом нагревании без катализатора [1, 2]. Реакция может идти по двум направлениям: по пути гидрогермирования и по пути двойного гермирования [3]. В присутствии простых эфиров, т. е. когда реагентом является комплекс трихлоргермана с эфиром, он взаимодействует только по пути двойного гермирования [1]. С олефинами, имеющими разветвленное строение, т. е. с пространственно экранированной двойной связью, эфират трихлоргермана реагирует иначе. В присутствии *трет*-бутильной (в углеродном аналоге триметилвинилсилана) и четырех метильных групп (в тетраметилэтилене) двойная связь не подвергается

двойному гермированию, и реакция идет по пути обычного гермирования [3]. В отличие от эфирата трихлоргермана триметилгерман легко реагирует с винилсиланами [4].

Имея в виду крайне низкую реакционную способность незамещенных двойных связей в реакции гидрогермирования, в частности при гидрогермировании эфиратом трихлоргермана винилсиланов, и высокую реакционную способность триметилгермана в этих реакциях [4], мы изучили возможность селективного гидрогермирования винильных групп, связанных с атомами кремния в силоксановых структурах, с целью оценки устойчивости силоксановых связей Si–O–Si в присутствии высокорекционноспособной связи Ge–H. В качестве винилзамещенного силоксана для исследова-

Схема 1.



дования гидрогермирования эфиратом трихлоргермана и триметилгерманом использовали симметричный дивинилтетраметилдисилоксан – 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан **1**.

Взаимодействие диоксанового комплекса дихлоргермилена $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeCl}_2$ с метилсилоксанами протекает по нескольким направлениям: (1) внедрение $:\text{GeCl}_2$ по связи Si–O, (2) внедрение $:\text{GeCl}_2$ по связи C–H, (3) обмен атомов хлора у германия на метильные группы [5, 6]. В отличие от комплекса $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeCl}_2$, являющегося источником дихлоргермилена, эфират трихлоргермана ($\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$) в зависимости от среды и природы реагентов может диссоциировать по двум направлениям, а именно выступать и как источник дихлоргермилена, и как гидрогермирующий реагент (схема 1).

Комплекс трихлоргермана с эфиром получали по известной методике [7], которая заключается в смешивании тетраметилдисилоксана, четыреххлористого германия и диэтилового эфира в соотношении 1:1:2. Реакционная смесь расслаивается, нижний желтый маслянистый слой представляет собой эфират трихлоргермана $2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{HGeCl}_3$ [7]. Состав и строение комплекса, полученного непосредственно из трихлоргермана и диэтилового эфира, были установлены ранее [8, 9].

При получении эфирата трихлоргермана по методике [7] нами было обнаружено, что желтая окраска нижнего слоя сохраняется лишь при соотношении реагентов 0.5–0.75:1:2, а при соотношении 1:1:2 изначально желтый цвет нижнего слоя изменяется на светло-красный. Соотношение интегральных интенсивностей протонов групп GeH, CH_2 , CH_3 в спектрах ЯМР ^1H в обоих случаях примерно одинаково (1:8:12 соответственно), что соответствует комплексу $2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{HGeCl}_3$. Данные ЯМР показывают, что входящие в полученные комплексы молекулы эфира равноценны. Тем не менее, образцы комплекса **A** и **B** существенно различаются: в спектре образца **A** гермильный водород имеет химический сдвиг при ~ 10.5 – 10.6 м. д., а сигналы эфира (квартет и триплет групп CH_2 и CH_3) находятся при 3.9 и 1.6 м. д., а в спектре образца **B** сигнал гермильного водорода смещен в

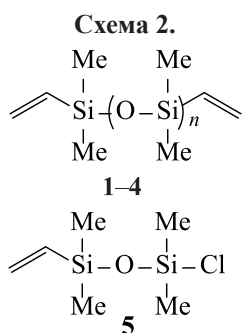
слабое поле (13.2–13.4 м. д.), в то время как сигналы метиленовых и метильных групп эфира смещены в сильное поле (3.3 и 1.1 м. д. соответственно). Кроме того, показатель преломления образца **A** ниже (n_D^{20} 1.491), чем образца **B** (n_D^{20} 1.545). Если образец **A** хорошо растворим в дейтерохлороформе, то при добавлении CDCl_3 к образцу **B** сразу выпадает ярко-желтый осадок. Поэтому для снятия спектров ЯМР ^1H образцы эфира растворяли в $\text{DMSO}-d_6$. При дальнейшем увеличении в исходной смеси количества тетраметилдисилоксана осадок субхлоридов германия выпадал уже на стадии получения эфирата комплекса.

По-разному реагируют образцы комплекса **A** и **B** с соединением **1**. При взаимодействии с образцом **A** образуется легкая белая взвесь, и на протяжении всего синтеза и последующей разгонки продуктов реакции желтый осадок не выпадает. При добавлении же соединения **1** к образцу **B** мгновенно выпадает ярко-оранжевый осадок субхлоридов германия.

Для эфирата трихлоргермана предложена структурная формула $[\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{OEt}_2]^+ \text{GeCl}_3^-$ [8, 9]. По-видимому, при соотношении исходных реагентов тетраметилдисилоксан– $\text{GeCl}_4 > 0.75:1$ восстановление GeCl_4 не ограничивается первой стадией, а идет дальше с образованием нестойкого комплекса $[\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{OEt}_2] \text{GeCl}_2 [\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{OEt}_2]$ – эфирата дихлоргермана, в котором GeCl_2 за счет эфира находится в жидкой фазе, но при контакте с другими реагентами данный комплекс сразу распадается и выпадает осадок субхлоридов германия.

При взаимодействии образца **A** с соединением **1** в реакционной смеси (опыт *a*), как уже было упомянуто, не наблюдалось выпадения желтого осадка субхлоридов германия. После отгонки эфира при атмосферном давлении вакуумной разгонкой удалось отогнать лишь небольшое количество жидкой фракции (~ 20 мас% от всей реакционной массы без учета эфира). По данным хромато-масс-спектрометрического анализа, эти фракции состоят из α, ω -дивинилпроизводных олигодиметилсилоксанов **1–4** (от исходного дисилоксана **1** до пентасилоксана **4**) и соединения **5**, образовавшегося при замене винильной группы на хлор в исходном дисилоксане **1** (схема 2).

Можно предположить, что образец комплекса **A** диссоциирует на гермиленхлорид и хлористый



водород, который *in statu nascendi* реагирует по двойной связи (электрофильное присоединение с последующим β -распадом) и по связи Si–O–Si, приводя к образованию всех идентифицированных соединений. На схеме 3 представлены возможные реакции (1–3), протекающие в реакционной смеси (вариант *a*).

Можно предположить, что наращивание силоксановой цепи протекает через образование и последующее внедрение в связь Si–O–Si диметилсиланона $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ [5, 6] (вариант *b*, схема 4). Учитывая присутствие в реакционной смеси диметилвинилхлорсилана и дисилоксана **5**, вариант *a* представляется более вероятным.

В спектре ЯМР ^1H кубового вязкого остатка присутствуют сигналы метильных групп (0–0.4 м. д.) и сигналы в интервале 0.9–2.7 м. д., по-видимому, относящиеся к метиленовым звеньям CH_2 . При

изучении взаимодействия эфирата трихлоргермана с этиленом установлено, что образующийся полимер имеет строение $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-]_n$ [8, 9]. Судя по многочисленным сигналам в спектре ЯМР ^1H , полученный нами кубовый остаток не является полимером упорядоченного строения, а представляет собой смесь олигомеров и полимеров, содержащих звенья $[-\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-]$, $[-\text{OSiMe}_2\text{GeCl}_2\text{OSiMe}_2-]$, $[-\text{OSiMe}_2-]$ и т. д., в различных сочетаниях и соотношениях. Сигналы винильных групп при 5.7–6.2 м. д. в спектре ЯМР ^1H свидетельствуют об образовании в данной реакции неотделяемых перегонкой высокомолекулярных силоксанов с концевыми винильными группами (соотношение интегральных интенсивностей протонов в группах Me, CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$ 16.4:4.1:1).

При проведении аналогичной реакции соединения **1** с образцом **Б** сразу выпадал ярко-желтый осадок субхлоридов германия, и после отделения осадка из жидкой фазы выделить вакуумной разгонкой продукты реакции не удалось. Спектр ЯМР ^1H неперегоняемого вязкого остатка имеет такие же сигналы групп Me, CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, как и в опыте с образцом **A**, но в другом соотношении (12.1:6.1:1).

Реакция в отсутствие эфира, т. е. при смешивании и нагревании эквимольной смеси GeCl_4 , тетраметилдисилоксана и соединения **1** не протекает. Не наблюдалось никаких превращений и при

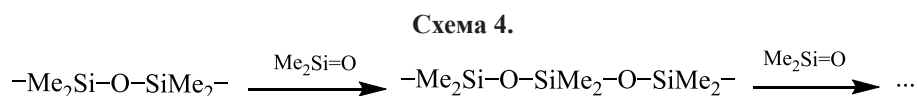
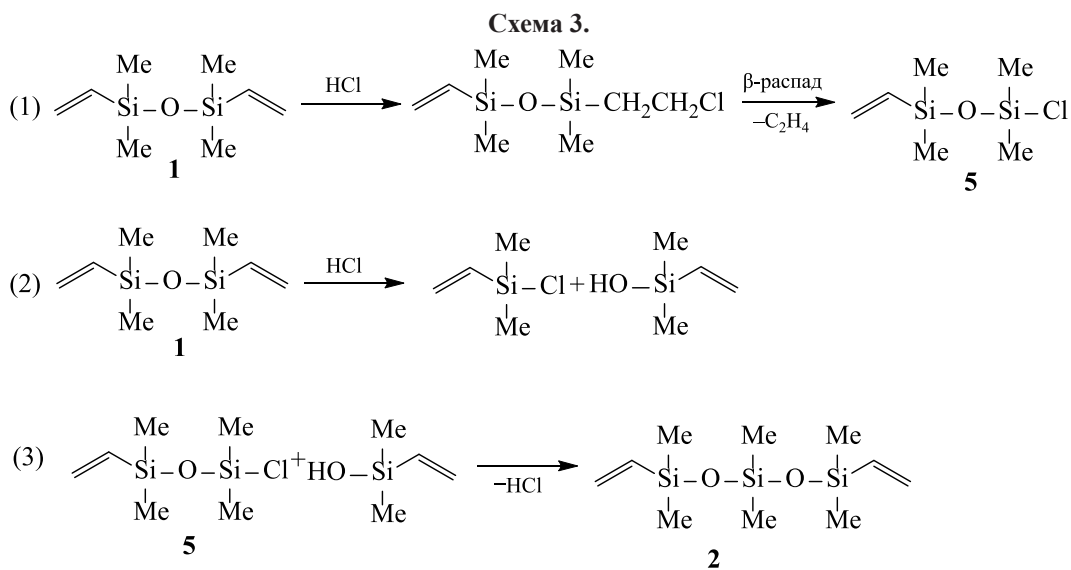
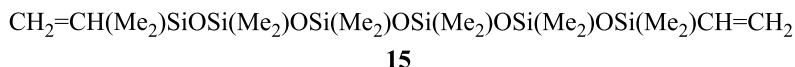
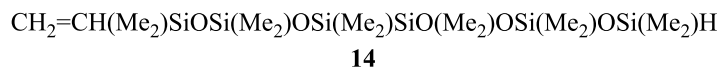
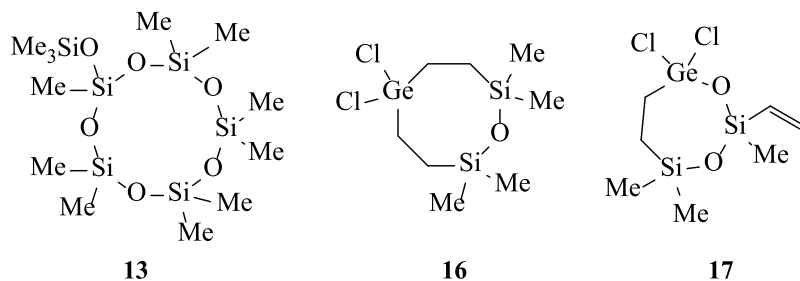
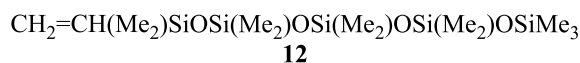
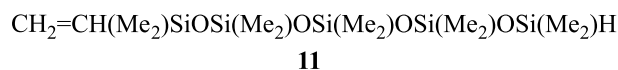
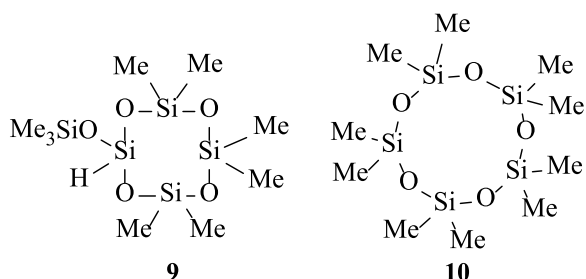
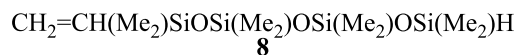
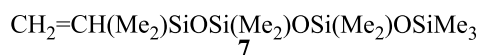
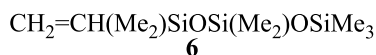


Схема 5.



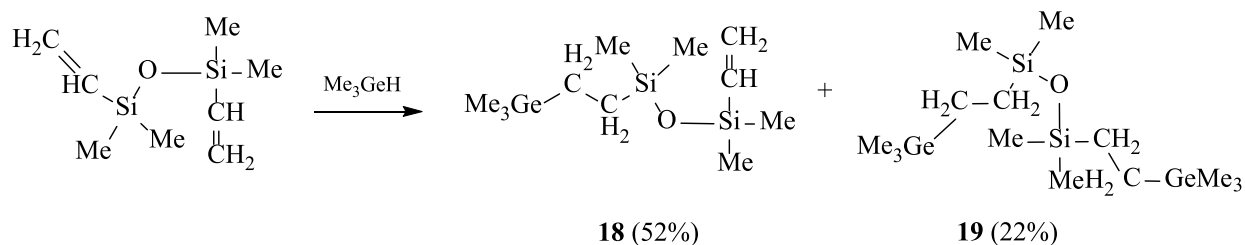
последующем прибавлении эфира к смеси указанных реагентов.

Для выяснения возможности взаимодействия соединения **1** с образцом **A** в момент образования последнего был поставлен опыт *б*, в котором соединение **1** к смеси реагентов (GeCl_4 , тетраметилдисилоксан, эфир) добавляли сразу после начала образования комплекса. Результаты этого опыта существенно отличались от вышеописанного опыта *a* с образцом **A**. Реакционная смесь была разделена на две части: перегоняемую в вакууме (до 140°C при 4 мм рт. ст.) смесь жидких продук-

тов реакции и вязкую смесь высокомолекулярных олигомеров.

Фракция жидких продуктов реакции (~20%) содержала, по данным хромато-масс-спектрометрии, около 20 соединений, представляющих собой смесь диметилсилоксанов с различным сочетанием концевых групп $\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, SiMe_2H , SiMe_3 , а также циклосилоксанов. В составе этой смеси были идентифицированы 15 соединений, из которых 4 были получены и в опыте *a* (**2–5**), и два минорных (менее 0.3%) циклических силоксана, имеющих в гетероцикле дихлоргермильное звено

Схема 6.



(16, 17). Более глубокое превращение исходного соединения **1** во опыте *б* обусловило преимущественное образование гексасилоксановых производных. На схеме 5 представлены идентифицированные соединения, образовавшиеся только в опыте *б*. Образование силоксанов с концевыми группами SiMe_2H объясняется присутствием в реакционной смеси тетраметилдисилоксана, продукты уплотнения которого были идентифицированы ранее [7].

Так как в спектре ЯМР ^1H эфира HCl в $\text{DMSO}-d_6$ химический сдвиг протона наблюдается при 12.8 м. д., т. е. в той же слабopольной области, что и химические сдвиги протона у атома германия в эфирах трихлоргермана, можно было предположить, что в образовании силоксанов участвует именно эфир HCl . Однако специально поставленные опыты показали, что взаимодействие соединения **1** с $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{HCl}$ не приводит к образованию силоксанов, а при взаимодействии соединения **1** с сухим HCl , как показал анализ ГЖХ, помимо газообразных веществ образуется практически только $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$, и лишь в следовых количествах обнаружены высококипящие силоксаны.

Полученные данные позволяют предположить, что именно эфиры трихлоргермана способствуют наращиванию силоксановой цепи и образованию α,ω -дивинилзамещенных и других олигосилоксанов.

Далее нами было изучено взаимодействие соединения **1** с триметилгерманом. Реакцию проводили в присутствии катализатора Карстедта. В обычных условиях при температуре кипения смеси соединения **1** и триметилгермана (30–40°C) реакция протекает крайне медленно: за 5 ч превращение триметилгермана составляет менее 14%. Однако в запаянной ампуле при 90°C реакция протекает со 100%-ной конверсией триметилгермана.

В реакционной смеси присутствуют продукты **18** и **19** однократного и двойного присоединения (соответственно 52 и 22% в расчете на триметилгерман, схема 6).

Продукты реакции идентифицированы при помощи ЯМР ^1H и хромато-масс-спектрометрии. Присоединение триметилгермана протекает исключительно против правила Марковникова. Анализ ГЖХ показал отсутствие продуктов расщепления связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В отсутствие катализатора реакция не идет.

В масс-спектрах синтезированных соединений, как и в масс-спектрах большинства силоксанов, отсутствует молекулярный ион (кроме трисилоксана **2**, имеющего молекулярный ион интенсивностью 1.2%). Однако именно в масс-спектре соединения **2** максимален по интенсивности и по массе ион $[M - \text{CH}_3]^+$, образующийся при отщеплении метильного заместителя, в то время как в масс-спектрах соединений **3** и **4** его интенсивность не превышает 15% полного ионного тока. Один из каналов фрагментации тетра- и пентасилоксанов **3** и **4** – отщепление от молекулярного иона концевой винилдиметилсилильной группы и двух метильных групп $[M - \text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2 - 2\text{CH}_3]^+$. В масс-спектре тетрасилоксана **3** образуется ион с выгодной шестичленной структурой (аналог гексаметилциклотрисилоксана D_3) с винильной группой, m/z 219 ($I_{\text{отн}}$ 65%). В масс-спектре пентасилоксана **4** при таком расщеплении возникает также выгодный восьмичленный циклический ион (аналог октаметилциклотетрасилоксана D_4) с винильной группой, m/z 393 ($I_{\text{отн}}$ 25.2%). Циклические ионы (шестичленный из соединения **3**, m/z 207 ($I_{\text{отн}}$ 58.3%), и восьмичленный из соединения **4**, m/z 281 ($I_{\text{отн}}$ 19.5%) образуются при распаде молекулярных ионов путем отщепления винильной и винилдиметилсилильной групп $[M - \text{CH}=\text{CH}_2 - \text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2]^+$. Ион с m/z

207, соответствующий иону, образуемому из гексаметилциклотрисилоксана D₃ при отщеплении метильной группы, присутствует с малой интенсивностью (6.0%) также и в масс-спектре соединения 4.

Некоторые одинаковые ионы, присутствующие в масс-спектрах соединений 3 и 4, различаются интенсивностью (например, ион [(CH=CH₂)₂SiMe]⁺, *m/z* 97, *I*_{отн} 27.3% в спектре соединения 3 и *I*_{отн} 8.9% в спектре соединения 4). Если в масс-спектре соединения 4 у иона [CH=CH₂SiMe₂]⁺ с *m/z* 85 (*I*_{отн} 15.5%), то в масс-спектре соединения 3 этот ион максимален (100%). Высокая интенсивность иона [Me₃Si]⁺, *m/z* 73, наблюдается в масс-спектрах тетраилоксана 3 и пентасилоксана 4. В спектре соединения 3 она достигает 91.0%, а в спектре соединения 4 максимальна (100%). Дублет ионов *m/z* 179/181 с соотношением интенсивностей 3:1 в масс-спектре соединения 5 свидетельствует о том, что в молекуле этого соединения находится один атом хлора.

Масс-спектры соединений 6–15 (опыт б) имеют определенное сходство с масс-спектрами соединений 2–5 (опыт а): молекулярный ион отсутствует, а ион [M – Me]⁺ максимален по массе. Различия обусловлены главным образом концевыми группами, например, благодаря группе Si(Me₂)H возникает ион [M – H]⁺. Идентификация изомерных германийорганических соединений 16 и 17 вызывает затруднения, связанные с присутствием в молекулах этих соединений трех мультиизотопных элемента (один атом германия и по два атома кремния и хлора). Для интерпретации масс-спектров этих соединений мы использовали программу Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter. Расчетное распределение интенсивностей пиков ионов, образовавшихся при отщеплении метильной группы, и других ионов, содержащих эти элементы, соответствует экспериментальному. В экспериментальной части в масс-спектрах этих соединений приведены интенсивности всех пиков, характеризующих тот или иной ион. В масс-спектрах двух продуктов гидрогермирования соединения 1 триметилгерманом (по одной и по двум винильным группам) присутствуют молекулярные ионы, которые легко интерпретируются с учетом того, что в спектре соединения 1 с двумя атомами германия максимален по интенсивности пик мульт-

типлета молекулярного иона с *m/z* 424, а не пик *m/z* 426, соответствующий молекулярной массе, посчитанной для ⁷⁴Ge.

Таким образом, установлено, что соотношение исходных реагентов симметричный тетраметилдисиоксан–GeCl₄–Et₂O существенно влияет на строение и реакционную способность образующихся эфиратных комплексов трихлоргермана. Реакции эфиратных комплексов трихлоргермана с симметричным дивинилтетраметилдисиоксаном неселективны и протекают с образованием олигосилоксанов с винильными и другими концевыми группами и полимерных соединений. Триметилгерман не реагирует с симметричным дивинилтетраметилдисиоксаном в обычных условиях в присутствии катализатора Карстедта, но при аутогенном давлении (90°C) происходит полное превращение триметилгермана с образованием продуктов гидрогермирования по одной и по двум винильным группам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали четыреххлористый германий (ООО «Германий»), 1,1,3,3-тетраметилдисиоксан (98%, Acros), 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисиоксан (97%, Acros) и диэтиловый эфир (АО «Вектон»). Эти вещества не подвергали дополнительной очистке.

Спектры ЯМР ¹H соединений измеряли на спектрометре Bruker AM-360 при частоте 360 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. ГЖХ-Анализ низкокипящих продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности в режиме программирования температуры от 50 до 280°C при скорости нагревания 12 град/мин, длина колонки – 2 м, жидкая фаза – 5% SE-30, неподвижная фаза – Chromaton N-AW (0.250–0.315), газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя – 40 мл/мин, температура детектора – 290°C, температура испарителя 300–320°C. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard HP-5971 при энергии ионизации 70 эВ. Использовали капиллярную хроматографическую колонку (0.032×2500 см), неподвижная фаза ДВ-5 (метилфенилсилоксановый эластомер, толщина пленки – 25 мкм). Анализ проводили в режиме температурного программирования колонок от 40 до 280°C, скорость нагревания – 7 град/мин, газ-носитель – гелий (0.8 мл/мин).

Комплекс трихлоргермана с эфиром.

Образец А. Смешивали расчетные количества тетраметилдисилоксана, четыреххлористого германия и диэтилового эфира в мольном соотношении соответственно (0.5–0.75):1:2. Реакцию проводили без перемешивания, поддерживая температуру ~50°C. После закипания реакционной смеси внешний нагрев прекращали и наблюдали (при помощи U-образной трубки, наполненной полиметилсилоксаном и соединенной с обратным холодильником) интенсивное выделение газа. Реакционная смесь постепенно разделялась на два слоя. После расслоения отделяли нижний светло-желтый маслянистый слой эфирата трихлоргермана (**А**). Выход 70–80%.

При соотношении тетраметилдисилоксан:четырехлористый германий:диэтиловый эфир = 1:1:2 изначально желтый цвет нижнего слоя изменялся на светло-красный (комплекс **Б**).

Взаимодействие комплекса трихлоргермана с эфиром и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (1). К соединению **1** при перемешивании медленно прибавляли образец комплекса **А** (мольное соотношение реагентов 1:1). Наблюдали слабое саморазогревание реакционной массы (до 43–45°C). Реакционную массу перемешивали 5 ч при 50°C. Эфир отгоняли при атмосферном давлении. Продукты реакции выделяли фракционной вакуумной разгонкой. Кубовый вязкий остаток анализировали методом ЯМР.

а. К соединению **1** добавляли светло-желтый маслянистый образец комплекса **А**.

1,5-Дивинил-1,1,3,3,5,5-гексаметил-1,3,5-трисилоксан (2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 $[M]^+$ (1.2), 245/246/247 $[M - \text{CH}_3]^+$ (100/23.0/12.0), 205/206/207 (38.8/8.0/5.0), 101/102/103 (19/14.6/10.0), 97/98/99 (36.5/5.0/5.2), 73/74/75 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (81.0/7.9/9.0), 59 $[\text{MeOSi}]^+$ (60.8). Неинформативные пики интенсивностью менее 5% здесь и далее не приведены.

1,7-Дивинил-1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-1,3,5,7-тетрасилоксан (3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319/320/321 $[M - \text{CH}_3]^+$ (13.0/4.0/2.2), 231/232/233 $[M - \text{Me}_2\text{SiOSiH}]^+$ (12.0/3.1/2.0), 219/220/221 $[M - \text{Me}_2\text{SiCH}_2=\text{CH} - 2\text{CH}_3]^+$ (65.0/12.0/7.0), 207/208/209 $[M - \text{CH}_2=\text{CH} - \text{Me}_2\text{SiCH}_2=\text{CH}]^+$ (58.3/10.8/6.5), 203 (10.0), 193 (12.0), 191 (11.0), 177 (6.0), 133 (10.0), 112

(8.5), 97/98/99 $[(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiMe}]^+$ (27.3/2.8/2.4), 85/86/87 $[\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2]^+$ (100.0/8.6/5.0), 73/74/75 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (91.0/7.1/4.9), 71(9.6), 59/60/61 $[\text{MeOSi}]^+$ (53.3/4.1/2.5), 45 $[\text{SiOH}]^+$ (11.7), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (19.5), 18 $[\text{H}_2\text{O}]^+$ (5.0).

1,9-Дивинил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметил-1,3,5,7,9-пентасилоксан (4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 393/394/395 $[M - \text{CH}_3]^+$ (6.7/1.6/0.9), 305 $[M - \text{Me}_2\text{SiO} - \text{SiH}]^+$ (5.6), 293/294/295 $[M - \text{Me}_2\text{SiCH}_2=\text{CH} - 2\text{CH}_3]^+$ (25.2/8.3/3.7), 281/282/283 $[M - \text{CH}_2=\text{CH} - \text{Me}_2\text{SiCH}_2=\text{CH}]^+$ (19.5/6.0/2.6), 207/208/209 $[\text{D}_3 - \text{CH}_3]^+$ (6.0/1.0/0.6), 159/160/161 $[\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2=\text{CH}]^+$ (51.0/7.7/3.8), 147/148/149 $[\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_3]^+$ (26.4/4.7/2.2), 85/86/87 $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2=\text{CH}]^+$ (65.5/6.1/3.4), 73/74/75 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (100.0/9.3/4.7), 59/60/61 $[\text{MeSiO}]^+$ (49.7/3.3/1.6), 32 $[\text{O}_2]$ (20.2), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (32.5), 18 $[\text{H}_2\text{O}]^+$ (9.0).

1-Винил-1,1,3,3-тетраметил-3-хлор-1,3-дисилоксан (5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179/181 $[M - \text{CH}_3]^+$ (100.0/35.3), 167/169 $[M - \text{CH}_2=\text{CH}]^+$ (17.2/7.5), 159/160/161 $[M - \text{Cl}]^+$ (24.0/5.0/2.3), 153/155 $[M - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ (21.3/7.5), 137/139 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{H})\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}]^+$ (8.1/8.4), 133(9.5), 73 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (30.9), 59 $[\text{MeSiO}]^+$ (21.0), 45 $[\text{MeSiH}_2]^+$ (7.0), 32 $[\text{MeOH}]^+$ (8.2), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (23.9), 27 $[\text{CH}_2=\text{CH}]^+$ (8.7).

б. Соединение **1** добавляли к смеси тетраметилдисилоксан– GeCl_4 –эфир (0.5:1:2) сразу после начала образования комплекса **А**.

1-Винил-1,1,3,3,5,5,5-гептаметил-1,3,5-трисилоксан (6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 233 $[M - \text{Me}]^+$ (2.2), 219/220/221 $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (100/28.6/15.7), 207 $[\text{D}_3 - \text{Me}]^+$ (13.0), 191/192/193 $[M - \text{CH}_2=\text{CH} - 2\text{Me}]^+$ (70.2/19.1/10.2), 190 $[M - \text{CH}_2=\text{CH} - 2\text{H}_2 - \text{H}]^+$ (22.5), 147 $[\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_3]^+$ (9.9), 133/134/135 $[\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{OSiMe}_2]^+$ (19.8/3.7/1.0), 119 (3.3), 103 $[\text{HSi}(\text{Me})\text{OSiMe}_2]^+$ (12.2), 102 $[\text{MeSiOSiMe}]^+$ (12.3), 89 $[\text{Me}_3\text{SiO}]^+$ (27.1), 85 $[\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2]^+$ (38.0), 73/74/75 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (69.8/10.0/12.0), 72 $[\text{CH}_2\text{SiMe}_2]^+$ (25.5), 59/60/61 $[\text{HSiMe}_2]^+$ (47.2/3.8/4.1), 45 $[\text{MeSiH}_2]^+$ (28.0), 44 $[\text{MeSiH}]^+$ (6.7), 43 $[\text{MeSi}]^+$ (9.3), 32 $[\text{OH}]^+$ (4.0), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (13.6), 27 $[\text{CH}_2=\text{CH}]^+$ (6.2), 18 $[\text{H}_2\text{O}]^+$ (8.7).

1-Винил-1,1,3,3,5,5,7,7,7-нонаметил-1,3,5,7-тетрасилоксан (7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281/282/283 $[M - \text{Me}]^+$ (100/21.0/14.7), 265 $[M - 2\text{Me} - 2\text{H}]^+$ (11.6), 249 $[M - 3\text{Me} - 2\text{H}]^+$ (10.0), 207 $[\text{D}_3 - \text{Me}]^+$ (4.3), 193 $[\text{D}_3 - \text{Me} - \text{CH}_2]^+$ (17.2),

191 $[D_3 - Me - CH_2 - 2H]^+$ (10.0), 133 $[HSi(Me_2)OSiMe_2]^+$ (16.0), 103 $[HSi(Me)OSiMe]^+$ (2.0), 73 $[Me_3Si]^+$ (20.4), 59 $[HSiMe_2]^+$ (2.0), 45 $[MeSiH_2]^+$ (2.1), 32 $[MeOH]^+$ (1.6), 28 $[C_2H_4]^+$ (7.8), 18 $[H_2O]^+$ (1.2).

1-Винил-1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-1,3,5,7-тетрасилоксан (8). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 307 $[M - H]^+$ (0.12), 293/294/295 $[M - CH_3]^+$ (45.1/18.0/10.0), 219/220/221 $[M - Me_3SiO]^+$ (37.8/11.2/6.0), 207/208/209 $[M - O(Me)_2SiVin]^+$ (61.8/8.5/5.2), 193/194/195 $[M - Me_2SiCH_2=CH - 2Me]^+$ (33.7/6.1/3.3), 133/134/135 $[H(Me_2)SiOSi(Me_2)]^+$ (12.0/1.2/0.7), 85/86/87 $[CH_2=CHSi(Me_2)]^+$ (61.8/8.5/5.2), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/9.3/5.1), 59/60/61 $[HSiMe_2]^+$ (34.3/3.3/3.0), 45 $[H_2SiMe]^+$ (13.7), 44 $[HSiMe]^+$ (2.2), 27 $[CH_2=CH]^+$ (4.2), 18 $[H_2O]^+$ (2.5).

1,1,3,3,5,5-Гексаметил-7-(триметилсилокси)-1,3,5,7-циклотетрасилоксан (9). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 341/342/343 $[M - Me]^+$ (64/1.6/0.9), 281/282/283 $[M - Me_3Si - 2H]^+$ (50.0/14.3/7.5), 280 (10.4), 267/268/269 $[M - Me_3SiO]^+$ (92.7/20.0/11.4), 251 (5.5), 249 (6.2), 207/208/209 $[D_3 - Me]^+$ (16.2/1.7/0.5), 193 (8.1), 191 (8.1), 147/148/149 $[Me_3SiOSiMe_2]^+$ (23.8/1.1/0.5), 133/134/135 $[Me_2SiOSi(Me_2)H]^+$ (47.5/6.0/2.0), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/7.5/4.6), 59/60/61 $[Me_2SiH]^+$ (44.0/1.7/1.3), 45/46 $[MeSiH_2]^+$ (14.8/0.6).

1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Декаметил-1,3,5,7,9-циклопентасилоксан (10). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 355/356/357 $[M - CH_3]^+$ (21.3/9.6/5.8), 339 $[M - 2Me - H]^+$ (2.3), 323 $[M - MeSiH_2 - 2H]^+$ (1.1), 281 $[M - Me_3SiO]^+$ (0.4), 267/268/269 $[M - H(Me)SiOSiMe]^+$ (31.8/8.0/2.0), 251/252/253 $[M - Me_2Si(Et)O]^+$ (4.2/2.0/0.6), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/9.4/4.3), 59 $[C_3H_7O]^+$ (6.0), 45 $[H_2SiMe]^+$ (9.7), 44 $[SiMe]^+$ (2.3), 28 $[C_2H_4]^+$ (1.6), 15 $[CH_3]^+$ (0.6).

1-Винил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметил-1,3,5,7,9-пентасилоксан (11). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 367 $[M - Me]^+$ (2.1), 355 $[M - CH_2=CH]^+$ (5.6), 341 $[M - CH_2=CH - CH_2]^+$ (5.6), 325 $[M - CH_2=CH - 2Me]^+$ (3.6), 293 $[M - Me_2SiO - Me]^+$ (7.0), 281 $[M - CH_2=CH(Me_2)SiO]^+$ (8.1), 233 $[M - H(Me_2)SiOSi(Me_2)O]^+$ (21.2), 207/208/209 $[D_3 - Me]^+$ (33.1/6.1/3.0), 159 $[CH_2=CH(Me_2)SiOSi(Me_2)]^+$ (7.0), 147 $[(Me_2)SiOSiMe_3]^+$ (14.2), 133 $[(Me_2)SiOSi(Me_2)H]^+$ (9.1), 85 $[CH_2=CH(Me_2)Si]^+$ (27.0), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/6.1/3.7), 59 $[Me_2SiH]^+$ (19.0),

45 $[MeSiH_2]^+$ (6.0), 27 $[CH_2=CH]^+$ (3.6), 18 $[H_2O]^+$ (3.8).

1-Винил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,9-ундекаметил-1,3,5,7,9-пентасилоксан (12). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 381 $[M - Me]^+$ (0.35), 353 $[M - C_3H_7]^+$ (0.42), 307 $[M - Me_3SiO]^+$ (5.3), 233/234/235 $[M - Me_3SiOSi(Me_2)O]^+$ (36.0/6.1/3.7), 221 $[CH_2=CHSi(Me_2)OSi(Me_2)O]^+$ (7.8), 207 $[D_3 - Me]^+$ (18.1), 159 $[CH_2=CH(Me_2)SiOSMe_2]^+$ (14.7), 147 $[Me_2SiOSiMe_3]^+$ (5.8), 85/86/87 $[CH_2=CHSiMe_2]^+$ (41.9/4.8/2.4), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/8.0/3.0), 59 $[HSiMe_2]^+$ (14.1), 45 $[Me_2SiH_2]^+$ (4.1).

1,3,3,5,5,7,7,9,9-Нонаметил-1-триметилсилокси-1,3,5,7,9-циклопентасилоксан (13). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 429 $[M - Me]^+$ (0.6), 367 $[M - MeSiO_2 - 2H]^+$ (1.8), 355/356/357 $[M - Me_3SiO]^+$ (4.1/0.4/0.1), 341/342/343 $[M - Me_3SiOCH_2]^+$ (4.1/0.4/0.1), 307 $[M - H(Me)SiOSi(Me_2)(OH)_2]^+$ (6.0), 293 $[M - Me_2SiOSi(Me)(OH)_2]^+$ (6.2), 281/282/283 $[M - OSi(Me_2)OSiMe_3]^+$ (17.2/4.3/1.7), 265 $[MeO(Me_2)SiOSi(Me_2)O]^+$ (2.2), 233/234/235 $[(CH_2)_3Si(Me_2)OSi(Me_2)OSiMe]^+$ (26.2/4.3/0.7), 221(7.5), 219(6.0), 207/208/209 $[D_3 - Me]^+$ (35.8/7.6/2.3), 159 $[Me_3SiOSiC_3H_6]^+$ (6.7), 147/148/149 $[Me_3SiOMe_2]^+$ (20.0/2.6/0.9), 146 (5.1), 133/134/135 $[HSi(Me_2)OSiMe_2]^+$ (11.0/0.5/0.15), 85/86/87 $[Me_2SiC_2H_3]^+$ (25.0/2.6/0.3), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/9.6/4.0), 59 $[Me_2SiH]^+$ (10.0), 46 (4.3), 45 $[Me_2SiH]^+$ (5.0), 18 $[H_2O]^+$ (3.9), 15 $[Me]^+$ (3.5).

1-Винил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-додекаметил-1,3,5,7,9,11-гексасилоксан (14). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 441 $[M - Me]^+$ (1.2), 367 $[M - Me_2SiO - Me]^+$ (1.5), 341/342/343 $[M - CH_2=CH - Me_2Si - OCH_2]^+$ (6.4/1.2/0.4), 325 $[M - OSiMe_2 - CH_2=CH - 2Me]^+$ (3.7), 307 $[CH_2=CH(Me_2SiO)_3SiMe_2]^+$ (6.1), 267 (3.9), 233/234/235 $[CH_2=CH(Me_2)Si(OSiMe_2)_2]^+$ (65.6/10.7/6.3), 221/222/223 $[Me_2SiOSi(Me_2)OSiMe_3]^+$ (12.7/2.4/1.7), 207/208/209 $[D_3 - Me]^+$ (11.7/1.4/0.8), 159/160/161 $[CH_2=CH(Me_2)SiOSiMe_2]^+$ (23.7/1.6/0.6), 147/148/149 $[Me_2SiOSiMe_3]^+$ (25.7/2.5/1.4), 133 $[Me_2SiOSi(Me_2)H]^+$ (6.0), 97 (7.3), 85/86/87 $[CH_2=CHSiMe_2]^+$ (65.7/5.8/2.1), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/10.0/3.7), 59/60/61 $[Me_2SiH]^+$ (27.5/1.8/0.3), 45 $[Me_2SiH_2]^+$ (7.0), 27 $[CH_2=CH]^+$ (4.3), 18 $[H_2O]^+$ (5.0).

1,11-Дивинил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-додекаметил-1,3,5,7,9,11-гексасилоксан (15). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 467 $[M - Me]^+$ (4.1), 367/368/369

$[M - CH_2=CH(Me_2)Si - O - CH_2]^+$ (8.8/4.0/2.0), 293/294/295 $[M - Me_3SiOSi(Me)(CH_2=CH)OCH_2]^+$ (7.7/3.5/2.2), 267 (7.0), 245 $[M - OSi(Me_2)OSi(Me_2) \cdot OSi(Me_2) - Me]^+$ (13.7), 233/234/235 $[CH_2=CH(Me)_2SiOSi(Me_2)OSiMe_2]^+$ (49.3/8.4/5.0), 221/222/223 $[Me_2SiO - Si(Me_2)OSiMe_3]^+$ (10.4/2.4/1.7), 205 (6.0), 191 (5.0), 159/160/161 $[CH_2=CH(Me)_2Si - OSi(Me_2)]^+$ (32.1/6.2/2.0), 147/148/149 $[Me_2SiOSiMe_3]^+$ (27.7/4.1/1.8), 133 $[HSi(Me_2)OSiMe_2]^+$ (8.1), 131 (4.2), 97 (7.6), 85/86/87 $[CH_2=CHSi(Me_2)]^+$ (74.3/8.0/3.8), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (100/9.0/2.3), 59/60/61 $[HSiMe_2]^+$ (39.8/3.8/1.1), 45 $[Me_2SiH_2]^+$ (11.5), 27 $[CH_2=CH]^+$ (5.5), 18 $[H_2O]^+$ (5.5).

1,1,3,3-Тетраметил-6,6-дихлор-2-окса-1,3-дисила-6-гермациклопептан (16). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 313/315/316/317/318/319/320/321 $[M - Me]^+$ (7.7/16.2/8.3/23.7/6.0/14.1/5.1/6.0), 299/301/302/303/304/305/306/307 $[M - Et]^+$ (5.6/10.2/(13.8/9.7/11.5/14.5/3.0/13.8/9.0/9.3), 285/287/288/289/290/291/292/293 $[M - C_3H_7]^+$ (11.8/24.5/12.0/31.6/15.7/19.5/4.1/9.2), 257/259/260/261/262/263/264/265 $[MeSiCH_2CH_2]^+$ (5.4/10.0/4.5/16.0/4.1/10.1/1.7/2.4), 207/208/209 $[D_3 - Me]^+$ (8.7/2.0/0.4), 179/181 $[ClGe(C_2H_5)_3C_3H_7]^+$ (11.0/4.7), 165/167/168/169 $[ClGe(CH_2)_2SiH_2]^+$ (8.6/18.3/3.6/5.8), 160/161/162 $[CH_2(Me_2)Si \cdot Si(Me_2)CH_2]^+$ (36.0/6.2/2.0), 151/152/153/154/155/156/157 $[ClGeCH_2SiH_2]^+$ (13.8/9.7/22.2/5.8/6.0/2.6/6.7), 145/146/147 $[CH_2(Me_2)SiOSi(Me)CH_2]^+$ (100/19.5/10.0), 144 $[Me_2SiOSi(CH_2CH)Me]^+$ (24.0), 143 $[CH_2(Me)SiOSi(CH_2CH)Me]^+$ (15.0), 137/139 $[ClGeC_2H_5]^+$ (32.8/15.1), 129/130/131/132/133/135 $[GeCH_2SiMe]^+$ (11.0/20.5/73.7/26.0/26.3/5.5), 117/118/119 $[GeCH_2SiH]^+$ (44.0/10.4/16.0), 116(20.8), 115(9.8), 103/105/107/108/109/110/111 $[Cl_2Ge]^+$ (14.0/18.1/27.5/6.8/28.3/5.2/8.4), 93/95 $[Me_2SiCl]^+$ (31.8/9.5), 85/86 $[Me_2SiCH_2=CH]^+$ (21.8/9.0), 87/88/89 $[Me_2SiEt]^+$ (14.8/4.4/6.0), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (98.0/10.0/11.0), 72 $[Me_2SiCH_2]^+$ (49.9), 71 $[CH_2SiCH_2]^+$ (11.2), 59/60/61 $[Me_3SiO]^+$ (46.0/4.8/2.8), 45 $[MeSiH_2]^+$ (39.8), 44 $[MeSiH]^+$ (15.8), 43 $[MeSi]^+$ (17.1), 31 $[MeO]^+$ (6.0), 28 $[C_2H_4]^+$ (15.3), 27 $[C_2H_3]^+$ (23.0), 18 $[H_2O]^+$ (17.1).

3-Винил-1,1,3-триметил-5,5-дихлор-2,4-диоксила-1,3-дисила-5-гермациклопептан (17). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): 317 $[M - Me]^+$ (2.5), 302/304/306 $[M - C_2H_4]^+$ (2.8/3.2/2.6), 285/287/289/291 $[M - C_3H_7]^+$ (1.0/3.8/5.0/0.8/3.0), 261 $[M -$

$HSiC_2H_4]^+$ (0.8), 167/168/169/171 $[ClGeOSiCH_2]^+$ (100/13.6/36.1/3.0), 160 $[CH_2(Me_2)SiOSi(\cdot CH_2) \cdot OCH_2]^+$ (9.3), 145/146/147 $[CH_2(Me)SiOSi(\cdot CH_2) \cdot OCH_2]^+$ (51.5/9.0/4.0), 103/105/107/109/111 $[GeCl]^+$ (5.0/10.1/11.0/12.1/4.0), 102 (4.0), 101 (4.2), 93/95 $[Me_2SiCl]^+$ (13.7/4.5), 85/86 $[Me_2SiCH_2=CH]^+$ (7.8/3.2), 87/88/89 $[Me_2SiEt]^+$ (8.0/1.0/2.0), 73/74/75 $[Me_3Si]^+$ (67.0/5.7/4.9), 72 $[Me_2SiCH_2]^+$ (19.1), 43 $[MeSi]^+$ (17.1), 32 $[MeOH]^+$ (3.5), 28 $[C_2H_4]^+$ (5.0), 27 $[C_2H_3]^+$ (11.1), 18 $[H_2O]^+$ (8.5).

в. При взаимодействии образца комплекса **Б** с соединением **1** выпадал желтый осадок. После отделения осадка выделить при помощи вакуумной разгонки жидкие продукты реакции не удалось.

Эфират HCl. В трехгорлую колбу помещали расчетное количество диэтилового эфира. Через эфир с помощью капилляра пропускали газообразный HCl. Реакцию проводили без перемешивания и без подогрева. При пропускании HCl через эфир, наблюдалось самопроизвольное повышение температуры на 11°C. После прекращения разогревания подачу газа прекращали. Продукт реакции идентифицировали методом ЯМР 1H .

Взаимодействие соединения 1 с эфиратом HCl. К соединению **1** и при перемешивании медленно прибавляли эфират HCl (мольное соотношение реагентов 1:1). Саморазогрева реакционной смеси не наблюдалось. После окончания прибавления эфирата HCl реакционную массу перемешивали 3 ч при 30°C. Эфир отгоняли при атмосферном давлении. Продукты реакции выделяли фракционной вакуумной разгонкой.

Взаимодействие соединения 1 с сухим HCl. Через расчетное количество соединения **1** с помощью капилляра пропускали газообразный HCl. Реакцию проводили без перемешивания с нагреванием до 30°C. Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ.

Взаимодействие триметилгермана с соединением 1. В стеклянную ампулу загружали эквимолярную смесь триметилгермана с соединением **1** и одну каплю катализатора Карстедта. Ампулу запаивали и выдерживали 5 ч при 90°C. Затем ампулу вскрывали, реакционную смесь анализировали методом ГЖХ и разгоняли в вакууме. Продукты реакции идентифицировали методами ЯМР 1H и хромато-масс-спектрометрии.

3-Винил-1,1,3,3-тетраметил-1-(2-триметилгермилэтил)-3-винил-1,3-дисилоксан (18).

Выход 52% (в расчете на триметилгерман), т. кип. 210–212°C, n_D^{20} 1.4320. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.08 с, 0.12 с и 0.16 с (21H, CH_3Si , CH_3Ge); 0.48–0.54 м (2H, CH_2Si), 0.62–0.68 м (2H, CH_2Ge), 5.71–6.20 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 $[\text{M}]^+$ (2.3), 291 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (12.1), 159/160/161 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me}_2)\text{SiOSiMe}_2]^+$ (100/18.2/8.6), 147/148/149 $[\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_3]^+$ (12.3/2.1/0.4), 145 (10.0), 133/134/135 $[\text{H}(\text{Me}_2)\text{SiOSiMe}_2]^+$ (20.3/3.4/1.7), 131 $[\text{Me}_2\text{GeVin}]^+$ (28.1), 119 $[\text{GeMe}_3]^+$ (57.3), 105 (6.0), 103 (7.5), 85 $[\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2]^+$ (8.0), 73/74/75 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (23.5/3.0/3.2), 59/60/61 $[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$ (23.8/2.1/1.6), 45 $[\text{MeSiH}_2]^+$ (4.1), 32 $[\text{O}_2]^+$ (1.3), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (6.3), 18 $[\text{H}_2\text{O}]^+$ (1.3).

1,1,3,3-Тетраметил-1,3-ди-(2-триметилгермилэтил)-1,3-дисилоксан (19). Выход 22% (в расчете на триметилгерман), т. кип. 240–243°C, n_D^{20} 1.4441. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.6 с (12H, CH_3Si), 0.11 с (18H, CH_3Ge), 0.45–0.51 м (4H, CH_2Si), 0.60–0.66 м (4H, CH_2Ge). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 424/426 $[\text{M}]^+$ (1.1/0.4), 409/411 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (1.3/1.0), 277/279 $[\text{M}-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_3]^+$ (17.2/3.6), 147/148/149 $[\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_3]^+$ (13.6/1.7/0.9), 145 (13.1), 133 $[\text{H}(\text{Me}_2)\text{SiOSiMe}_2]^+$ (6.1), 131 $[\text{Me}_2\text{GeCH}_2=\text{CH}]^+$ (6.0), 119 $[\text{GeMe}_3]^+$ (100), 73 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (21.0), 59 $[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$ (3.9), 45 $[\text{MeSiH}_2]^+$ (1.2), 28 $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (1.7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов В.Ф., Джурунская Н.Г., Гар Т.К., Петров А.Д. // Изв. АН СССР, ОХН. 1962. № 3. С. 460.

2. Миронов В.Ф., Гар Т.К. Органические соединения германия. М.: Наука, 1967. С. 363.
3. Миронов В.Ф., Калинина Л.Н., Гар Т.К. // ЖОХ. 1968. Т. 39. Вып. 11. С. 2486.
4. Лахтин В.Г., Князев С.П., Павлов К.В., Гусельников Л.Е., Буравцева Е.Н., Куянцева Н.А., Паршкова Л.А., Мидько А.А., Быковченко В.Г., Кисин А.В., Чернышев Е.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 756; *Lakhtin V.G., Knyazev S.P., Pavlov K.V., Gusel'nikov L.E., Buravtseva E.N., Kuyantseva N.A., Parshkova L.A., Mid'ko A.A., Bykovchenko V.G., Kisin A.V., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 5. P. 898. doi 10.1134/S1070363208050101
5. Щербинин В.В., Пушкина О.Ю., Криволапова О.В., Быковченко В.Г., Хромых Н.Н., Комаленкова Н.Г., Чернышев Е.А. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 2015; *Shcherbinin V.V., Krivolapova O.V., Bykovchenko V.G., Pushkina O.Yu., Khromykh N.N., Komalenkova N.G., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 12. P. 1907. doi 10.1023/A:1023455010746
6. Щербинин В.В., Криволапова О.В., Быковченко В.Г., Пушкина О.Ю., Хромых Н.Н., Комаленкова Н.Г., Чернышев Е.А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 581; *Shcherbinin V.V., Krivolapova O.V., Bykovchenko V.G., Pushkina O.Yu., Khromykh N.N., Komalenkova N.G., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 4. P. 540. doi 10.1023/A:1012327017109
7. Миронов В.Ф., Гар Т.К. // ЖОХ. 1975. Т. 45. Вып. 1. С. 103.
8. Нефедов О.М., Колесников С.П., Шейченко В.И., Шейнкер Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 3. С. 589.
9. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, ОХН. 1966. № 2. С. 201; *Nefedov O.M., Kolesnikov S.P.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1966. Vol. 15. P. 187. doi 10.1007/BF00856036

Interaction of Trichlorogermane Etherate and Trimethylgermane with 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyl-1,3-disiloxane

V. G. Lakhtin^a, A. I. Blagushina^{a,*}, N. V. Ushakov^b, I. B. Sokolskaya^a, D. A. Efimenko^a,
I. A. Semyashkina^a, I. A. Gritskova^c, N. G. Komalenkova^a, and P. A. Storozheko^a

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

^b A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 199911 Russia

^c MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, 199454 Russia

*e-mail: n_blag@list.ru

Received January 19, 2020; revised January 19, 2020; accepted January 27, 2020

The effect of the ratio of the starting reagents tetramethyldisiloxane–germanium tetrachloride–diethyl ether on the structure and reactivity of the resulting trichlorogermane etherate complexes was studied. The possibility of carrying out the reaction of 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-1,3-disiloxane with the obtained etherates was investigated. The hydrogermylation reaction of 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-1,3-disiloxane with trimethylgermane in the presence of a Karstedt catalyst was studied. The reaction is highly selective, it proceeds exclusively against the Markovnikov rule, both hydrogermylation products are obtained – on one and on both double bonds of tetravinyl disiloxane.

Keywords: etherate, trichlorogermane, 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-1,3-disiloxane, germanium tetrachloride, vinyl groups, siloxanes