

ГИДРОГЕРМИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ И -ГЕРМАНОВ

© 2023 г. В. Г. Лахтин^{1,*}, Д. А. Ефименко¹, А. К. Шестакова¹, А. М. Филиппов¹, И. Б. Сокольская¹, Н. И. Кирилина¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, и. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Поступило в редакцию 14 марта 2023 г.

После доработки 14 марта 2023 г.

Принято к печати 28 марта 2023 г.

Исследованы реакции гидрогермилирования аллилсиланов и -германов R_3MAlI ($M = Si, Ge$; $R = Cl, EtO, Me$) гидридгерманами R_3GeH ($R = Cl, Me$) и эфиром трихлоргермана $2Et_2O \cdot HGeCl_3$. Установлено, что в реакциях с эфиром образуются небольшие количества продуктов моно- (β - и γ -аддукты) и двойного гермилирования и, в основном, полимеры. При гидрогермилировании Me_3SiAlI трихлоргерманом зафиксированы незначительные количества β -аддукта, но, главным образом, во всей серии опытов с Cl_3GeH образуются γ -аддукты. В каталитических реакциях аллилсиланов и -германов с триметилгерманом независимо от обрамления атомов кремния и германия образуются исключительно γ -аддукты. Предложена схема возможного протекания изучаемых реакций. С помощью методов газожидкостной хроматографии, спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация синтезированных соединений

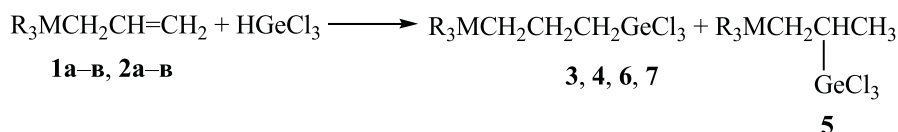
Ключевые слова: аллилсилан, аллилгерман, гидридгерман, гидрогермилирование, катализатор Карстедта, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S00444460X23040078, **EDN:** ATTPGG

Ранее мы сообщали о гидросилилировании аллилгерманов и аллилсиланов [1, 2], где отмечали потенциальную полезность получаемых аддуктов – 1,3-бис(силлил/гермил)пропанов. Такие соединения могут найти применение при создании солнечных батарей, а также в синтезе новых биологически активных соединений. Продолжая исследования в этом направлении в данной работе мы изучали взаимодействие аллилсиланов и аллилгерманов общей формулы R_3MAlI , ($M = Si, Ge$; $R = Cl, OEt, Me$) с доступными гидридгерманами – трихлоргерманом, триметилгерманом и эфиром трихлоргермана, поскольку в некоторых случаях этот путь получения целевых 1,3-бис(силлил/гермил)пропанов представляется более предпочтительным.

До настоящего исследования сведения о гидрогермилировании аллилсиланов и аллилгерманов содержались лишь в нескольких работах. В статьях [3, 4] сообщалось о гидрогермилировании трихлоргерманом аллилтрихлорсилана и аллилтрихлоргермана. Эти реакции успешно проводились в отсутствие катализаторов. В работе [5] изучалось присоединение триэтилгермана к аллилтриэтилгерману на гетерогенном платиновом катализаторе (Pt/асбест). В статьях [6, 7] сообщалось о гидрогермилировании аллилтрифенилгермана и -силана трифенилгерманом в присутствии перекиси бензоила, а в работе [8] авторам удалось присоединить триэтилгерман к аллилсилатрану, используя родиевый катализатор $Rhacac(CO)_2$. Имеется также сообщение о взаимодействии те-

Схема 1.



M = Si, R = Cl (**1a**), OEt (**1b**), Me (**1v**); M = Ge, R = Cl (**2a**), OEt (**2b**), Me (**2v**); M = Si, R = Cl (**3**), Me (**4**, **5**); M = Ge, R = Cl (**6**), Me (**7**).

трааллилстанана с трифенилгерманом, где вместо ожидаемых Sn/Ge аддуктов, образуется продукт перераспределения – 1,3-бис(трифенилгермил)-пропан [9].

Известно, что в реакциях эфиратных комплексов трихлоргермана с непредельными соединениями часто превалирует образование полимерных продуктов. Так при взаимодействии $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ с этиленом образуется полимер $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-]_n$ [10–12]. Введение силильного заместителя в молекулу этилена не оказывает существенного влияния на эти реакции – при взаимодействии метилхлорвинилсиланов $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ($n = 0-3$) с эфиратом трихлоргермана с незначительными выходами были получены смеси аддуктов – α - и β -изомеры (5–11%) и продукты двойного гермилирования (~5–7%), но в основном образуются неперегоняемые вязкие продукты [13, 14]. Можно было предположить, что реакции $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с аллилсиланами и -германами будут протекать также с преимущественным образованием полимеров. Однако соединения $\equiv\text{MCH}=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (M = Si, Ge) – это структурно различные соеди-

нения и в некоторых реакциях по кратной связи ведут себя по-разному. Например, в реакциях гидросилилирования винилсиланы образуют смеси α - и β -изомеров, и доля α -изомера бывает весьма существенной [15], в то время как аллилсиланы образуют исключительно γ -аддукты [2]. Поэтому нами также изучены реакции аллилсиланов и -германов с эфиратом трихлоргермана.

Взаимодействие с трихлоргерманом. Взаимодействие аллилсиланов **1a–v** и -германов **2a–v** с трихлоргерманом проводили в обычных условиях без катализаторов (схема 1).

В процессе прибавления HGeCl_3 к аллильным производным протекала экзотермическая реакция и в зависимости от скорости прибавления возможно повышение температуры реакционной массы до 80–90°C. В реакциях с аллилсиланами **1a** и **1v** и -германами **2a** и **2v** образуются в основном γ -аддукты. Незначительные количества β -аддукта были зафиксированы лишь в реакции с олефином **1v** (табл. 1, оп. № 3), продуктов двойного гермилирования не было обнаружено. Следует отметить, что в данных реакциях образуются также непер-

Таблица 1. Гидрогермилирование аллилсиланов и -германов трихлоргерманом

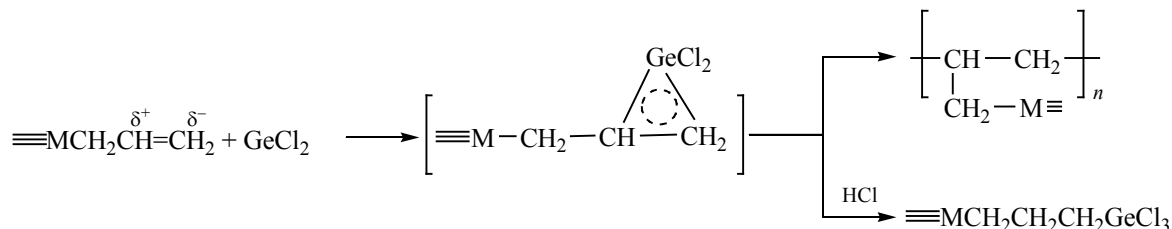
№ опыта	Исходный олефин	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C	n_D^{20}
1	1a	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (3)	72.1	110/5	1.5042
2	1b	–	–	–	–
3	1v	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (4) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{GeCl}_3$ (5)	44.4 9.7	58–60 (2–3) ^a	1.4751 ^a
4	2a	$\text{Cl}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (6)	67.3	120 (3)	1.5305
5	2b	–	–	–	–
6	2v	$\text{Me}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (7)	42.7	77 (1–2)	1.4883

^a γ - и β -изомеры выделены одной фракцией, выходы рассчитаны с помощью методов газожидкостной хроматографии и ЯМР ¹H.

Схема 2.



Схема 3.



гоняемые кубовые остатки, количества которых увеличиваются при переходе от трихлорных к триметильным производным. В этом же направлении снижаются и выходы получаемых аддуктов.

При наличии в исходных олефинах группировки $(\text{EtO})_3\text{M}$ образуются лишь вязкие неперегоняемые продукты, в которых, по данным ЯМР ^1H , преобладают сигналы этоксигрупп. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для реакций гидрогермирования непредельных соединений гидридгерманами R_3GeH ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Alk}$) предполагались разные механизмы с участием частиц различной природы: ионный механизм [16], электрофильное присоединение с последовательным образованием π - и σ -комплексов [17], образование промежуточных трехчленных гетероциклов с последующей атакой его хлористым водородом [11, 12]. Среди гидридгерманов HGeCl_3 выделяется своей крайне высокой реакционной способностью в реакциях присоединения по кратным углерод-углеродным связям. Это соединение в зависимости от среды и природы реагентов может выступать как источник и дихлоргермилена, и трихлоргермильного аниона [18] (схема 2).

Авторы работы [19] при помощи квантово-химических расчетов показали, что при наличии в аллильном фрагменте силильной группы $(\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$ связь $\text{Si}-\text{C}$ находится практически параллельно π -электронному облаку кратной связи $\text{C}=\text{C}$, что обуславливает σ, π -гиперсопряжение и способствует смещению электронной

плотности на γ -углеродный атом. Последующие исследования каталитических реакций гидросилилирования аллилгерманов и -силанов [1, 2] позволяют предположить, что для аллильных соединений $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) независимо от характера заместителей у атомов кремния и германия ($\text{Cl}_3\text{M}, \text{Me}_3\text{M}$) относительно больший отрицательный заряд все равно будет находиться на крайнем атоме углерода. Поэтому маловероятно, что при нуклеофильном присоединении аниона GeCl_3^- по кратной связи аллильной группы, он будет координироваться с крайним углеродным атомом.

Если рассматривать электрофильное присоединение трихлоргермана, то вызывает сомнение возможность координации протона H^+ с β -, а не с γ -атомом углерода при образовании промежуточных π -, а затем σ -комплексов на первых стадиях реакции.

Наиболее вероятным представляется протекание этих реакций через образование нестойких трехчленных гетероциклов, так как при присоединении гермилена GeCl_2 к олефину возможна делокализация электронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$. В этом случае в результате последующей атаки промежуточного гермациклопропанового интермедата хлористым водородом, возможно образование γ -аддукта (схема 3).

Следует отметить, что β -аддукт был получен только при участии олефина **1в**, имеющего группировку Me_3Si , которая является наиболее

Схема 4.

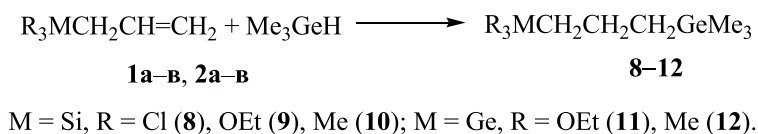
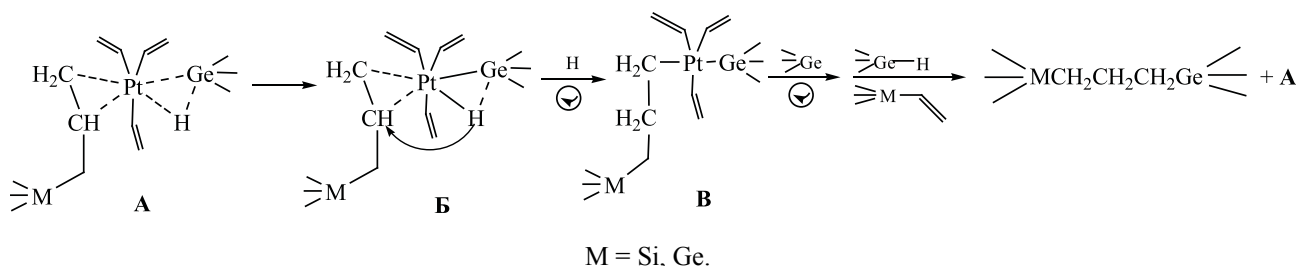


Схема 5.



электронодонорной в данном ряду исходных реагентов. Возможно, что именно ее наличие способствует образованию β -изомера.

Взаимодействие с триметилгерманом. Была проведена серия реакций с триметилгерманом. При взаимодействии Cl_3SiAlI с Me_3GeH в присутствии катализатора Карstedта в обычных условиях реакция протекает медленно: за 4 ч выход целевого силилгермилпропана **10** не превышает 14%, но в запаянной ампуле при $60^\circ C$ за 4 ч выход аддукта $Me_3Si(CH_2)_3GeMe_3$ достигает 73.8%, а при $100^\circ C$ и той же продолжительности – 84.0%. Все реакции этой серии проводили в запаянных ампулах. В отсутствие катализатора реакции не протекают. Независимо от обрамления атомов кремния и германия в исходных неопределенных соединениях образуются исключительно γ -аддукты (схема 4). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Наиболее реакционноспособными в данных реакциях оказались Me_3M -производные Me_3SiAlI и Me_3GeAlI (табл. 2, оп. № 3, 6). Значительно меньшую реакционную способность показали олефины с Cl_3M -группировками: в реакции аллилтрихлорсилана с триметилгерманом при $60^\circ C$ и продолжительности 4 ч выход аддукта **8** составил всего лишь 34%. В более жестких условиях ($100^\circ C$, 4 ч)

удается повысить выход этого аддукта до 52% (табл. 2, оп. № 1). Аллилтрихлоргерман (табл. 2, оп. № 4) не вступал в данную реакцию даже при $110-120^\circ C$.

Реакционная способность этоксипроизводных $(EtO)_3SiAlI$ и $(EtO)_3GeAlI$ в изучаемых реакциях занимает промежуточное положение между Me_3M - и Cl_3M -замещенными аллилами. При $60^\circ C$ за 4 ч выход аддуктов **9** и **11** составил 61.3 и 15.3% соответственно. Ужесточение условий проведения ($100^\circ C$, 4 ч) позволило увеличить выходы аддуктов до 70.2 и 20.7% (табл. 2, оп. № 2, 5).

Реакции этой серии – каталитические, и полученные результаты вполне объяснимы предложенной нами ранее схемой [1, 2] (схема 5). На первой стадии происходит образование π -комплекса **A** и активация германа. Поскольку в конечном итоге образуются только γ -аддукты, то можно предположить преимущественную координацию атома металла с γ -углеродным атомом олефина, на котором, как было сказано выше, сосредоточена максимальная электронная плотность. На следующем этапе на каталитическом центре происходит взаимодействие активированного гидрогермана с координированным олефином, при этом атом водорода присоединяется к β -атому углерода (**B**→**B**). Этот

Таблица 2. Гидрогермилирование аллилсиланов и -германов триметилгерманом (100°C, 4 ч)

№ опыта	Исходный олефин	Продукт реакции	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n_D^{20}	Выход, %
1	1a	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (8)	89 (12)	1.4612	52.5
2	1б	$(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (9)	102–103 (2)	1.4263	70.2
3	1в	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (10)	74 (15)	1.4369	84.0
4	2a	$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$	–	–	–
5	2б	$(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (11)	105–106 (2)	1.4432	20.7
6	2в	$\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (12)	77 (15)	1.4515	74.3

процесс будет проходить тем легче, чем больше дефицит электронной плотности на β -атоме углерода и чем больше степень гидридности атома водорода гидрогермана. Известно, что атом водорода в гидридгерманах $\text{Alk}_3\text{Ge}^+\text{H}^-$ имеет гидридный характер [16].

Реакционная способность олефинов в данных реакциях снижается в ряду: $\text{Me}_3\text{M} > (\text{EtO})_3\text{M} > \text{Cl}_3\text{M}$. При этом в той же последовательности увеличиваются значения химических сдвигов протонов метиленовых звеньев $\equiv\text{MCH}_2$ в исходных олефинах: для кремниевых (м. д.) Me_3SiCH_2 (1.54) < $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2$ (1.63) < Cl_3SiCH_2 (2.35) и для германиевых: Me_3GeCH_2 (1.67) < $(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2$ (2.11) < Cl_3GeCH_2 (2.89), так же как и в получаемых аддуктах: для кремниевых (м. д.) Me_3SiCH_2 (0.56) < $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2$ (0.67) < Cl_3SiCH_2 (0.87) и для германиевых Me_3GeCH_2 (0.77) < $(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2$ (1.56). Это качественно подтверждает увеличение электроотрицательности группировок R_3M в данном ряду. Следовательно, чем выше электроотрицательности группировок R_3M , тем больше вероятность частичного смещения электронной плотности на β -атом углерода и тем меньше вероятность присоединения к нему H^- триметилгермана. Поэтому, при наличии в исходных олефинах электронодонорных групп Me_3M , по-видимому, не происходит смещения электронной плотности на β -атом углерода и H^- легко присоединяется к нему. Если исходный олефин содержит электроноакцепторные группы Cl_3M , то имеет место смещение электронной плотности, что существенно затрудняет присоединение H^- к β -атому углерода. Это подтверждается экспериментальными данными. Исходный олефин **2a** имеет наиболее электроотрицательную группу

Cl_3Ge и при этом взаимодействия с триметилгерманом не происходит.

Взаимодействие с эфиром трихлоргермана. Взаимодействие Cl_3SiAlI и Cl_3GeAlI с эфиром трихлоргермана протекает спокойно. При прикапывании к указанным хлоридам $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ наблюдается лишь незначительный разогрев реакционной массы (на 5–7°C). При этом смесь остается гомогенной, ни расслаивания, ни выпадения осадка не наблюдается.

Проведенные исследования показали, что в данных реакциях также, как и с винилсиланами, преобладает образование полимеров. Так, при взаимодействии аллилтрихлорсилана с эфиром трихлоргермана после отгонки эфира при атмосферном давлении вакуумной разгонкой удалось отогнать лишь ~28–30 мас% от всей реакционной массы жидкой фракции (без учета эфира). Анализ отогнанных фракций методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) показал, что реакция протекает в двух направлениях: присоединение Cl_3GeH по кратной связи и двойное гермилирование. В данной реакции наряду с γ -аддуктом **3** были зафиксированы два продукта двойного гермилирования **13a** и **13б** (в последнем случае один атом хлора у кремния замещен на EtO-группу), о чем однозначно свидетельствуют данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (схема 6). В этой реакции продукты β -присоединения трихлоргермана зафиксированы не были.

Полученный кубовый остаток из-за наличия реакционноспособных этокси групп, представлял собой, по-видимому, набор полимеров хаотичной пространственной структуры. В спектре ЯМР ^1H имеются многочисленные сигналы в широкой

Схема 6.

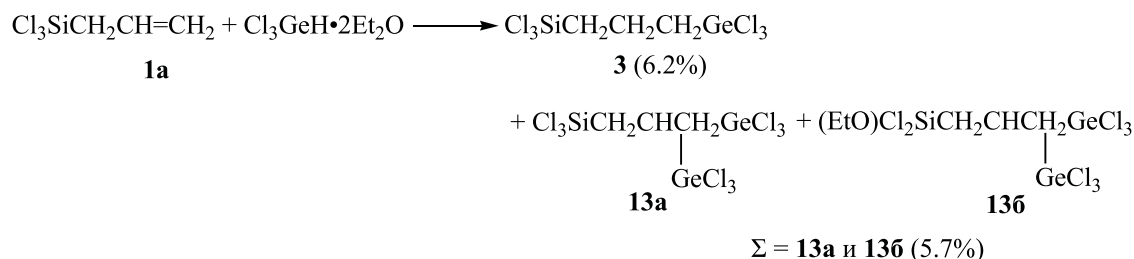
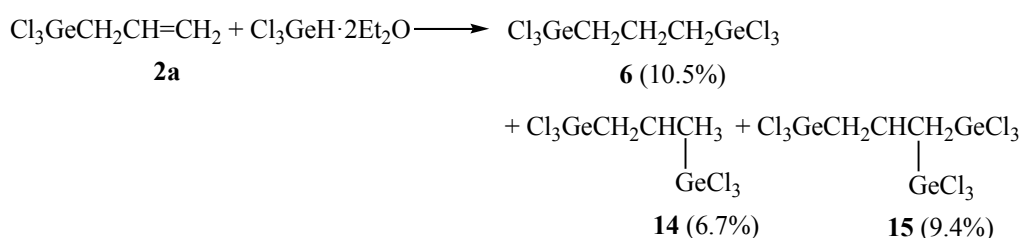


Схема 7.



области химических сдвигов: 2.25–2.85 д. д (4H, CH_2CHCH_2) и 2.95–3.25 м (1H, CH_2CHCH_2), очевидно, относящиеся к пропановым звеньям. Здесь также присутствовали сигналы протонов этоксигрупп при 1.25–1.40 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) и 3.95–4.10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

В опыте с аллилтрихлоргерманом реакция протекает более селективно: после отгонки эфира при помощи вакуумной разгонки удалось отогнать ~36 мас% от всей реакционной массы (без учета эфира), кубовый остаток был меньше, отогнанные фракции содержали три основных соединения – γ - и β -аддукты **6** и **14** и продукт двойного гермилирования **15** (схема 7). В данной реакции не происходил обмен $\text{Cl} \leftrightarrow \text{EtO}$ и полученные соединения содержали только Cl_3Ge -группы, что подтверждает их стабильность в эфирной среде. Эти результаты вполне объяснимы разницей в реакционной способности связей $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Ge}-\text{Cl}$ в реакциях алкоксилирования [20].

В спектре ЯМР ^1H кубового остатка наблюдаются сигналы при 2.50–2.75 (4H, CH_2CHCH_2) и 3.10–3.20 (1H, CH_2CHCH_2), причем по соотношению интегральных интенсивностей они являются основными, что может свидетельствовать

о наличии полимера нерегулярной структуры, содержащего в основном чередующиеся звенья $[-\text{Cl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)-]$.

В этих реакциях из-за малых выходов образующихся продуктов гидрогермилирования выделялись не индивидуальные соединения, а фракции, содержащие их смеси. Идентификация аддуктов проведена методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ХМС. Выходы рассчитаны с помощью газожидкостной хроматографии и ЯМР ^1H .

Реакции $(\text{EtO})_3\text{SiAlI}$ и $(\text{EtO})_3\text{GeAlI}$ с эфиром трихлоргермана более экзотермичны. При прибавлении $\text{Cl}_3\text{GeH}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ температура реакционной массы поднимается до 45–50°C. После медленного прибавления и выдержки в течение 2 ч при перемешивании при комнатной температуре повышается вязкость реакционных смесей, но они остаются прозрачными. Однако уже на стадии отгонки эфира цвет реакционной массы в опыте с $(\text{EtO})_3\text{SiAlI}$ начинает меняться на оранжевый, а при вакуумной разгонке весь кубовый остаток превращается в темно-оранжевую вязкую неперегоняемую массу. В опыте с $(\text{EtO})_3\text{GeAlI}$ кубовый остаток остается прозрачным и бесцветным. Жидкие продукты в этих опытах выделить не удалось.

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов гидрогермирования

№	Атом	δ_{H} , м. д	Атом	δ_{C} , м. д. ($^1J_{\text{CH}}$, Гц)
3		$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹	1.58 м	C ¹	25.58 (123.9)
	H ²	2.07 м	C ²	16.88 (127.6)
	H ³	2.16 м	C ³	34.07 (135.4)
4		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹	0.670 м	C ¹	18.98 (117.8)
	H ²	1.764 м	C ²	18.34 (129.0)
	H ³	2.107 м	C ³	36.80 (134.5)
	H ⁴	0.016 с	C ⁴	-1.83 (118.6)
5		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2\text{GeCl}_3\text{CH}_3^3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	0.83 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.5, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 12.9 Гц), 1.15 д. д. к ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.5, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.5, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.5 Гц)	C ¹	18.13 (138.8)
	H ²	2.37 д. к. д ($^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 12.9, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.5, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3 Гц)	C ²	38.01 (136.2)
	H ³	1.38 д. д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.5 Гц)	C ³	16.29 (128.7)
	H ⁴	0.10 с	C ⁴	-0.84 (119.0)
6		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹ , H ³	2.17 м	C ¹ , C ³	32.78 (134.1)
	H ²	2.19 м	C ²	28.09 (134.5)
10		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeMe}_3^5$		
	H ¹	0.56 м	C ¹	20.88 (117.2)
	H ²	1.43 м	C ²	19.68 (125.5)
	H ³	0.78 м	C ³	21.44 (123.5)
	H ⁴	0.01 с	C ⁴	-1.47 (118.3)
	H ⁵	0.12 с	C ⁵	-2.13 (124.4)
13a		$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2\text{GeCl}_3\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	2.02 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 16.2, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.3 Гц), 2.16 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 16.2, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.5 Гц)	C ¹	25.96 (124.8)
	H ²	3.01 м	C ²	34.00 (138.7)
	H ^{3a} , H ^{3b}	2.52 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.6, $^3J_{\text{H}^3\text{aH}^3}$ 8.0 Гц), 2.65 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.6, $^3J_{\text{H}^3\text{bH}^2}$ 5.7)	C ³	34.06 (135.2)
136		$\text{Cl}_2(\text{CH}_3^5\text{CH}_2^4\text{O})\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	1.75 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 15.9, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.5 Гц), 1.86 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 15.9, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.4 Гц)	C ¹	22.0 (123.8)
	H ²	2.98 м	C ²	34.73 (139.2)
	H ^{3a} , H ^{3b}	2.57 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.4, $^3J_{\text{H}^3\text{aH}^2}$ 7.8 Гц), 2.62 ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.4, $^3J_{\text{H}^3\text{bH}^2}$ 6.8 Гц)	C ³	34.30 (134.2)
	H ⁴	4.04 к ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 7.0 Гц)	C ⁴	61.41 (146.0)
	H ⁵	1.34 т ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 7.0 Гц)	C ⁵	17.30 (126.9)
14		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_3^3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	2.29 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 13.6, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 13.4 Гц), 2.53 д. д. к ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 13.6, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.6, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ¹	33.99 (135.1)
	H ²	2.71 д. к. д ($^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 13.4, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ²	34.67 (137.6)
	H ³	1.57 д. д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ³	15.17 (139.9)
15		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{3a}	2.54 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.7, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.7 Гц), 2.65 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.7, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.1 Гц)	C ¹ , C ³	33.31 (135.6)
	H ^{1b} , H ^{3b}			
	H ²	3.13 м	C ²	34.31 (139.2)

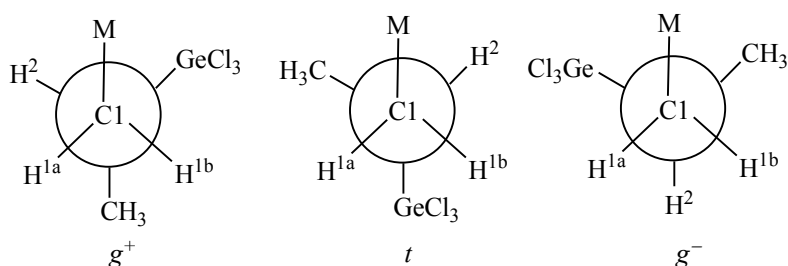


Рис. 1. Возможные конформации β -аддуктов **5** ($M = \text{SiMe}_3$) и **14** ($M = \text{GeCl}_3$).

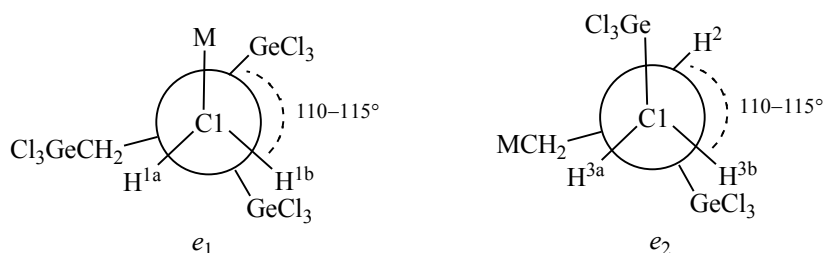


Рис. 2. Преимущественные конформации продуктов двойного гермилирования ($M = \text{SiCl}_3, \text{SiCl}_2(\text{OEt})$ и GeCl_3): e_1 – заслоненная конформация в проекции по связи $\text{C}^1\text{--C}^2$, e_2 – заслоненная конформация в проекции по связи $\text{C}^3\text{--C}^2$.

Не удалось выделить аддукты и в аналогичных реакциях с Me_3M -производными. Здесь также были получены лишь вязкие неперегоняемые массы.

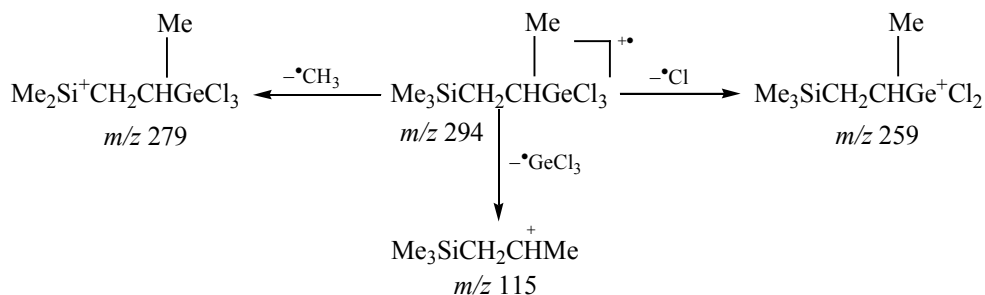
Исследование методом ЯМР. Все продукты реакций гидрогермилирования, которые удалось выделить из реакционных смесей, были охарактеризованы данными ЯМР ^1H . При этом следует отметить следующее. Спектры ЯМР ^1H всех γ -аддуктов представляют собой набор сложных мультиплетов непервого порядка (двух или трех в зависимости от заместителей на концах пропановой цепи), детальный анализ мультиплетной структуры которых не входит в задачу настоящего исследования.

Напротив, протонные спектры β -аддуктов и продуктов двойного гермилирования имеют существенно более простую структуру мультиплетов и были нами расшифрованы полностью. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C было сделано с использованием двумерных спектров ЯМР COSY и HSQC [21]. В табл. 3 приведены результаты анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C образовавшихся в данном процессе β -аддуктов и продуктов двойного гермилирования, а также соответствующих γ -аддуктов.

Из приведенных в табл. 3 данных особый интерес представляют значения вицинальных КССВ между протонами метиленовой группы при C^1 или C^3 и метиновым протоном при C^2 . Метиленовые протоны являются химически неэквивалентными из-за наличия асимметрического центра при атоме углерода C^2 , содержащем три разных заместителя (рис. 1, 2), и имеют разные химические сдвиги и разные константы спин-спинового взаимодействия с соседним метиновым протоном. Значения этих констант являются весьма информативными и позволяют охарактеризовать конформацию молекулы. Теоретическая зависимость значений вицинальных КССВ от двугранного угла во фрагменте H--C--C--H описывается уравнением Карплуса [22]. Соответствующая функция имеет два максимума: при значении двугранного угла 180° (14–16 Гц) и 0° (9–11 Гц). Минимальное значение наблюдается для двугранного угла в 90° .

Для соединений **5** и **14** теоретически возможны три конформера, различающиеся взаимным расположением металлоорганических групп (рис. 1). Сильнопольные протоны при C^1 в этих соединениях имеют константы с H^2 порядка 13.6–14.5 Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении

Схема 8.



относительно метинового протона H^2 (конформеры g^+ и t на рис. 1). При этом конформация g^+ представляется менее вероятной, чем t , из-за существенного стерического и электростатического отталкивания двух металлоорганических групп в *gosh*-положении. Таким образом, на основании анализа данных ЯМР ^1H можно сделать вывод о том, что образовавшиеся в результате реакции гидрогермирования β -аддукты **5** и **14** находятся преимущественно в конформации с *транс*-расположением металлоорганических групп.

В отличие от β -аддуктов значения вицинальных констант метиленовых протонов при C^1 и C^3 с метиновым протоном H^2 в продуктах двойного гермирования **13a**, **13b** и **15** имеют близкие значения (6–8 Гц), которые соответствуют двугранным углам 110–130°. Это свидетельствует о том, что как по связи $\text{C}^1\text{--C}^2$, так и по связи $\text{C}^3\text{--C}^2$ в этих соединениях реализуются заслоненные конформации (рис. 2).

Важную информацию о характере элементоорганических заместителей могут дать прямые константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ в алкильных группах, непосредственно связанных с элементом. Анализ литературных данных показывает [23], что величина константы зависит от электроотрицательности как самого элемента, так и заместителей при нем. При этом, чем больше суммарная электроотрицательность, тем больше значение прямой константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$. Из данных табл. 3 следует, что для метилов в группе SiMe_3 наблюдаются наименьшие по величине константы (117–119 Гц), а в группе GeMe_3 константы заметно увеличиваются (124.4 Гц в соединении **10**). Для CH_2 - и CH -групп,

непосредственно связанных с группой GeCl_3 , прямые $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ константы приобретают наибольшие значения (α -эффект, 134–139 Гц). Следует отметить, что влияние группы GeCl_3 распространяется даже на атомы углерода, удаленные от германия на две связи (β -эффект, 134–138 Гц). Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о том, что совокупная электроотрицательность группы GeCl_3 заметно выше, чем группы GeMe_3 .

Масс-спектрометрическое исследование.

Состав продуктов реакции **4**–**12** подтвержден данными масс-спектрометрии. Анализ соединений **4** и **5** показал их совпадение по катионам m/z 279 и 259. Отличительной особенностью масс-спектра аддукта **5** является фрагментация по схеме 8, приводящая к образованию высокой интенсивности катиона m/z 115, что не наблюдается для соединения **4**.

Для соединений **8**, **10**, **11** и **12** характерным является образование катиона максимальной интенсивности Me_3Ge^+ с m/z 119, не зависящее от присутствия на втором конце молекулы атомов хлора, метильных или этокси групп при атомах кремния или германия. В то же время образование m/z 119 не характерно для соединения **9**.

При фрагментации соединений **9** и **11** в условиях электронной ионизации (ЭИ) в масс-спектрах наблюдается несколько наборов катионов. Каждый набор содержит большое число масс-спектральных линий (от 11 до 15), что напрямую связано не только с присутствием пяти стабильных изотопов германия, но и с лабильными свойствами этих молекул. Наиболее интенсивными в каждом наборе являются, как правило, катионы, содержащие изотоп ^{74}Ge , и по ним исследовали масс-спектры.

Схема 9.

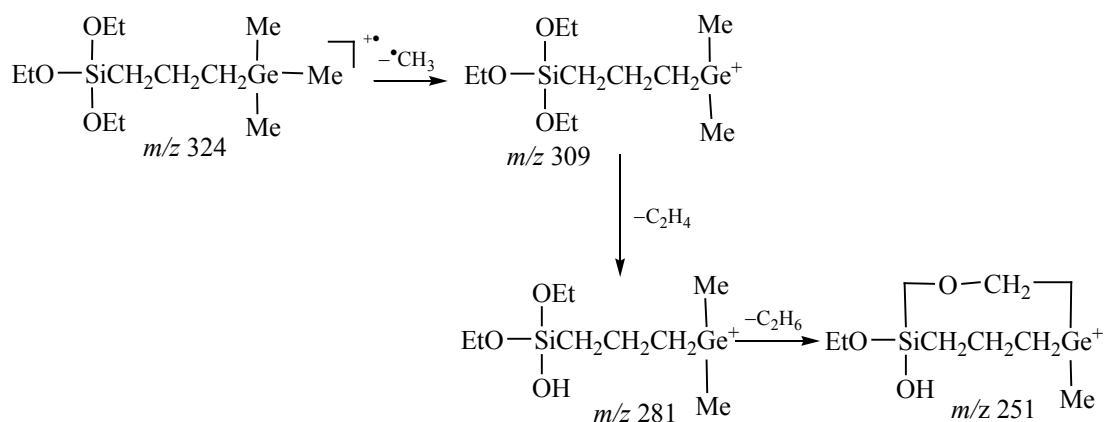
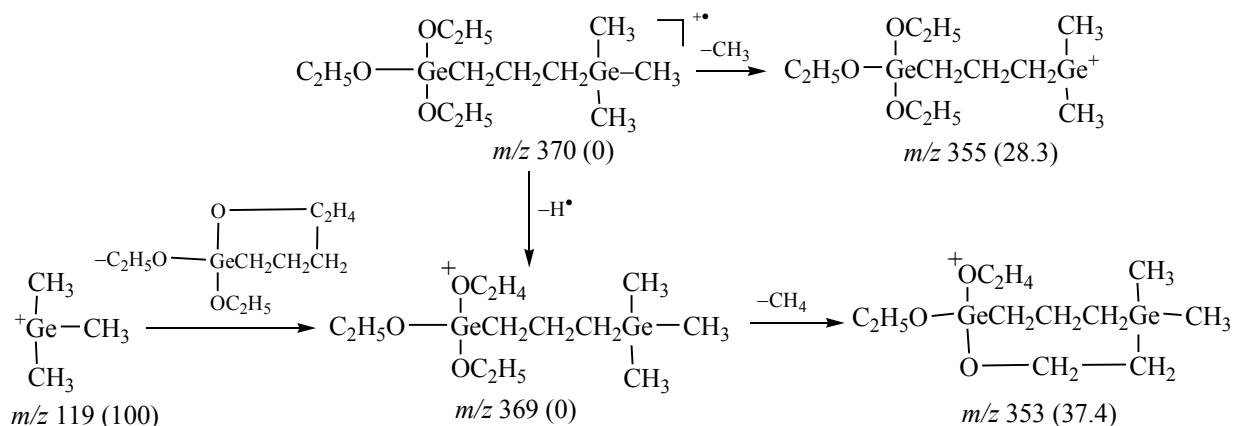


Схема 10.



Необходимо особо отметить фрагментацию соединений **9** и **11**, содержащих этоксигруппы. Фрагментация соединения **9** с тремя этоксигруппами при атоме кремния после отрыва радикала $\cdot\text{CH}_3$ приводит к появлению катиона m/z 309 (100%), а при последующем элиминировании C_2H_4 – к катиону m/z 281 (29%). При дальнейшем элиминировании одной CH_3 -группы от Ge из m/z 281 и второй от этоксигруппы образуется циклический катион с m/z 251 (схема 9).

Для соединения **11** катион m/z 355 образуется из молекулярного иона m/z 370 в результате отрыва метильного радикала (схема 10). Параллельный отрыв от m/z 370 атома водорода приводит к образованию неустойчивого катиона m/z 369, который фрагментирует по двум направлениям: до катио-

на Me_3Ge^+ с m/z 119 после элиминирования цикла массой 250 Да и до циклического катиона с m/z 353 после выброса CH_4 (схема 10). Таким образом, наличие этоксигрупп в изучаемых аддуктах делает их лабильными в условиях электронной ионизации и способствует образованию циклических катионов.

В настоящей работе установлено, что в каталитических реакциях гидрогермилирования аллилсиланов и -германов образуются исключительно γ -аддукты. При этом увеличение электроотрицательности силильной (гермилльной) группы в исходных олефинах существенно снижает их реакционную способность. В некаталитических реакциях с трихлоргерманом возможно образование β -аддуктов. В данном случае выходы продуктов

присоединения HGeCl_3 снижаются при переходе от Cl_3M к Me_3M и в той же последовательности увеличиваются количества полимеров. При наличии в исходных олефинах группировки $(\text{EtO})_3\text{M}$ образование аддуктов имеет место только в реакциях с триметилгерманом. Показано, что реакции аллильных производных $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) с эфиром трихлоргермана неселективны и приводят в основном к образованию полимерных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Количественное определение исходных соединений и продуктов реакции проводили методом ГЖХ на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в изотермических условиях при температуре 110°C капиллярной колонки НР-1 ($30 \times 0.32 \times 0.25$) и температуре 230°C испарителя и детектора по теплопроводности. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 600 с рабочей частотой 600.03 МГц для ядер ^1H при 303 К для растворов в дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Для исследований методом ЯМР было использовано оборудование Центра коллективного пользования Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений.

Для идентификации полученных соединений использовали также хромато-масс-спектрометр с ионной ловушкой 240 Ion Trap GC/MS Agilent Technologies и энергией ионизирующих электронов 70 эВ (метод ХМС). Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку DB-1 ($25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$). Соединения растворяли в гексане. Навеску образца в количестве 3 мг вносили в 1 мл растворителя и с помощью автоэмплера вводили 1 мкл пробы в испаритель хроматографа при 240°C . Разделение газового потока составляло 1:30, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) 1 мл/мин. Анализ начинали при температуре 50°C в изотерме 0.5 мин, затем нагревали до 200°C со скоростью 10 град/мин. Для идентификации исследуемых соединений использовали электронную библиотеку масс-спектров NIST 11 [24].

Аллилтрихлорсилан **1a** получали по методике [25], аллилтриметилсилан **1в** – по методике [26],

но в качестве реактива Гриньяра использовали MeMgCl . Аллилтрихлоргерман **2a** получали по методике [27], аллилтриметилгерман **2в** – по методике [28]. Триэтоксипроизводные **1б** и **2б** получали этоксилированием соответствующих хлорпроизводных **1a** и **2a**. В качестве акцептора хлористого водорода использовали триэтиламин [29].

1-Трихлорсиллил-3-трихлоргермилпропан (3). Выход 72.1%, т. кип. $115\text{--}117^\circ\text{C}$ (5 мм рт. ст.) {т. кип. $74\text{--}75^\circ\text{C}$ (1.5 мм рт. ст.) [24]}, n_D^{20} 1.5042 (n_D^{20} 1.5040 [24]). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (0) $[\text{M}]^+$, 323(6), 321 (7.5), 319 (9) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 179 (17), 178 (38), 177 (45), 176 (100), 174 (85) $[\text{M} - 180]^+$, 135 (23), 133 (18), 117 (8.5), 115 (13.5), 42 (12), 39 (11).

1-Триметилсиллил-3-трихлоргермилпропан (4). Выход 44.4% (ГЖХ, ЯМР ^1H), т. кип. смеси β - и γ -изомеров $58\text{--}60^\circ\text{C}$ (2–3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4751. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 259 (50) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 223 (8) $[259 - \text{HCl}]^+$.

1-Триметилсиллил-2-трихлоргермилпропан (5). Выход 9.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (15) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 259 (8) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 115 (92), 89 (31), 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

1,3-Бис(трихлоргермил)пропан (6). Выход 67.3%, т. кип. 120°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5305. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 400 (0) $[\text{M}]^+$, 365 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 220 (43.1) $[\text{M} - \text{HGeCl}_3]^+$.

1-Триметилгермил-3-трихлоргермилпропан (7). Выход 42.7%, т. кип. 77°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4883. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9H, Me_3Ge), 0.85–0.92 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.78–1.92 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08–2.15 м (2H, CH_2GeCl_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (0) $[\text{M}]^+$, 325 (12) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 179 (6,7) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3]^+$, 159 (1.2) $[179 - \text{Cl} + \text{Me}]^+$, 139 (15.6) $[159 - \text{Cl} + \text{Me}]^+$, 119 (100) $[\text{GeMe}_3]^+$, 105 (7.5) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (19.9) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1-Трихлорсиллил-3-триметилгермилпропан (8). Выход 52.5%, т. кип. $88\text{--}89^\circ\text{C}$ (12 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4612. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.17 с (9H, Me_3Si), 0.83–0.90 м (2H, CH_2Ge), 1.45–1.52 м (2H, CH_2Si), 1.67–1.74 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (15.4) $[\text{M} - 15]^+$, 119 (100) $[\text{GeMe}_3]^+$, 105 (28.6) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (13.5) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1-Триэтоксисил-3-триметилгермилпропан (9). Выход 70.2%, т. кип. 102–103°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4263. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.09 с (9H, Me_3Ge), 0.65–0.70 м [2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$], 0.75–0.82 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.45–1.56 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.18–1.25 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.77–3.85 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324 (0.3) $[M]^+$, 309 (100) $[M - 15]^+$, 281 (28.8) $[309 - 28]^+$, 251 (9.1), 205 (16.3), 177 (8.8), 117 (7.1).

1-Триметилсил-3-триметилгермилпропан (10). Выход 84.0%, т. кип. 74°C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4370. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234 (0) $[M]^+$, 219 (12.4) $[M - 15]^+$, 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 89 (18.6) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$, 73 (74.2) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

1-Триэтоксигермил-3-триметилгермилпропан (11). Выход 20.7%, т. кип. 105–106°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4432. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.10 с (9H, Me_3Ge), 0.76–0.82 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.28–1.34 м [2H, $\text{CH}_2\text{Ge}(\text{OEt})_3$], 1.62–1.70 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20–1.25 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.82–3.90 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (0) $[M]^+$, 355 (28.3) $[M - 15]^+$, 353 (37.4) $[M - \text{H} - \text{CH}_4]^+$, 351 (34.9), 349 (15.5), 307 (16.8), 281 (40.4), 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 105 (10.9) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (3.2) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1,3-Бис(триметилгермил)пропан (12). Выход 74.3%, т. кип. 76–77°C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4515. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.13 с (18H, Me_3Ge), 0.75–0.81 м (4H, CH_2Ge), 1.46–1.55 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 (0) $[M]^+$, 265 (1.3) $[M - 15]^+$, 145 (36.7), 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 104 (12.0), 89 (24).

1-Трихлорсил-2,3-бис(трихлоргермил)пропан (13а) и 1-этоксидихлорсил-2,3-бис(трихлоргермил)пропан (13б). Выход 5.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

1,2-Бис(трихлоргермил)пропан (14). Выход 6.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

1,2,3-Трис(трихлоргермил)пропан (15). Выход 9.4% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лактин 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. Лактин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Шестоква 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., Sokolskaya 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. Джуриная Н.Г., Миронов В.Ф., Петров А.Д. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 5. С. 1107.
4. Миронов В.Ф., Джуриная Н.Г., Гар Т.К., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. Вып. 3. С. 460; Mironov V.F., Dzhurinskaya N.G., Gar T.K., Petrov A.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1962. Vol. 11. N 3. P. 425. doi 10.1007/BF00909535
5. Mazerolles P., Lesbrie M. // C.r. Acad. Sci. 1959. Vol. 248. N 13. P. 2018.
6. Gilman H., Gerow C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 2. P. 342. doi 10.1021/ja01559a027
7. Meen R.H., Gilman H. // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. N 6. P. 684. doi 10.1021/jo01357a601
8. Воронков М.Г., Адамович С.Н., Кудяков Н.Н., Храмова С.Ю., Рахлин В.И., Мирсков Р.Г. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1986. № 2. С. 488; Voronkov M.G., Adamovich S.N., Kudjakov N.M., Khramtsova S.Yu., Rakhlin V.I., Mirskov R.G. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1986. Vol. 35. N 2. P. 451. doi 10.1007/BF00952952
9. H.Schumann, Y.Aksu // Organometallics. 2007. Vol. 26. N 2. P. 397. doi 10.1021/om0608531
10. Нефедов О.М., Колесников С.П., Шейченко В.И., Шейнкер Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. Вып. 3. С. 589.
11. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1966. № 2. С. 201.
12. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1963. № 11. С. 2068.
13. Лактин В.Г., Князев С.П., Павлов К.В., Гусельников Л.Е., Буравцева Е.Н., Куянцева Н.А., Парикова 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., Vykovchenko V.G., Kisin A.V., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 5. С. 756. doi 10.1134/S1070363208050101
14. *Лактин В.Г., Волкова В.В., Гусельников Л.Е., Паршкова Л.А., Буравцева Е.Н., Мокшанов А.Н., Мидько А.А., Чернышев Е.А.* Деп. ВИНТИ. М., 2005. № 1730-В2005.
 15. *Власенко С.Д.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 177 с.
 16. *Satge J.* // Ann. Chim. 1961. Vol. 6. P. 519.
 17. *Колесников С.П., Нефедов О.М., Шейченко В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. Т. 3. С. 443.
 18. *Миронов В.Ф., Гар Т.К.* Органические соединения германия. М.: Наука, 1967. С. 45.
 19. *Deleris G., Pillot J.P., Rayex J.G.* // Tetrahedron. 1980. Vol. 36. N 15. P. 2215. doi 10.1016/0040-4020(80)80114-1
 20. *Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж.* Органические соединения германия. М.: Мир, 1974. С. 269.
 21. *Chertkov, V.A., Davydov, D.V., Shestakova, A.K.* // ХГС. 2011. № 1. С.63; *Chertkov V.A., Davydov D.V., Shestakova A.K.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. Vol. 47. N 1. P. 45. doi 10.1007/s10593-011-0718-z
 22. *Gunther H.* NMR. Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
 23. *Сергеев Н.М., Чертков В.А.* // Докл. АН СССР, 1986. Т. 286. С.1186.
 24. Mass Spectral Data Base NIST 11. NIST/EPA/NIH (NIST 11). 2011.
 25. *Furiya N., Sukawa T.* // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 96. N 1. P. C1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86430-X
 26. *Burchard C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 3. P. 1078. doi 10.1021/ja01159a007
 27. *Наметкин Н.С., Королев В.К., Кузьмин О.В.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 5. С. 1111.
 28. *Петров А.Д., Миронов В.Ф., Долгий И.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 9. С. 1146; *Petrov A.D., Mironov V.F., Golgy I.E.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1956. Vol. 5. N 9. P. 1169. doi 10.1007/BF01177372
 29. *Faller J.W., Kultyshev R. G., Parr J.* // J. Organometal. Chem. 2004. Vol. 689. N 15. P. 2565. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.05.011

Hydrogermylation of Allylsilanes and -Germanes

V. G. Lakhtin^{a,*}, D. A. Efimenko^a, A. K. Shestakova^a, A. M. Filippov^a, I. B. Sokolskaya^a,
N. I. Kirilina^a, and P. A. Storozhenko^a

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

*e-mail: vlakhtin@rambler.ru

Received March 14, 2023; revised March 14, 2023; accepted March 28, 2023

The reactions of hydrogermylation of allylsilanes and -germanes R_3MAl ($M = Si, Ge$; $R = Cl, EtO, Me$) by hydridgermanes R_3GeH ($R = Cl, Me$) and trichlorogermane ether $2Et_2O \cdot HGeCl_3$ were studied. It has been established that small amounts of mono- (β - and γ -adducts) and double germylation products and, mainly, polymers are formed in reactions with ether. During hydrogermylation of Me_3SiAl with trichlorogermane, insignificant amounts of β -adduct were recorded, but mainly in the entire series of experiments with Cl_3GeH , γ -adducts are formed. In the catalytic reactions of allylsilanes and -germanes with trimethylgermane, exclusively γ -adducts are formed regardless of the framing of silicon and germanium atoms. A scheme of the possible course of the studied reactions is proposed. The identification of synthesized compounds was carried out using the methods of gas-liquid chromatography, 1H , ^{13}C NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry

Keywords: allylsilane, allylgermane, hydride germane, hydrogermylation, Karstedt catalyst, chromatography-mass spectrometry