

S4  
A87

СМОН.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ  
Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО

---

На правах рукописи

В.И. ШИРЯЕВ

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ КАРБЕНОВ И ИХ КРЕМНИЕВЫХ И  
ГЕРМАНИЕВЫХ АНАЛОГОВ.

(072 органическая химия)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1988

123

Работа выполнена в Институте органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научный руководитель: доктор химических наук  
О. М. Нефедов

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
В. С. Пономаренко  
кандидат химических наук  
В. М. Вдови

Ведущее предприятие: Московский ордена Ленина химико-  
технологический институт  
им. Д. И. Менделеева.


Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересую-  
щихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять учас-  
тие в заседании Ученого Совета, посвященном защите этой дис-  
сертации.

О дне и времени защиты будет объявлено за 10 дней в га-  
зете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно озна-  
комиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский  
проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты 1968г.

Дата рассылки автореферата 1968г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР  
канд. хим. наук

  
(Г. И. Леви)

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ  
Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

В. И. ШИРЯЕВ

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ КАРБЕНОВ И ИХ КРЕМНИЕВЫХ И  
ГЕРМАНИЕВЫХ АНАЛОГОВ.

(072 органическая химия)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1968

СК

Работа выполнена в Институте органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научный руководитель: доктор химических наук  
О. М. Нефедов

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
В. С. Пономаренко  
кандидат химических наук  
В. М. Вдовин

Ведущее предприятие: Московский ордена Ленина химико-  
технологический институт  
им. Д. И. Менделеева.


Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересую-  
щихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого Совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет объявлено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты 1968г.

Дата рассылки автореферата 1968г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР  
канд. хим. наук

  
(Г. И. Деви)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54  
A27

Бурно развивающаяся химия карбенов в последнее время вышла за рамки чисто теоретического интереса к этому необычному классу органических соединений и ознаменовалась значительными успехами препаративного и прикладного характера.

Известные успехи достигнуты и в области элементоорганических аналогов карбенов - карбеноидов, хотя теоретические аспекты химии карбеноидов изучены гораздо меньше, чем химии карбенов. Тем не менее уже сейчас ясно, что между химией карбенов и химией карбеноидов очень много общего.

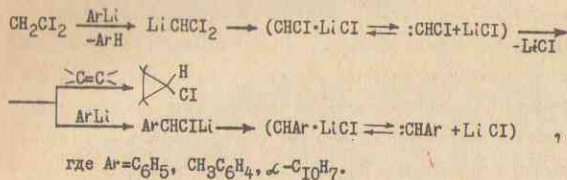
Настоящая диссертация посвящена разработке и исследованию механизма новых литийорганических и термических методов генерирования карбенов (в основном арилкарбенов), а также кремниевых и германиевых аналогов карбенов - диметилсилилена и диметилгермилена. Диссертация включает также изучение некоторых химических и физических свойств полученных в работе продуктов рекомбинации и присоединения карбенов и карбеноидов.

#### 1. Литийорганические методы

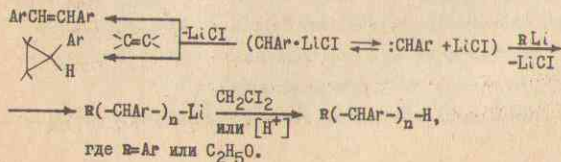
Недавно работами Кюсса (1959-1962 гг) было показано, что хлористый метилен под действием литийалкилов генерирует электрофильный хлоркарбен (очевидно, в этих условиях в равновесии с комплексом  $\text{CHCl} \cdot \text{LiX}$ ). Этот карбен в отсутствие достаточно активных нуклеофилов легко внедряется по связи  $\text{C}_{\text{алиф.}} - \text{Li}$  с последующим образованием чрезвычайно лабильного алкилкарбена, который стабилизируется за счет внутримолекулярной изомеризации в соответствующий олефин или циклопропан,

Основываясь на довольно высокой металлирующей способности

фениллития, мы ожидали аналогичного металлирования  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и под действием литийариллов. Действительно оказалось, что  $\text{ArLi}$ , подобно литийалкилам, довольно легко металлирует дихлорметан в интервале температур от  $-20$  до  $20^\circ$  в эфирной среде, приводя к хлоркарбену (вероятно, тоже в равновесии с комплексом  $\text{CHCl}\cdot\text{LiCl}$ ). Хлоркарбен внедряется по связи  $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{Li}$  с образованием соответствующего арилхлорметиллития и далее, очевидно, арилкарбена (в равновесии с комплексом  $\text{ArCH}\cdot\text{LiCl}$ ), неспособного в отличие от алкилкарбенов претерпевать карбен-олефиновую изомеризацию:



В отсутствие олефинов (или других акцепторов) получающиеся арилкарбены, как и следовало ожидать, димеризовались в симм. димарилэтилены (выходы до 30-40%) и теломеризовались, а в присутствии олефинов также присоединялись (наряду с монохлоркарбеном) к этим акцепторам с образованием соответствующих циклопропанов (выходы 5-30%):

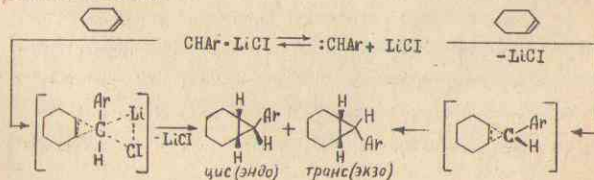


4

При этом соотношение между хлор- и арилциклопропанами в каждом случае определялось, в соответствии с карбеной концепцией, сравнительной нуклеофильностью исходного олефина и  $\text{ArLi}$ , а также относительной концентрацией этих реагентов.

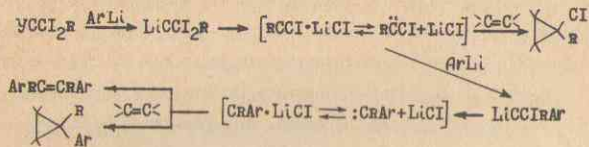
Ярко выраженный электрофильный характер реакции образования арилциклопропанов из  $\text{ArLi}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и олефинов был показан нами на примере взаимодействия  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  в присутствии эквимольной смеси *i*-метилциклогексена и циклогексена, взятых в избытке: относительная константа скорости ( $K_1/K_2$ ) фенилметиленирования более нуклеофильного *i*-метилциклогексена оказалась в 5,4 раза выше, чем самого циклогексена. Образование хлор- и арилциклопропанов в этих условиях протекало, как это должно быть для синглетных карбенов или их солевых комплексов, полностью стереоспецифично, приводя в случае циклогексенов и несимметрично замещенных алкенов к смеси двух возможных изомерных норкаранов или циклопропанов в соотношении от ~5:1 до 0,3:1 (в зависимости от исходных реагентов и условий опытов).

Приведенные в этом разделе диссертации данные согласуются с фактом промежуточного образования из  $\text{ArLi}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  карбен-солевых комплексов, а также соответствующих им монохлор- и арилкарбенов и принятым для них олефин-карбен-солевым или, соответственно, трехцентровым механизмами присоединения по кратным связям, например:



5

Исследование взаимодействия литийариллов с  $\text{SnCl}_3$  и  $\text{SnCl}_4$ , а также с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  показало, что подобным путем могут быть получены не только моноарил-, но и арихлор- и диарилкарбены (их комплексы с  $\text{Li X}$ ):



где  $\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ;  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{Ar}$ .

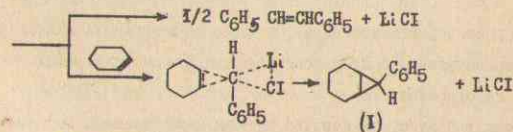
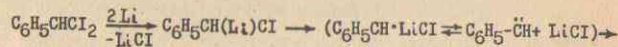
Аналогично реагируют с  $\text{ArLi}$  и фторсодержащие метаны ( $\text{CF}_2\text{HCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  и другие), однако, в соответствии с нашими результатами и литературными данными (Ф.Францен, 1962г.) предполагается, что в этом случае предпочтительным является образование свободных фторсодержащих карбенов, а не их комплексов с  $\text{Li X}$ .

Таким образом, взаимодействие литийариллов с ди-, три- и тетрагалометанами или их моно- и диарилпроизводными представляет собой новый довольно общий метод получения арилзамещенных карбенов (их комплексов), который может быть использован для препаративного стереоспецифического синтеза арилциклопропанов из олефинов.

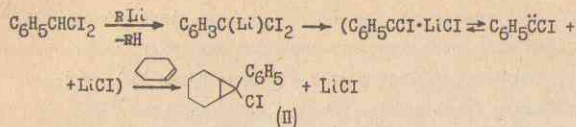
В связи с этим, не меньший интерес представляло изучение взаимодействий арилли-И-полигалометанов непосредственно с металлическим литием, которое позволяло выяснить различия в направлении металлизации литием по сравнению с  $\text{ArLi}$  и получить дополнительные сведения о механизме указанных реак-

ций, в том числе и о возможности образования в этом случае карбен-солевых комплексов или свободных карбенов.

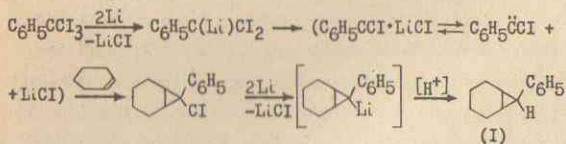
Подобно незамещенным ди-, три- и тетрагалометанам (О.М.Нефедов, А.А.Ивашенко, 1962г.), их арилпроизводные - такие, как  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ , реагировали с литием в тетрагидрофуране (ТГФ) в интервале температур от  $-10$  до  $20^\circ$  со значительным выделением тепла. При этом в присутствии олефинов, как правило, наблюдалось образование соответствующих арилциклопропанов. Так, реакция  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$  с избытком лития в присутствии циклогексена приводила, в зависимости от условий, к 2-5% 7-фенилноркарана (I) и 8-15% транс-стильбена при практически полном отсутствии 7-фенил-7-хлорноркарана (II). Это свидетельствует о преимущественном металлизации бензалхлорида по C-Cl связи и образовании фенилкарбена или его комплекса, аналогичного, вероятно, комплексам, получавшимся в реакции арилмоно-, ди- и тригалометанов с литийалкилами в среде ТГФ (Хоег и др. 1965г.):



Литийалкилы, в отличие от лития, металлизуют бензалхлорид в основном по связи C-H, приводя в присутствии олефинов к соответствующим аддуктам фенилхлоркарбена:



При взаимодействии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$  с литием в присутствии циклогексена, как и следовало ожидать, образуется фенилхлорноркаран (II) (выход 5–15%). Кроме того, продукты этой реакции, гидролизуемые водой или спиртом, содержат значительные количества фенилноркарана (I) (выход 10–15%):



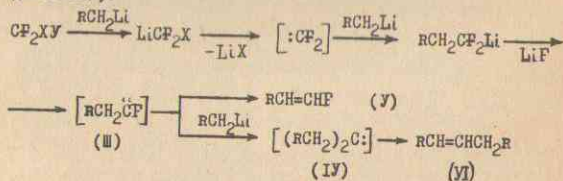
Образование фенилноркарана, наряду с фенилхлорноркараном, наблюдается и при взаимодействии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$  в присутствии циклогексена, что возможно в этих случаях только как результат частичного последующего металлирования фенилхлорноркарана.

При действии лития на  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CCl}_2$  в присутствии олефина практически не удалось получить аддукта фенилметилкарбена и этому олефину, очевидно, вследствие легкой изомеризации этого карбена, подобно другим алкилкарбенам, в соответствующий олефин-стирол, который далее в основном полимеризовался.

Практически не происходило образования соответствующих гем-диарилциклопропанов и при взаимодействии в присутствии циклогексена и даже тетраметилэтилена  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$  с литием

в ТГФ или метиллитием (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) в эфире. Продуктами этих реакций были соответствующий дифенилкарбен димер – тетрафенилэтилен (выходы 35–98%), теломеры (выходы 1–25%) и полимерные (смолистые) вещества.

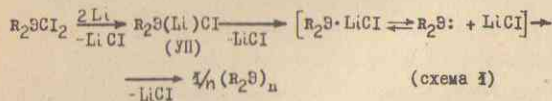
В отличие от моно-, ди- и полихлор(бром)метанов и рассмотренных арилгалогенидов, фторсодержащие три- и тетрагалогениды ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ) не реагировали с металлическим литием в среде ТГФ. Напротив, их реакция с литийалкилами в эфире ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  не реагирует и с ними) протекает, как было показано нами и Франценом (1962г.), очень легко. При этом образуется, очевидно, свободный дифторкарбен, который весьма склонен к реакциям внедрения и, прежде всего, по C–Li связи литийалкила. В результате последующих реакций образующихся алкилфторкарбена (III) и диалкилкарбена (IV) были получены со значительными выходами соответствующие 1-фторалкены-I (V) (выходы 8–20%) и олефины с внутренней кратной связью (VI) (выходы 36–83%):



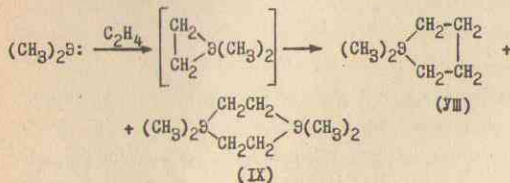
Использование в этой реакции вместо литийалкилов фениллития исключает возможность карбен-олефиновой изомеризации промежуточных карбенов (фенилфторкарбена и дифенилкарбена). Однако, за ними сохраняется способность к реакциям внедрения по C–Li связи, что приводит в этом случае к образованию трифенилметана (выходы 14–21%), наряду с продуктом димеризации дифенил-

карбена - тетрафенилэтиленом (выходы 13-15%).

Особый интерес представляла попытка использования лития для генерирования аналогов карбенов (карбеноидов) элементов IVB группы из соответствующих хлоридов, так как литийорганические соединения для этой цели неприменимы. Как было показано О.М.Нефедовым и М.Н.Манаковым (1961г.), диалкилдиалхлориды и германы  $R_2SiCl_2$  легко и энергично реагируют с литием в ТГФ в широком интервале температур (от  $-70$  до  $70^\circ$ ), приводя к образованию циклических и линейных полимерных соединений общей формулы  $(R_2Si)_n$  с возможным промежуточным участием кремниевых и германиевых аналогов карбенов (карбеноидов) или их комплексов с  $LiCl$ :

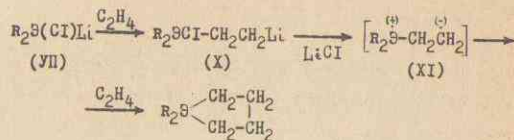


В качестве подтверждения возможности образования карбеноидов или их комплексов в этих реакциях следует рассматривать обнаруженный О.М.Нефедовым и М.Н.Манаковым факт образования аддуктов карбеноидов к олефинам, например, к этилену:



Однако образование этих продуктов нельзя рассматривать как доказательство образования карбеноидов в подобных реакциях,

так как возможно представить и некарбеноидные пути их образования. Среди них наиболее вероятным представляется путь, связанный с показанной недавно Н.С.Вязанкиным, Г.А.Разауевым и сотрудниками (1966г) способностью этилена и других подобных олефинов присоединяться по связи Si-Li или Ge-Li, что, правда, требует известной стабильности промежуточных  $\alpha$ -литийхлоридов (УП):



и т.д.

В связи с этим, продолжая исследование взаимодействия органоцигалогенидов углерода, кремния и германия с литием, мы более детально изучили указанные реакции, обратив внимание в основном на опыты, которые могли бы дать дополнительные сведения о механизме этих реакций. С этой целью мы ограничились наиболее простыми объектами исследования, такими как  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $(CH_3)_2GeCl_2$ ,  $(C_2H_5)_2SiCl_2$  и  $(C_2H_5)_2GeCl_2$ . В качестве акцептора ожидаемых карбеноидов нами был выбран этилен.

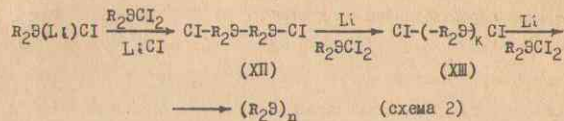
Проводя реакцию  $(CH_3)_2SiCl_2$  с литием в ТГФ в различных условиях и изменяя соотношение между  $(CH_3)_2SiCl_2$  и литием, мы установили, что общий выход продуктов, отвечающих формуле  $[(CH_3)_2Si]_n$ , составляет обычно 70-95%, а соотношение между

полимерными нерастворимыми продуктами и растворимыми циклополимерами в зависимости от условий проведения взаимодействия изменяется в пределах от 1:9 до 3:1. Среди растворимых продуктов реакции, наряду с циклогексамером  $[(CH_3)_2Si]_6$  (основной продукт), с помощью масс-спектрометрии обнаружены небольшие количества циклопентамера  $[(CH_3)_2Si]_5$  и циклогептамера  $[(CH_3)_2Si]_7$ .

Аналогично протекала реакция  $(C_2H_5)_2SiCl_2$ ,  $(CH_3)_2GeCl_2$  и  $(C_2H_5)_2GeCl_2$  с литием в ТГФ, приводя в основном к тем же циклическим (растворимым) и линейным (нерастворимым) полимерам общего вида  $(R_2E)_n$  (суммарные выходы 80-90%).

Карбеноидный механизм образования указанных соединений предполагает неустойчивость соединений типа (УП) (схема 1), содержащих у одного и того же атома электроположительный литий и электроотрицательный хлор, и склонность их к  $\alpha$ -алюминированию молекулы  $LiCl$ . Действительно, большинство подобных соединений углерода стабильно лишь при температурах ниже  $-70^\circ$ . Связь же кремния и германия с хлором заметно более полярна и подвижна, чем связь C-Cl, что должно способствовать отщеплению  $LiCl$  от  $R_2E(Li)Cl$  и образованию  $R_2E$ : или его комплекса с  $LiCl$ .

Согласно альтернативному, чисто металлорганическому, механизму (схема 2), использование в реакции большого избытка  $(CH_3)_2SiCl_2$  должно вести к накоплению в реакционной смеси дихлорида XII и других низкомолекулярных  $\alpha, \omega$ -дихлорполисиланов типа XIII и резкому снижению относительного выхода высокомолекулярного нерастворимого полимера  $[(CH_3)_2Si]_n$ :

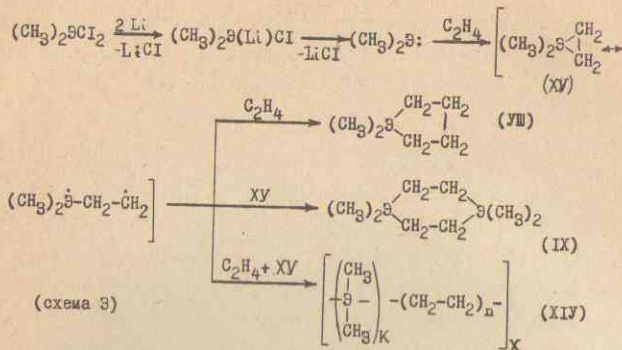


Однако при добавлении мелких кусочков лития к 2-3-кратному (против стехиометрии) избытку  $(CH_3)_2SiCl_2$  в среде ТГФ основным продуктом реакции, как и при обычном прибавлении дихлорида к избытку лития в ТГФ, оказался нерастворимый высокомолекулярный полимер  $[(CH_3)_2Si]_n$  (выходы 75-80%), наряду с небольшим количеством циклогексамера (выходы 15-10%). Выходы же  $\alpha, \omega$ -дихлоридов XIII ( $k=2-3$ ) при этом составляли лишь 1-1,5%. Это свидетельствует о предпочтительности карбеноидного механизма изученного взаимодействия.

Следует отметить, что полимерные продукты состава  $[(CH_3)_2Si]_n$  образуются и в тех случаях, когда промежуточное участие свободного диметилсилана можно считать доказанным, например, при высокотемпературном взаимодействии  $(CH_3)_2SiCl_2$  с калий-натриевыми парами (Скелл, 1964г), или при пиролитическом распаде арилзамещенных 7,7-диметил-7-сиданорборнадиенов (Гилман, 1964г, а также наши результаты) и термоллизе 1,2-диметокситетраметилдисилана (Атвелл, Вейенберг, 1967г.).

Более детальное исследование реакции  $(CH_3)_2SiCl_2$  с литием в ТГФ в присутствии простейшего из олефинов - этилена показало, что в этом случае действительно образуются соответствующие гетероциклы VIII и IX, а также гетероцепные полимеры и гетероциклы типа XIV. Образование этих продуктов согласуется с карбеноидным механизмом реакции (схема 3):

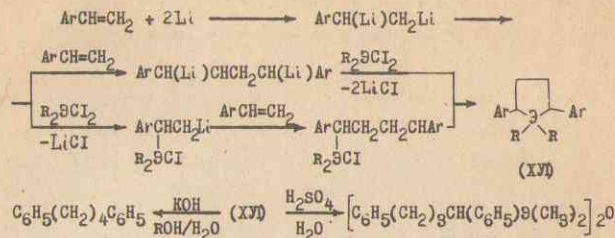




(схема 3)

В качестве подтверждения реальности этой схемы следует рассматривать факт образования аналогичных кремний(германий)-углеводородов, в том числе гетероциклов XVI и IX, при термическом разложении в присутствии этилена полимеров  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$  и пентафенил-7,7-диметил-7-сила(германия)норборнадиена.

Подобные гетероциклические и полимерные продукты образуются и в реакции  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  с литием в присутствии арилзамещенных этиленов (О.М. Нефедов, М.Н. Манаков, 1961г., а также данные настоящего исследования). Однако в этом случае, учитывая легкость присоединения щелочных металлов (лития, натрия) к стирилам в полярных средах, вероятнее всего реакция протекает по чисто металлорганической схеме, например:



Тем не менее показанное нами образование идентичных изомерных 2,5-дифенил-1,1-диметил-1-силациклопентанов (XVI, Si) при пиролизе 7,7-диметил-7-силанорборнадиена в присутствии стирола (см. ниже) указывает на принципиальную возможность карбеноидного механизма и в случае реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  с литием в присутствии арилэтиленов.

Таким образом, полученные нами результаты (с учетом литературных данных) позволяют с достаточной степенью вероятности говорить об образовании карбенов и карбеноидов, возможно в виде солевых комплексов, при взаимодействии ди- и полигалогенидов углерода, кремния и германия с литием или его соединениями. При этом использование лития, вместо его соединений, значительно расширяет возможность металлорганических методов генерирования карбенов и особенно их аналогов, превращая рассмотренный здесь способ в один из наиболее общих.

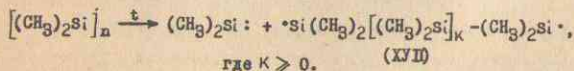
## 2. Термические методы

Исследование термодеструкции ряда мономерных и полимерных элементорганических соединений было предпринято как с целью

выяснения возможности использования этих соединений в качестве источников карбеноидов, так и для изучения характера и направления превращений получаемых таким образом карбеноидов, например, в присутствии олефинов. В связи с этим нами было изучено пиролитическое расщепление ряда полученных в работе циклических и линейных полимеров кремния и германия общего вида  $[(CH_3)_2Si]_n$  как в отсутствие, так и в присутствии олефинов.

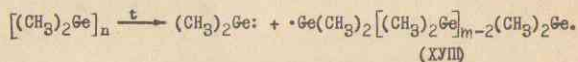
Поскольку энергия связи Si-Si (42-53 ккал/моль) значительно ниже энергии связей Si-C (69-76 ккал/моль), C-C (88 ккал/моль) и C-H (99 ккал/моль), диссоциация связей Si-Si должна быть основным процессом при пиролизе полимеров  $[(CH_3)_2Si]_n$ . Действительно, пиролиз нерастворимого полидиметилсилилена в макромасштабе при 300-480° приводит к сложной смеси низкомолекулярных кремнийуглеводородов состава  $Si_1-Si_7$  и выше. Тщательный хроматографический анализ пиролизата, а также элементарный и спектральный анализ ряда продуктов пиролиза, выделенных с помощью препаративной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), позволили установить наличие в пиролизате соединений следующих типов: циклов- $[(CH_3)_2Si]_m$  и  $(CH_3)_2Si \cdot [(CH_3)_2Si]_{m-2} \cdot Si(CH_3)_n$ , где  $m=4, 5, 6$  и, возможно, линейных полисиланов -  $H[(CH_3)_2Si]_m H$ ,  $H[(CH_3)_2Si]_m CH_3$  и  $CH_3[(CH_3)_2Si]_m CH_3$  ( $m > 0$ ).

Таким образом можно полагать, что пиролиз полимеров диметилсилилена первоначально действительно ведет к разрыву связей Si-Si и образованию мономерных (карбеноиды), димерных и полимерных бирадикалов (XVI):



С целью более детального исследования этого процесса и нахождения оптимальных условий генерирования  $(CH_3)_2Si:$  нами было предпринято широкое исследование процесса пиролиза  $[(CH_3)_2Si]_n$  методами микрореакторной ГЖХ и термогравиметрии в интервале температур от 250 до 600°. В результате этого исследования было установлено, что наиболее пригодным для генерирования  $(CH_3)_2Si:$  является интервал от 350 до 500°.

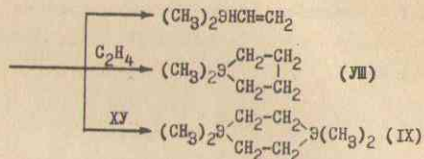
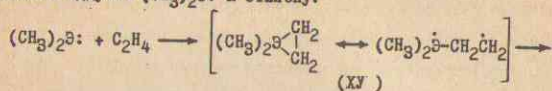
Аналогично протекает пиролитическое разложение нерастворимого  $[(CH_3)_2Ge]_n$ , которое, по данным микрореакторной ГЖХ и термогравиметрии, начиналось при 170-220° и становилось интенсивным при 300-400° и выше, приводя в основном к разрыву Ge-Ge связей:



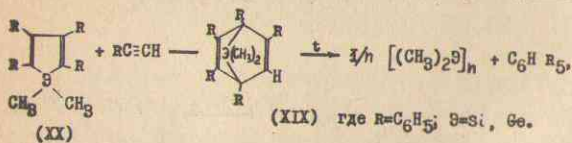
Стабилизация диметилгермилена и бирадикалов XVII происходит, как и в случае подобных соединений кремния, в основном за счет полимеризации их и участия в реакциях отрыва водорода или  $CH_3$ -групп, приводя к циклополимерам  $[(CH_3)_2Ge]_m$  ( $m > 4$ ) и ациклическим германийуглеводородам вида  $R[(CH_3)_2Ge]_X R'$ , где R и R' = H или  $CH_3$ , а  $X \geq 1$ .

Возникновение в этих условиях  $(CH_3)_2Si:$  или  $(CH_3)_2Ge:$  и более высокомолекулярных бирадикалов доказывается образованием продуктов присоединения их к этилену при пиролизе  $[(CH_3)_2Si]_n$  в присутствии  $C_2H_4$  при 300-450° как в автоклаве, так и в микрореакторе, соединенном с хроматографом. Продукты такого совместного пиролиза, наряду с гетероцепными сополимерами вида XIV, содержат значительные количества (в зависимости от температуры

пиролиза  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}=\text{CH}_2$  (выход до 15%) соответствующих гетероциклопентана (VIII) (выходы до 19%) и гетеродиклоксана (IX) (выходы до 9%), образование которых связано соответственно с изомеризацией, присоединением к этилену и димеризацией первоначально возникающего 1,1-диметилгетероциклопропана (XV) - лабильного аддукта  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ : к этилену:



Образование кремниевых и германиевых карбенов происходит при термическом распаде замещенных 7-гетеронорборнадиенов типа XIX, довольно легко получаемых по реакции Дильса-Альдера из полиарилзамещенных гетероциклопентадиенов (XX) и ацетиленов:

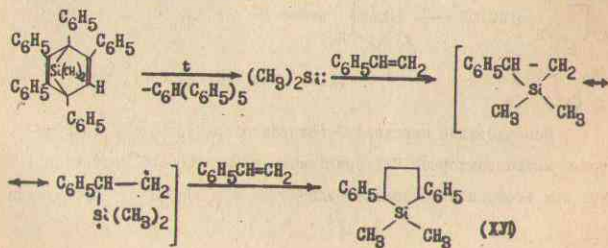


Исследование пиролиза 7-гетеронорборнадиенов (XIX) с помощью микрореакторной ГХХ при температурах 150-600° показало, что при этом, помимо пентафенилбензола и  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$ , образуются

в основном те же продукты, что и при пиролизе  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$ . Однако общая картина пиролиза осложняется образованием значительных количеств различных углеводородов (бензол, этилбензол, стирол и др.) особенно при температурах > 400°.

При разложении гетероциклов XIX (Si, Ge) в присутствии этилена в автоклаве (300°, 3 часа) были получены, согласно данным ГХХ, ожидаемые элементуглеводородные соединения, связанные с присоединением возникающего карбеноида  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}:$  к C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, -1,1-диметилсила(германа)дипентан (VIII) (выходы 4-5%), 1,1,4,4-тетраметилдисила(германа)циклогексан (IX) (выходы 10-18%) и гетероцепной сополимер вида XIV. Исследование этой реакции с помощью микрореакторной ГХХ при 200-450° показало присутствие в образующихся продуктах также  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}=\text{CH}_2$  (продукт изомеризации диметилгетероциклопропана XV) и ряда других соединений с отношением C/Si или C/Ge >> 2.

Совместный пиролиз XIX (Si) и стирола в автоклаве (300°, 3 часа) приводит к образованию тех же изомеров 2,5-дифенил-1,1-диметилциклопентана (XIV) (соотношение изомеров 1,3:1, выход 30%), что и жидкофазное взаимодействие  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  с литием и стиролом в среде THF:



Совместный пиролиз 7,7-диметил-7-германанорборнадиена (XIX,  $\text{B}=\text{Ge}$ ) с толаном при  $300^\circ\text{C}$  (3 часа) привел, в отличие от аналогичного опыта с его кремниевым аналогом XIX ( $\text{B}=\text{Si}$ ) к образованию в основном гексафенилбензола - продукта циклотримеризации толана (выход ~ 100%), а не аддукта его с диметилгермиленом.

Таким образом, результаты термического разложения ряда циклических и линейных полисиланов и полигерманов, а также производных 7,7-диметилсила(германа)норборнадиена представляют собой убедительные химические доказательства возможности промежуточного существования кремниевых и германиевых карбеноидов типа диалкилсиленидов и -гермиленидов, образование которых в литийорганических реакциях доказывается лишь косвенно.

- 0 -

Полученные из  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  и щелочных металлов  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$  ( $n \approx 55$ ) и подобные полимеры обладают исключительной гидрофобностью и могут быть использованы в качестве водоотталкивающих покрытий, пеногасителей, добавок для улучшения механических свойств бутилкаучука, а также, вероятно, антиокислительных добавок к полисилоксанам. Имеются также данные о возможности использования соединений типа  $(\text{R}_2\text{Si})_n$  и  $\text{R}_3\text{Si}(\text{SiR}_2)_m\text{SiR}_3$  в количестве 10-40% в качестве компонент высокоэнергетического твердого ракетного топлива (Алстаард, патентные данные 1964г.).

Низкомолекулярные циклогексамеры и прежде всего  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_6$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{Ge}]_6$ , обладавшие хорошей растворимостью в органических растворителях, высокими температурами кипения (малой летучестью) и одновременно высоким содержанием элемента (до 50-70%), по дан-

ными совместных исследований с Б.А.Вишняковым и сотр. (Институт металлургии АН СССР), с успехом могут быть использованы для получения из них соответствующих металлических пленок под воздействием электронного пучка с энергиями 200-600 электронвольт в вакуумной камере.

Сернокислотный гидролиз 2,5-диарил-1,1-диалкилсила(или германа)циклопентанов приводит к образованию с выходами 40-80% соответствующих полиариллированных дисилоксанов и дигерманоксанов, обладающих высокими температурами кипения и высокой термостабильностью.

Ряд интересных результатов был получен и при изучении физических свойств синтезированных соединений (ИК-, УФ-, ПМР-, ЭПР- и масс-спектров и др.).

## ВЫВОДЫ

1. Найден новый способ получения арил-, арилгаллоид- и диарилкарбенов (очевидно, в виде комплексов с галогенидами лития) путем взаимодействия избытка литийариллов с хлористым метиленом либо с другим ди-, три- или тетрагаллоидметаном.

2. Разработан новый метод генерирования арилкарбенов (их комплексов) действием металлического лития на арилзамещенные ди- и тригаллоидметан в среде тетрагидрофурана.

3. Изучено взаимодействие диалкилдиалорсиланов и германов с литием в ТГФ и на примере простейших из них  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$  показана возможность образования в этих условиях соответствующих аналогов карбенов-силенидов и гермиленидов или их комплексов.

4. Изучен пиролитический распад гомоцепных полимеров и теломеров диметилкремния и -германия общего вида

$[(\text{CH}_3)_2\text{E}]_n$  ( $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$ ), а также арилзамещенных 7,7-диметил-7-сила(германа)норборнадиенов, который сопровождается промежуточным образованием соответствующих мономерных (карбеноидных) и полимерных бирадикалов.

5. Исследовано присоединение по двойной углерод-углеродной связи диметилсилилена и диметилгермилена, получаемых термическими, металлоорганическими или другими способами.

6. Изучены некоторые физические и химические свойства замещенных сила(германа)циклопентанов и ряда других синтезированных в работе органических соединений углерода, кремния и германия.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

Изв.АН СССР, ОХН или сер.Хим.: 1962, 367; КОХ: 32, 662 (1962); 35, 509 (1965); 37, 1223 (1967); ДАН СССР: 164, 822 (1965).

Химия гетероциклич.соед.: 1966, 299.

Теоретич. и эксперимент.химия: 2, 190 (1966).

Acta Chimica Hungarica 54, 241 (1967)

Internat. Symposium on Organosilicon Chem., Scientific Commun., Prag, 1965, 65.

По материалам диссертации получены авторские свидетельства СССР: № 157491; № 149769; № 187796, опубликованные в "Бюллетене изобретений" № 18, 56 (1963), 22, 108 (1964), 21, 42 (1966) соответственно.

Отдельные части работы должны на Международном симпозиуме по кремнийорганической химии (Прага, сентябрь 1965г.) и Симпозиуме "Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами" (Ленинград, апрель 1967г.).