

ХРОНИКА

ГЕРМАНИЙ-, ОЛОВО- И СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ В 2007 ГОДУ*

С 9 по 13 июля в Национальном университете Ирландии (Голвей) состоялась 12-я Международная конференция по координационной и металлоорганической химии германия, олова и свинца. Конференция получилась мемориальной, так как жизнь председателя ее оргкомитета профессора Д. Каннингема (D. Cunningham) неожиданно прервалась в сентябре 2006 г.

В работе конференции принимали участие 97 ученых из 21 страны. Наибольшим количеством участников была представлена страна-организатор Ирландия (22). Относительно большие делегации прибыли из Германии (14), Японии (9), США (8), Великобритании (7) и Франции (7).

Основные вопросы, рассмотренные на конференции, относились к теоретическим и практическим аспектам химии органических соединений германия и олова, синтезу и изучению свойств германий-, олово- и свинецорганических соединений с атомами германия, олова и свинца пониженной или повышенной валентности, а также новых производных этих элементов, содержащих кратную связь.

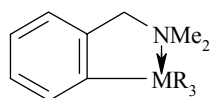
Заметное место в программе конференции заняли доклады, посвященные синтезу новых германий-, олово- и свинецсодержащих гетероциклов и изучению их свойств.

Большое количество из этих гетероциклов образуются вследствие дополнительной координации атома Ge, Sn или Pb с электронодонорными атомами (O, S или N). Такими гетероциклами являются алкоксиды и карбоксилаты олова и свинца, а также координационные соединения с дитиокарбаматными или гидроксидальдиминными группами (J. R. Fulton, университет Сасекса, Великобритания; L. Plasseraud, университет Бургундии, Франция; B. Jousseume, университет Бордо, Франция; L. Annunziata, университет Салерно, Италия; I. Vaba, университет Кебангсана, Малайзия; A. Deák, Институт структурной химии, Будапешт, Венгрия). Ряд из этих C,N-хелатных соединений олова и свинца **1** специально синтезировали, используя *орто*-литийорганические производные N,N-диметилбензиламина (A. Cristea, A. Rotar, университет Бабеш-Болай, Клуж-Напока, Румыния; A. Růžička, университет Пардубица, Чешская республика). Рентгеноструктурные исследования подтвердили образование

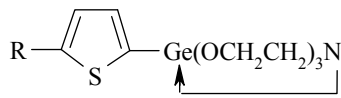
* The Twelfth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, July 9–13, 2007, Galway, Ireland.

координационной связи N→M (M = Ge, Sn, Pb) в соединениях **1** и **2**

и разупорядоченность тиофенового кольца в тиенилгерматранах **2** (L. Ignatovich, Латвийский институт органического синтеза, Рига, Латвия).

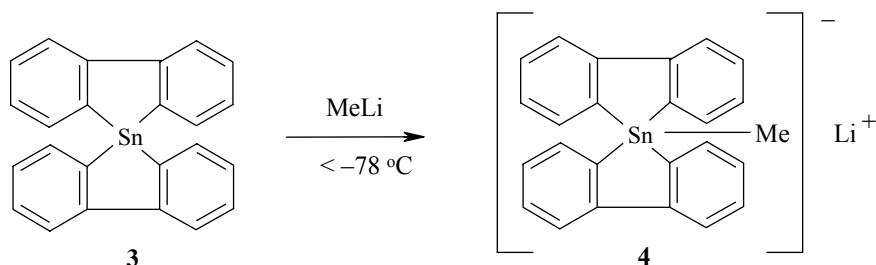


1 M = Sn, Pb



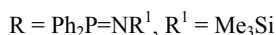
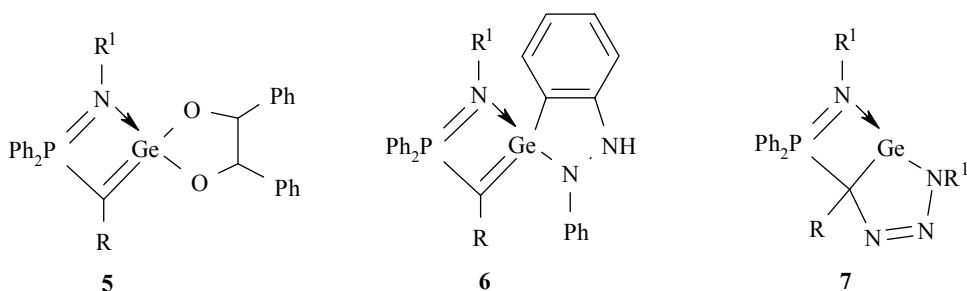
2 R = H, 2-тиенил

Наибольший интерес в этой группе соединений вызвал синтез первого стабильного пентаорганостанната **4**, содержащего пять (!) углеродных заместителей у атома олова (M. Saito, университет Сайтамы, Япония). Реакция бис(2'-бромбифенил)станнана с *t*-BuLi при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ в тетрагидрофуране протекала с элиминированием арил- или алкиллития и привела к образованию соединения **4**, которое было получено также присоединением метиллития к спиростаннафлуорену **3**.



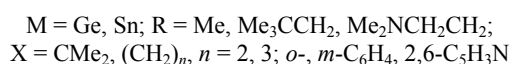
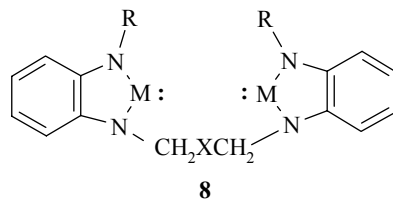
Строение соединения **4** установлено методом РСА и подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^7Li и ^{119}Sn .

С участием координационной связи образуются и гетероциклы двухвалентного германия. Обнаружено, что бисгермавинилиден в реакциях циклоприсоединения с бензилом, азобензолом и триметилсилилазидом выступает как источник гермавинилидена $\text{R}_2\text{C}=\text{Ge}$., что приводит к различным новым пятичленным гермациклам **5–7** (W.-P. Leung, Китайский университет Гонконга, Китайская НР).

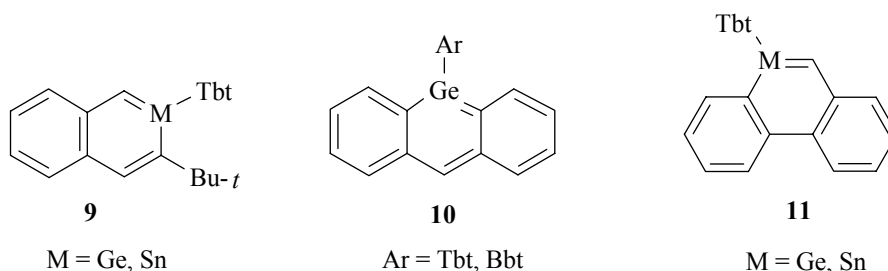


Другого типа гетероциклы двухвалентного германия получены

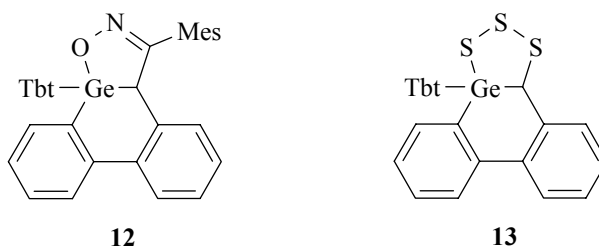
реакцией диоксанового комплекса GeCl_2 с $\text{N},\text{N}',\text{N}'',\text{N}'''$ -тетралитий-замещенными тетраминами или прямым трансминированием тетраминов гермиленом или станниленом $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}$: (A. V. Zabula, университет Мюнстера, Германия):



Используя стабилизирующее действие объемистых 2,4,6-трис[бис(триметилсилил)метил]фенильного (Tbt) и 2,6-бис[бис(триметилсилил)метил]-4-[трис(триметилсилил)метил]фенильного (Bbt) заместителей впервые синтезирован ряд стабильных герма- и станнаароматических соединений: 2-герма(станна)нафталин **9**, 9-гермаантрацен **10**, 9-герма(станна)фенантрен **11** (N. Tokitoh, университет Киото, Япония):

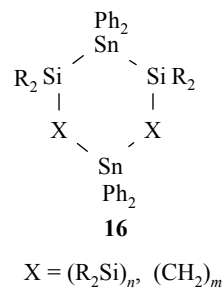
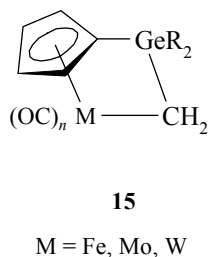
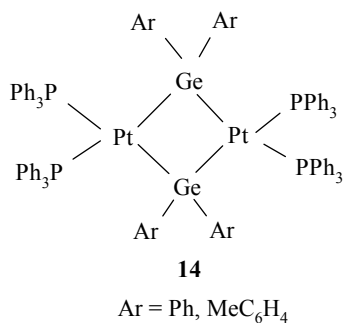


Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C указывают на кольцевые токи в этих ароматических системах, а рентгеноструктурный анализ подтверждает планарность циклов. В то же время 9-гермафенантрен **11** ($\text{M} = \text{Ge}$) вступает в реакции циклоприсоединения с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, мезитилнитрилоксидом и серой по связи $\text{Ge}=\text{C}$ как гермен. При этом образуются новые конденсированные гермациклы, например, **12** и **13**.



Синтезированы многочисленные металлгетероциклы, содержащие в цикле, кроме германия или олова, еще один или больше других

гетероатомов. К ним относятся Ge–Pt циклы **14**, образовавшиеся при взаимодействии платинового комплекса $\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_2$ с тетраарилдигерманами (А. Noda, Гакушин университет, Токио, Япония), гермаметаллациклы **15** на основе циклопентадиенилпроизводных железа, молибдена и вольфрама (К. Н. Pannell, университет Техаса, Эл Пасо, США) и силостаннациклоалканы **16** с различным соотношением количества атомов кремния и олова в цикле и размером цикла от четырех- до двенадцатичленных (F. Uhlig, Технический университет Граца, Австрия).



Тринадцатая конференция по химии координационной и металло-органической химии германия, олова и свинца состоится в 2010 г. в Граце (Австрия).

Э. Лукевиц