

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГРУППИРОВКИ Si–O–Ge

Ключевые слова: алкоксигерманы, алкоксисиланы, гидрогерманы, гидросиланы, силоксигерманы, трис(пентафторфенил)боран.

При изучении O-силилирования гидроксилсодержащих соединений [1–3] и гидросилилирования карбонильной группы [3–6] в присутствии трис(пентафторфенил)борана [7] было обнаружено дальнейшее восстановление первоначально образовавшихся алкоксисиланов избытком гидросилана:



Эта реакция была предложена для препаративного восстановления карбонильной группы до метиленовой [8] или метильной [3, 8, 9] без предварительного выделения промежуточных алкоксисиланов.

Другая группа исследователей, заинтересовавшись кремнеорганическими продуктами реакции (1), предложила использовать ее для синтеза новых силоксанов и полисилоксанов [10, 11].

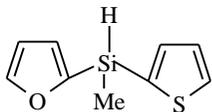
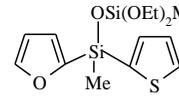
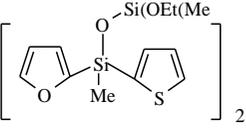
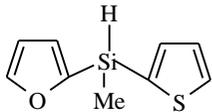
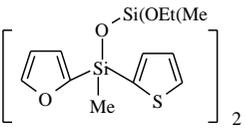
При исследовании механизма реакции гидросиланов с алкоксисиланами в присутствии $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ была найдена следующая конкурирующая реакция обмена заместителей у атомов кремния с образованием нового гидросилана и нового алкоксисилана, которая в конечном итоге приводит к образованию двух симметричных и одного несимметричного дисилоксана [12].

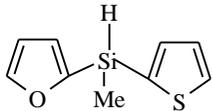
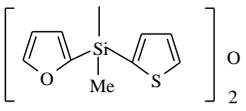
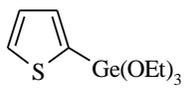
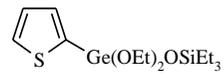


В реакциях (1) и (2) использовались алкилгидросиланы [1–3, 5, 6, 9, 10, 12], арилгидросиланы [4–6], алкиларилгидросиланы [6, 10–12] и гидросилоксаны [8, 10].

Нами показано, что в реакцию с алкоксисиланами в присутствии $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ вступают и гетарилгидросиланы, например, метил(2-тиенил)-(2-фурил)силан. Его реакция с метилтриэтоксисиланом протекает с постепенным замещением одной и двух этоксигрупп (таблица, опыты 6 и 7). При избытке гидросилана (опыт 8) наблюдается образование 1,3-диметил-1,3-ди(2-тиенил)-1,3-ди(2-фурил)дисилоксана (через обмен по реакции (2)).

Реакция гидросиланов (германов) с алкоксисиланами (германами)

Опыт	\equiv M-OEt	\equiv M-H	Экв. гидросилана	Время реакции, ч	Основные продукты реакции, % по GC/MS	,
1	Et ₃ SiOEt	Et ₃ SiH	1	1	Et ₃ SiOSiEt ₃	(77)
2	Et ₃ SiOEt	Et ₃ GeH	1	1	Et ₃ SiOGeEt ₃	(66)
3	MeSi(OEt) ₃	Et ₃ SiH	3	1	MeSiOEt(OSiEt ₃) ₂ MeSi(OSiEt ₃) ₃ Et ₃ SiOSiEt ₃	(30) (40) (10)
4	MeSi(OEt) ₃	Et ₃ GeH	3	3	MeSi(OEt) ₂ OGeEt ₃	(55)
5	MeSi(OEt) ₃	Et ₃ GeH	4	3	MeSi(OEt) ₂ OGeEt ₃	(60)
6	MeSi(OEt) ₃		1	1	 	(60) (10)
7	MeSi(OEt) ₃		3	1		(80)

8	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$		4.5	1		(85)
9		Et_3SiH	3	1		(20)
10	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOEt}$	Et_3SiH	1	8	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOSiEt}_3$	(Следы)

* Температура реакций 50 (опыты 1–9) и 80 °С (опыт 10).

Значительно труднее протекала конденсация триэтилсилана с 1-этокси-силатраном (опыт 10), содержащим в цикле атом пятикоординационного кремния.

Нами впервые установлено, что в подобную реакцию с образованием группировки Si–O–Ge вступают алкоксигерманы (3) и гидрогерманы (4).



При этом гидрогерманы оказались менее реакционноспособными, чем гидросиланы. Так, триэтилгерман реагировал с триэтилэтоксисиланом медленнее, чем триэтилсилан (опыты 1 и 2), а в метилтриэтоксисилане заместил только одну этоксигруппу (опыты 4 и 5) в условиях, при которых триэтилсилан заместил две и три этоксигруппы (опыт 3). В 2-тиенилтри-этоксигермане под действием триэтилсилана на триэтилсилоксигруппу также была замещена только одна этоксигруппа (опыт 9).

Реакции проводили в 8 мл толуола в атмосфере сухого аргона с 1.4 ммоль алкоксисилана и 0.07 ммоль В(C₆F₅)₃, продукты анализировали хромато-масс-спектрометрически на спектрометре HP 6890 GC/MS (70 эВ), оборудованном капиллярной колонкой HP-5 (30.0 м × 250 мкм × 0.25 мкм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Gevorgyan, Jian-Xiu Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8919 (1999).
2. V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, Jian-Xiu Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **65**, 6179 (2000).
3. V. Gevorgyan, M. Rubin, Jian-Xiu Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **66**, 1672 (2001).
4. D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9440 (1996).
5. D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.*, **65**, 3090 (2000).
6. J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron*, **58**, 8247 (2002).
7. W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 345 (1997).
8. S. Chandrasekhar, C. Raji Reddy, B. Nagendra Babu, *J. Org. Chem.*, **67**, 9080 (2002).
9. G. B. Bajracharya, T. Nogami, T. Jin, K. Matsuda, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *Synthesis*, 308 (2004).
10. S. Rubinsztajn, J. A. Cella, *Polym. Prepr.*, **45**, 635 (2004).
11. S. Rubinsztajn, J. A. Cella, *Macromol.*, **38**, 1061 (2005).
12. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. A. Cella, W. Fortuniak, M. Cypryk, J. Kurjata, K. Kazmierski, *Organometallics*, **24**, 6077 (2005).

Л. Игнатович, В. Муравенко, С. Гринберга, Э. Лукевиц

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: ign@osi.lv

Поступило в редакцию 20.01.2006