

ФИО соискателя Шангин Павел Германович

Название диссертации *Комплексообразование производных низко- и гиперкоординированного кремния и германия с органическими основаниями Льюиса*

Шифр специальности – 1.4.3 – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

05 августа 2022 года

Дата приема к защите

10 августа 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

16 августа 2022 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи

Шангин

ШАНГИН ПАВЕЛ GERMAHOVИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НИЗКО- И
ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: **Боганов Сергей Евгеньевич**,
к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Сыроешкин Михаил Александрович**,
к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Букалов Сергей Сергеевич**,
д.х.н., к.ф.-м.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Мельников Михаил Яковлевич,
д.х.н., профессор, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Защита диссертации состоится «19» октября 2022 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>.
Автореферат разослан «26» августа 2022 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Органическая химия – химия соединений углерода – в настоящее время является одной из наиболее развитых, обширных и практически важных научных областей. В классический период своего развития она была полностью представлена производными четырехвалентного углерода, однако в середине XX века возникло и стало быстро развиваться направление, связанное с исследованием реакций двухвалентных соединений – карбенов, получивших особенное значение начиная с 90-х годов, когда появились подходы к получению их стабильных представителей. В настоящее время стабильные карбены находят разнообразное применение, в первую очередь в каталитических реакциях, что связано в том числе с их активностью как кислот Льюиса.

При этом химия стабильных двухвалентных производных родственных углероду элементов 14 группы Периодической системы – кремния и германия – возникло даже раньше, что связано с относительно более высокой устойчивостью силенидов и гермиленидов по сравнению с карбенами. В настоящее время интенсивно развивается область катализа аналогами карбенов в различных практически значимых процессах, что в первую очередь направлено на поиск альтернативы использованию в них токсичных переходных металлов, поскольку производные кремния и германия как правило менее токсичны.

С точки зрения влияния структуры на реакционную способность важнейшим качеством силенидов и гермиленидов, как и в случае с карбенами, является их способность выступать мощными акцепторами электронной пары. Важно, что в отличие от углерода, производные тетравалентного кремния и германия также являются эффективными кислотами Льюиса. Это позволяет осуществлять поиск их применений в каталитических реакциях, что является достаточно новым направлением в современной химии. Кроме того, специфика строения донорно-акцепторных связей, образуемых производными аналогов углерода позволяет, создавать на их базе новые классы материалов, в частности полупроводниковых, в том числе для светоизлучающих устройств, молекулярных проводов, машин, мускулов, других редокс-переключаемых систем.

Таким образом, ключевым свойством, имеющим фундаментальное значение и определяющим интенсивное развитие подходов к практическому применению производных аналогов углерода пониженной и классической валентности, является их способность к взаимодействию с основаниями Льюиса. Вместе с тем, основные закономерности такого комплексообразования все еще недостаточно изучены. Даже для ряда простейших систем аналог карбена - основание Льюиса нет прямых экспериментальных свидетельств о комплексообразовании и его особенностях, не изучено влияние доноров электронной пары на окислительное присоединение аналогов карбенов и на физико-химические свойства соединений тетракоординированного кремния и германия.

Целью работы являлось:

- исследование взаимодействия (комплексообразования и механизма последующих реакций) одного из простейших силенидов – дихлорсиленида $:\text{SiCl}_2$, с малыми молекулами-основаниями Льюиса (углекислым газом CO_2 и ацетиленом $\text{HC}\equiv\text{CH}$) методом матричной ИК-спектроскопии;

- установление влияния N-, O-, S- и P-доноров электронной пары на потенциал окисления стабильного гермилена, а именно гермилена Лапперта $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, а также на кинетику модельной реакции его окислительного присоединения, а именно внедрения в связь сера-сера дифенилсульфида PhS-SPh;

- получение и комплексное исследование структуры и редокс-поведения комплексов тетравалентного (производных с 1,2-диолами) германия и N и O-донорами, влияния комплексообразования на потенциалы окисления и восстановления, зазор ВЗМО/НСМО, электронные спектры и спектры флуоресценции, термическую стабильность и пр., а также поиск их возможного применения в качестве нового класса полупроводниковых материалов.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые осуществлена прямая спектроскопическая регистрация комплексов силиленов ($:\text{SiCl}_2$) с CO_2 и алкинами ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), исследованы механизм и продукты последующих за комплексообразованием реакций. На примере реакции внедрения в связь S-S дифенилдисульфида впервые показано, что все N-, O-, S- и P-доноры (15 примеров), образующие комплексы с модельным гермиленом $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, увеличивают скорость его окислительного присоединения. Сопоставление констант скорости этих реакций с потенциалами окисления комплексов показало их корреляцию на качественном уровне, что связано с тем, что в обоих случаях под влиянием основания Льюиса происходит подъем уровня ВЗМО гермилена. Впервые получены и исследованы электрохимически комплексы катехолатов германия и оснований Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями (витамины и участники метаболизма), а именно никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Показано, что комплексообразование может приводить к снижению потенциалов восстановления более, чем на 1 В или более 20 ккал/моль. Синтезированы и охарактеризованы, в том числе рентгеноструктурно, бис-катехолатные комплексы германия и N,N'-бидентантных оснований Льюиса, а именно бипиридина и фенантролина. Показано, что фрагментом, на котором располагается НСМО комплекса, является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная, величина зазора между граничными орбиталями составляет порядка 2 эВ. Установлено, что данные соединения высокостабильны термически и не показывают признаков плавления и разложения вплоть до температур ~ 450 °С. Впервые получены *трис*-катехолатные производные германия с 2,3-дигидроксинафталином и 2,3-дигидроксифеназином, физико-химические свойства которых были исследованы электроаналитическими методами, электронной и флуоресцентной спектроскопией и другими методами.

Практическая значимость работы заключается в том, что новые удобные подходы к конверсии малых молекул, в том числе CO_2 , представляют один из наиболее существенных вызовов, стоящих перед современной наукой, и одним из потенциально эффективных направлений здесь является использование производных элементов 14-й группы пониженной валентности. В свою очередь, ключевой реакцией их интенсивно развиваемого применения в катализе является окислительное присоединение, и в данной работе показано, что его скорость может быть увеличена с использованием оснований Льюиса. Полученные комплексы катехолатов германия и оснований Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями, вследствие своей способности

к очень легкому восстановлению и безопасности использования перспективны в безгалогенной и экологически безопасной конверсии германия. Синтезированные бис-катехолатные комплексы германия и N,N' -бидентантных оснований Льюиса имеют полупроводниковые свойства, упорядоченную слоистую структуру и чрезвычайно стабильны термически, что делает их перспективными материалами. Наконец, трис-катехолатные производные германия с 2,3-дигидроксиафталином и 2,3-дигидроксифеназином при исследовании коллегами в Лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины ИПХФ РАН показали полезные свойства в качестве добавок в состав электрон-транспортных слоев перовскитных солнечных батарей.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие результаты работы.

1. Структура и спектральные характеристики комплекса $SiCl_2$ и CO_2 . Комплекс фололабилен, но его превращение в силанон $O=SiCl_2$ и CO в условиях матриц обратимо, при этом устанавливается фотохимическое равновесие, которое сильно сдвинуто в сторону исходного комплекса.

2. Структура и спектральные характеристики комплекса $SiCl_2$ и ацетилена. Под действием облучения в данном комплексе происходит как внедрение силилена по $C-H$, так и присоединение по $C\equiv C$ -связи ацетилена, в то время как единственным первичным продуктом термической реакции является продукт присоединения по $C\equiv C$ -связи.

3. Все N -, O -, S - и P -доноры (15 примеров), образующие комплексы с модельным гермиленом $:Ge[N(SiMe_3)_2]_2$, увеличивают скорость его окислительного внедрения в дифенилдисульфид, а также снижают потенциалы окисления, причем эти два параметра коррелируют на качественном уровне.

4. Комплексы катехолатов германия с никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом чрезвычайно легко восстанавливаются электрохимически по сравнению с исходными соединениями. Электрофорной частью при этом является N -донорный фрагмент, с которого германий как Льюисовский кислотный центр оттягивает электронную плотность настолько сильно, что восстановление комплекса облегчается свыше, чем на 1 В или более 20 ккал/моль, что отражает соответствующее увеличение доступности НСМО и реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами.

5. В бис-катехолатных комплексах германия с бипиридином и фенантролином структурным фрагментом, на котором располагается НСМО комплекса является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная. При этом германий, хотя и оказывается лишенным граничных молекулярных орбиталей, выполняет ключевую роль в их формировании, сильно снижая энергию НСМО и значительно повышая уровень ВЗМО, позволяя добиться величины зазора между граничными орбиталями порядка 2 эВ, что типично для многих используемых на практике полупроводников. Соединения кристаллизуются, образуя упорядоченные слои за счет межмолекулярных взаимодействий, в частности стэкинга, и высокостабильны термически, не плавятся и не разлагаются вплоть до температур ~ 450 °С.

6. Трис-катехолатные производные германия с 2,3-дигидроксиафталином и 2,3-дигидроксифеназином способны к интенсивной флуоресценции, что в совокупности с полупроводниковыми свойствами делает их перспективными материалами для светоизлучающих и других устройств.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 4 статьи в международных журналах, а также 3 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на International conference "Catalysis and Organic Synthesis" ICCOS-2019 (Москва, 15-20 сентября 2019 г., стендовый доклад), III Школе-конференции для молодых ученых с международным участием «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (Казань, 25-28 октября 2021 г., стендовый доклад) и XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis XXII ISHC (24-29 июля 2022 г., Лиссабон, Португалия, устный доклад).

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 237 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка литературы. Библиографический список состоит из 190 наименований.

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений, регистрации их ЯМР-спектров, записи вольтамперных кривых, съемке УФ-спектров и выполнении экспериментальной работы по матричной изоляции. Автор производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Автор искренне благодарит научного консультанта, научного руководителя, коллектив лаборатории и всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает к.х.н. М.Е. Миняеву и д.х.н. А.А. Корлюкову за съемку и обработку данных рентгеноструктурного анализа, н.с. В.М. Промыслову и д.х.н. А.А. Стариковой за квантово-химические расчеты, инж.-иссл. А.Н. Фахрутдинову за помощь в съемке спектров ЯМР, к.х.н. И.В. Крыловой и к.х.н. Е.Н. Николаевской за всестороннее содействие и поддержку в синтезе исследуемых объектов, к.х.н. А.Я. Акыевой за помощь в проведении электрохимических экспериментов и обработке полученных результатов, а также д.х.н. Е.В. Третьякову и к.х.н. Л.В. Михальченко за ценные советы сделанные при написании работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Комплексы силиленов с малыми молекулами: получение, идентификация и характеристика методом матричной изоляции и ИК-спектроскопии

Силилены, производные двухкоординированного кремния, представляют важный класс элементоорганических соединений. Лабильные представители этого класса являются интермедиатами многих реакций, а химия стабильных представителей является одним из бурно развивающихся направлений химии.

Практически все экспериментально известные аналоги карбенов, к которым относятся силилены, имеют основное синглетное состояние. Их электронная структура характеризуется наличием низколежащей свободной p -орбитали и σ -орбитали, содержащей неподеленную электронную пару. Это определяет амбифильный характер их реакционного центра: они могут выступать как в качестве нуклеофилов, так и в качестве электрофилов.

Реакции силиленов с различными органическими субстратами протекают, как правило, в две стадии, заключающиеся в электрофильном и нуклеофильном взаимодействии с субстратом, причем электрофильная стадия является предшествующей. Это приводит к образованию в качестве первичных интермедиатов этих реакций лабильных комплексов, в которых силилен выступает в качестве кислоты Льюиса. Однако прямые спектроскопические доказательства существования таких комплексов со слабыми основаниями крайне немногочисленны.

Активация малых молекул с использованием соединений p -элементов в низкой валентности, в частности, силиленов, является активно развивающимся в настоящее время разделом элементоорганической химии, поскольку потенциальная возможность получения различных органических веществ из простых молекул с использованием малотоксичных и дешевых катализаторов весьма привлекательна.

1.1 Взаимодействие дихлорсилилена с диоксидом углерода

Углекислый газ – один из парниковых газов, его ресурсы практически неисчерпаемы, и проблема его превращения в органические вещества, с учетом его высокой термодинамической стабильности, весьма актуальна. Диоксид углерода легко реагирует со многими стабильными силиленами, давая различные продукты, образование которых было объяснено в предположении, что реакция начинается с отщепления силиленом атома кислорода от CO_2 ведущего к соответствующему силанону. Теоретический анализ реакций CO_2 с SiH_2 (наиболее активный лабильный силилен) и с 2,2,5,5-тетрасилил-1-силациклопентан-1-илиденом (стабильный силилен) показал, что отрыв кислорода сам по себе является многоступенчатой реакцией [Схема 1].

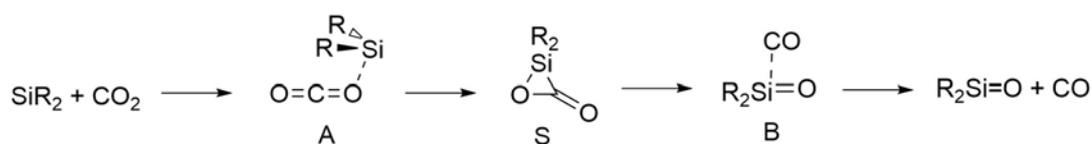


Схема 1. Образование силанонов при взаимодействии силиленов с CO_2 .

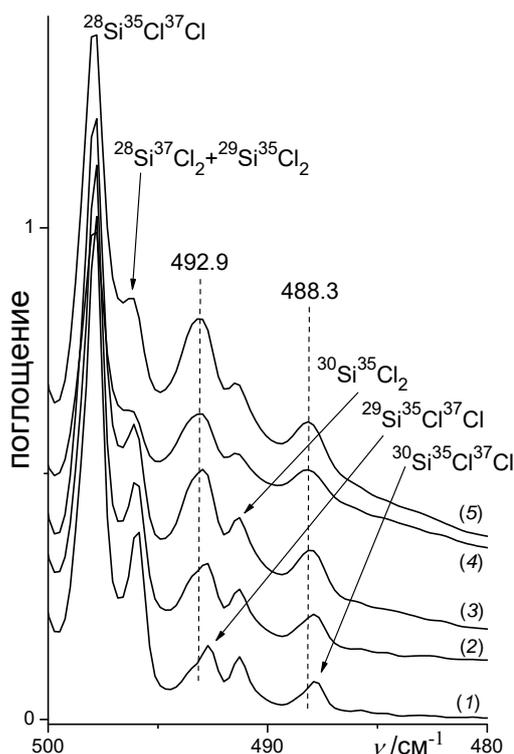


Рисунок 1. Полосы $Cl_2Si \cdot CO_2$ при различных мольных соотношениях $SiCl_2/CO_2/Ar$ (1) 2:2:1000, (2) 2:5:1000, (3) 2:10:1000, (4) 1.5:20:1000, (5) 2:20:1000.

Нами впервые методом матричной ИК-спектроскопии, а также с помощью квантово-химических расчетов, исследована реакция лабильного силена – $SiCl_2$ – с диоксидом углерода. В ИК-спектрах матриц [Рисунок 1], полученных совместной конденсацией продуктов пиролиза предшественников $SiCl_2$ (Si_2Cl_6 и 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена), CO_2 и избытка Ar наблюдались две новые полосы, отличные от полос, наблюдавшихся в матрицах, содержащих только продукты пиролиза предшественников или только CO_2 . Это были полосы при 492.9 и 488.3 cm^{-1} с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 2, характерным для основных компонент изотопного расщепления одной полосы на двух эквивалентных атомах хлора. Они находились с низкочастотной стороны изотопно-расщепленной полосы $\nu_{as}(SiCl)$ свободного $SiCl_2$ и перекрывались с ее слабыми компонентами. Полосы были хорошо различимы в спектрах уже при соотношениях реагентов $SiCl_2/CO_2/Ar = 2:5:1000$ и $1:10:1000$, и их интенсивности увеличивались при увеличении концентраций CO_2 и $SiCl_2$ в матрицах.

Перечисленные наблюдения указывают на принадлежность этих новых полос продукту, возникающему при взаимодействии $SiCl_2$ с CO_2 . Близость положения этих полос и изотопных компонент полосы свободного $SiCl_2$ указывает на слабость взаимодействия исходных реагентов и позволяет идентифицировать данный продукт как комплекс между молекулами реагентов, а наблюдение полос при довольно низких концентрациях реагентов означает, что комплекс имеет простейший состав 1 : 1. Таким образом, теоретически предсказанная способность силенов образовывать комплексы с CO_2 ([Схема 1], комплекс А) нашла свое первое прямое спектроскопическое подтверждение.

Кратковременный отогрев матриц приводил к увеличению интенсивности полос комплекса, однако, начиная приблизительно с 33 К этот рост прекращался, и возникала широкая полоса, занимавшая область от ~ 485 cm^{-1} (низкочастотный край полосы $SiCl_2$) до ~ 466 cm^{-1} , с несколькими слабо выраженными максимумами, очевидно, принадлежащая комплексам, включающим более одной молекулы CO_2 . Образования продуктов более глубоких превращений при отогреве матриц выявлено не было, что указывает на существование активационных барьеров около 2 ккал моль⁻¹ или выше на пути таких превращений. В попытке выявить эти более глубокие превращения, был проведен пиролиз Si_2Cl_6 в присутствии CO_2 (900 °С, ~ 0.1 Торр CO_2). Однако образования новых продуктов не

было зарегистрировано и в этом случае, очевидно, вследствие низкой концентрации реагирующих молекул, малости времени взаимодействия и высоких температур.

Взаимодействие силиленов с различными субстратами часто останавливается на стадии комплексообразования в условиях матриц. При этом облучение стабилизированных комплексов УФ-светом может индуцировать их дальнейшие превращения, что позволяет реализовать фотохимическую версию реакции между реагентами. Однако облучение УФ-светом с $\lambda > 300$ нм не оказывало влияния на комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. В отличие от ранее изученных комплексов SiCl_2 с рядом непредельных соединений, $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ оказался довольно стабилен и к действию полного излучения Hg-лампы высокого давления ($\lambda \sim 230 - 1000$ нм): при продолжительном облучении (до 5 часов) происходило лишь незначительное ослабление полос комплекса и появление ряда очень слабых полос в разных областях спектра. Для двух из них [Рисунок 2] наблюдалось характерное расщепление на изотопах Cl, и эти полосы были единственными, исчезающими при отогреве, что свидетельствует о лабильности соединения, к которому они относятся.

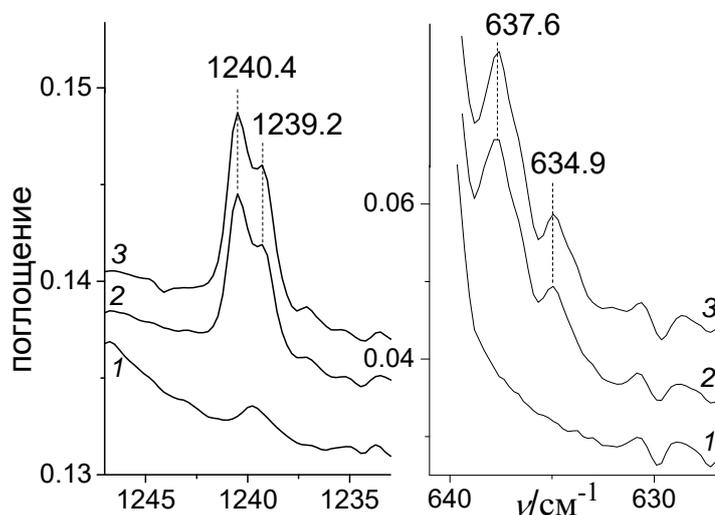


Рисунок 2. Фрагменты ИК-спектров, 1 – $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ после напыления, 2 – после 80 мин фотолиза светом с $\lambda > 230$ нм, 3 – после повторного фотолиза в течение 90 мин светом с $\lambda > 230$ нм. Приведены частоты колебательных полос дихлорсиланона.

На основании известных значений частот этих полос, это соединение было идентифицировано как лабильный дихлорсиланон (силафосген), $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$. Полоса поглощения CO при 2138 см^{-1} с интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью полос $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$, также появилась в ИК-спектрах после фотолиза. Однако полос, которые можно было бы отнести к комплексу $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, образования которого следовало ожидать при фотоиндуцированной перегруппировке $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, не наблюдалось. Выход продуктов фотолиза из клетки матрицы, является известным, но крайне малоэффективным процессом. Отсутствие детектируемых количеств $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ при практически неизменной концентрации $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ после фотолиза и образование свободного $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ указывает на то, что эти комплексы находятся в фотохимическом равновесии, которое сильно смещено в сторону исходного $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Таким образом, как и термическая реакция силиленов с CO_2 , фотохимическая реакция SiCl_2 с CO_2 ведет к образованию соответствующего силанона.

Нами были проведены квантово-химические расчеты реакции между SiCl_2 и CO_2 методом G4(MP2) [Рисунок 3]. Эти расчеты выявили комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ с симметрией C_s и син-ориентацией реагентов, который стабилизирован относительно свободных SiCl_2 и CO_2 всего на 2 ккал моль⁻¹ [Рисунок 4], а также показали, что его дальнейшие термические превращения требуют преодоления заметных барьеров.

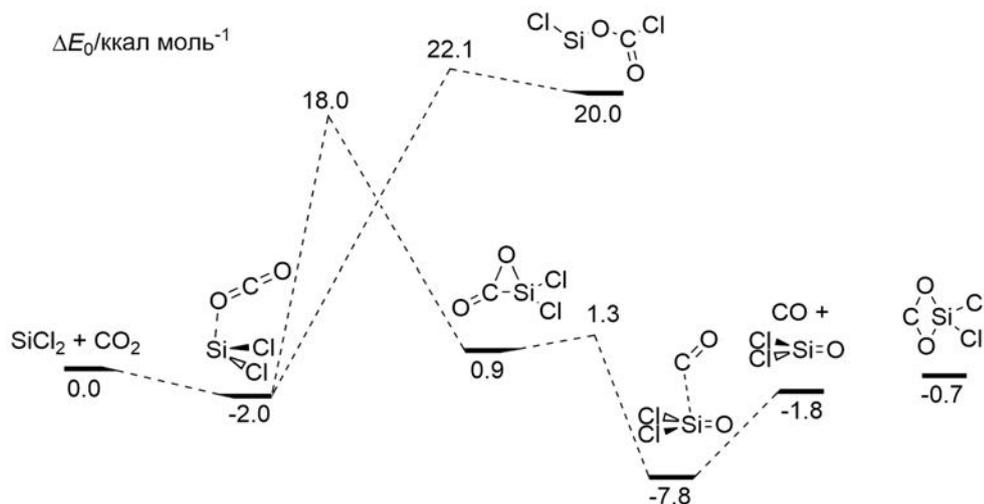


Рисунок 3. Низкоэнергетические продукты и переходные состояния, найденные при теоретическом анализе ППЭ системы $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ методом G4(MP2).

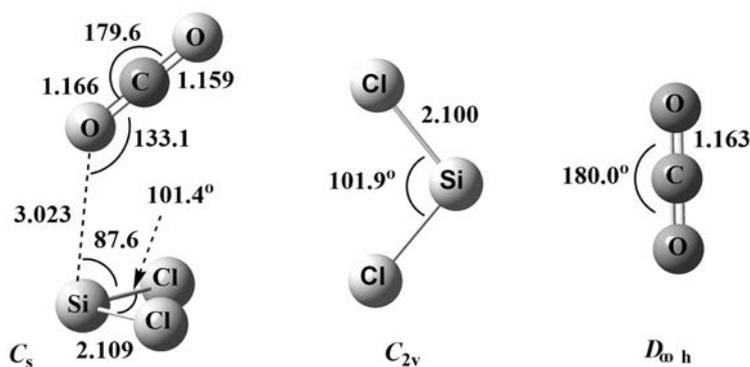


Рисунок 4. Структуры комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ и исходных реагентов (B3LYP/6-31G(2df)).

Согласно расчетам, образование комплекса не приводит к значительному изменению ИК-интенсивностей полос SiCl_2 и CO_2 . Частоты колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ лишь незначительно понижаются при комплексообразовании, что недостаточно для их наблюдения в эксперименте на фоне интенсивных полос самого CO_2 , который всегда брался в избытке. Рассчитанные сдвиги полос $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ для SiCl_2 равны -5 и -11 см^{-1} . Первое значение показывает, что полоса $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$ комплекса попадает в область интенсивных полос $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ самого SiCl_2 и не может быть зарегистрирована. Второе значение хорошо согласуется с экспериментально наблюдавшимся сдвигом полосы $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ при комплексообразовании ($\sim 9 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, комплекс между SiCl_2 и CO_2 простейшего состава 1:1, $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, был стабилизирован в низкотемпературных матрицах Ar и охарактеризован методом ИК-спектроскопии. Это – первое прямое экспериментальное наблюдение комплексов силиленов с CO_2 , существование которых было ранее предсказано теоретически.

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что более глубокие термические превращения в системе $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ требуют преодоления заметных активационных барьеров и не могут наблюдаться в использованных экспериментальных условиях. В отличие от ряда уже описанных комплексов SiCl_2 , данный комплекс оказался устойчивым к УФ-излучению. В соответствии с экспериментальными и расчетными данными, эта устойчивость объясняется фотоллабильностью продукта его фотоиндуцированного превращения – комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, с которым он находится в фотохимическом равновесии, сильно смещенном в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.

1.2 Взаимодействие дихлорсилилена с ацетиленом

Реакция силиленов с алкинами является одной из самых важных реакций лабильных силиленов. Различные кремнийсодержащие продукты, включая продукты, которые сложно получить другими методами, были получены с хорошими выходами при проведении этой реакции в различных условиях и при введении в нее различных силиленов и алкинов. Факторы, отвечающие за такое разнообразие продуктов, до сих пор остаются не вполне выясненными, а механизмы наблюдаемых превращений остаются дискуссионными. Вместе с тем, на сегодняшний день представляется несомненным, что первой стадией реакции является циклоприсоединение силилена к тройной связи алкина с образованием соответствующего 1-силациклопроп-2-ена (силирена), дальнейшие реакции которого и определяют весь спектр продуктов.

Как уже отмечалось выше, подавляющее число реакций лабильных силиленов с органическими субстратами протекает через промежуточное образование лабильных комплексов. Метод матричной изоляции позволяет стабилизировать эти комплексы, и их дальнейшие превращения могут быть инициированы фотолизом, что позволяет изучить фотохимические версии тех же самых реакций. В связи с важностью реакции силиленов с алкинами представлялось чрезвычайно интересным рассмотреть ее фотохимический вариант с использованием метода матричной ИК-спектроскопии, что было сделано на примере системы SiCl_2 /ацетилен.

1.2.1 Комплексы SiCl_2 с ацетиленом

При соконденсации продуктов пиролиза Si_2Cl_6 или 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена с ацетиленом, C_2H_2 , и избытком Ar, в спектрах полученных матриц наблюдался ряд одних и тех же новых полос вблизи полос SiCl_2 и C_2H_2 [Рисунок 5].

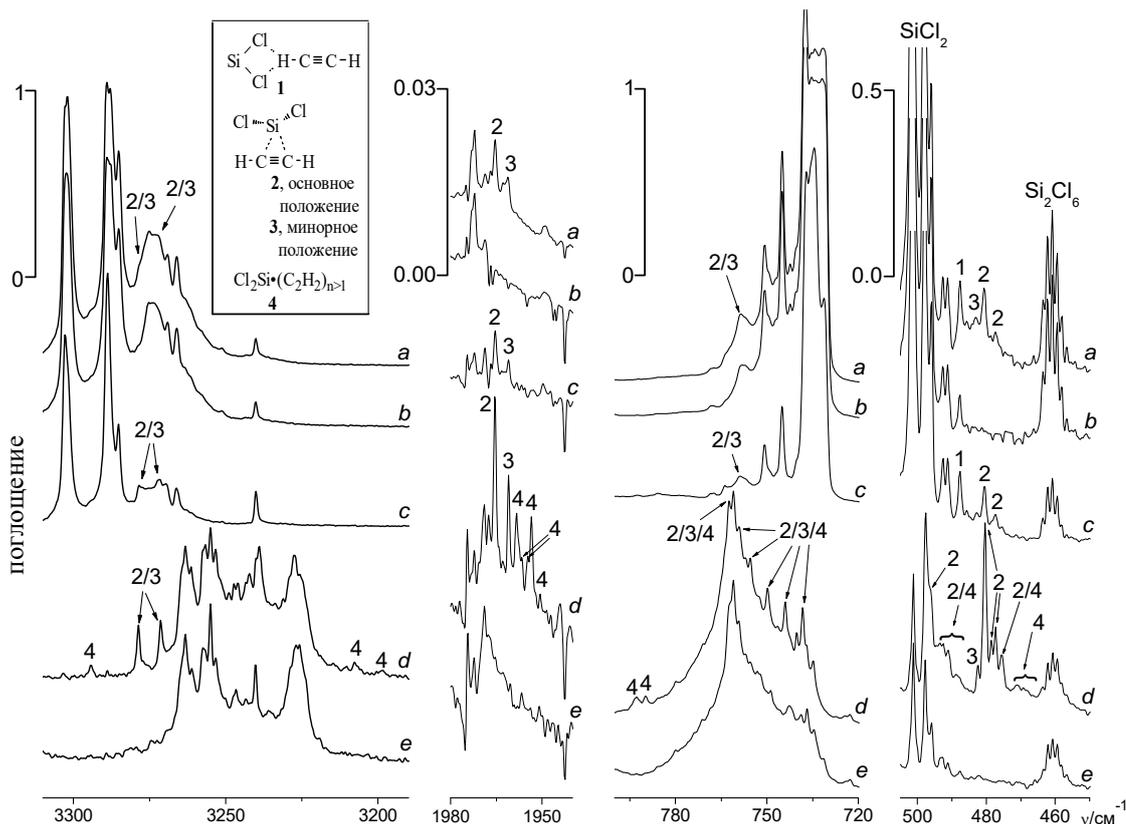


Рисунок 5. ИК-спектры матриц с соотношением $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar} = 2.3 : 5 : 1000$ (a, b) и $1.2 : 2.4 : 1000$ (c-e), зарегистрированные непосредственно после напыления, отогрева и фотолиза.

Продукты, отвечающие за эти полосы, оказались чувствительны к УФ-излучению, и полосы исчезали при облучении матриц ртутной лампой высокого давления ($\lambda \sim 230 - 1000$ нм), что существенно облегчало выявление этих полос, и их появление было надежно установлено уже при весьма низких концентрациях реагентов в матрицах ($\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar} = 1 : 10 : 1000, 1.5 : 5 : 1000$ и $2.5 : 2.5 : 1000$). Интенсивности перечисленных полос пропорционально увеличивались с увеличением концентраций SiCl_2 и C_2H_2 . Приведенные выше наблюдения однозначно свидетельствуют, что обнаруженные полосы принадлежат комплексам между SiCl_2 и C_2H_2 простейшего состава $1 : 1$. Вместе с тем, при отогреве матриц были выявлены две группы полос комплексов. Интенсивности полос одной группы синхронно увеличивались, а другой уменьшались, что указывало на образование нескольких комплексов состава $1 : 1$ разной стабильности и превращение менее стабильных комплексов в более стабильные при отогреве. При этом также наблюдалось появление ряда дополнительных новых полос, связанных с образованием более сложных ассоциатов $\text{Cl}_2\text{Si} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_n, n > 1$. Аналогичные наблюдения были сделаны при соконденсации в матрицы SiCl_2 с образцами ацетилена, обогащенными дейтерием ($\text{C}_2\text{H}_2 : \text{C}_2\text{HD} : \text{C}_2\text{D}_2 = 1 : 18 : 81$ и $20 : 50 : 30$).

На основе положений и относительных интенсивностей зарегистрированных полос комплексов, их числа в каждой области характеристических колебаний реагентов, их изотопных смещений при использовании C_2HD и C_2D_2 , изотопного расщепления полос валентных колебаний $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ и поведения комплексов при отогреве матриц было

установлено, что образуется два комплекса между SiCl_2 и C_2H_2 . Комплекс **2.1** менее стабилен и перегруппировывается в комплекс **2.2** при отогреве. Комплекс **2.2** более стабилен, а его полосы характеризуются матричным расщеплением. Квантово-химические расчеты методами G4(MP2) и M06-2X/сс-pVTZ показали, что при взаимодействии SiCl_2 с ацетиленом образуются три комплекса состава 1 : 1 [Рисунок 6]. Один из них (**2.C1**) формируется за счет водородных связей, а два других (**2.C2** и **2.C3**) – за счет координации силиленового центра по тройной связи, т.е., являются донорно-акцепторными комплексами, в которых силилен выступает в качестве кислоты Льюиса [Рисунок 6]. Геометрические параметры реагентов при образовании комплексов меняются незначительно. Все комплексы являются слабыми, комплексы **2.C2** и **2.C3** практически совпадают по энергии и более стабильны, чем **2.C1**. Более того, они способны изомеризовываться друг в друга за счет вращения фрагмента SiCl_2 над тройной связью практически без барьера [Рисунок 6].

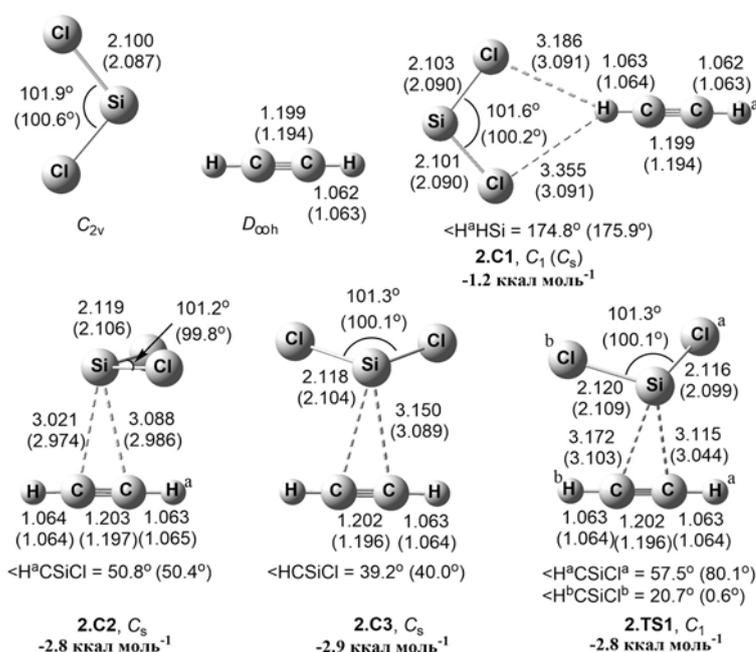


Рисунок 6. Геометрические параметры исходных SiCl_2 и C_2H_2 , комплексов **2.C1**, **2.C2** и **2.C3** и переходного состояния **2.TS1** согласно расчетам методами B3LYP/6-31G(2df,p) и M06-2X/сс-pVTZ после коррекции BSSE (значения в скобках), а также энергии комплексов и TS1 относительно исходных реагентов согласно расчетам методом G4(MP2). Длины связей – в Å.

На основании полученных теоретических данных комплекс **2.1** может быть идентифицирован как найденный в расчетах менее стабильный комплекс **2.C1**, а комплекс **2.2** – как комплекс, имеющий строение, промежуточное между строением комплексов **2.C2** и **2.C3** вследствие деформации матричным окружением, и к тому же склонный к дальнейшим деформациям, приводящим к матричному расщеплению его полос. Полученные в расчетах обоими методами ИК-спектры комплексов **2.C2** и **2.C3** весьма сходны. Рассчитанные спектры комплексов **2.C2** - **2.C3** хорошо согласуются с экспериментальными спектрами.

В целом, полученные экспериментальные и теоретические данные однозначно свидетельствуют о том, что SiCl_2 способен выступать в качестве кислоты Льюиса по отношению к такому слабому основанию Льюиса, как ацетилен. Хотя образование комплексов между силиленами и алкинами было предсказано ранее методами квантовой

химии и соответствует общим представлениям о механизмах реакций силиленов, зарегистрированные в данной работе комплексы SiCl_2 с ацетиленом являются первыми, существование которых доказано прямым экспериментальным методом.

1.2.2 Фотоиндуцируемые превращения комплексов SiCl_2 с ацетиленом. Образование лабильного дихлорсилирена и дихлорсилилацетилена

Разложение комплексов наблюдалось при облучении матриц УФ-светом с длинами волн в различных интервалах в области 230 – 330 нм. Зависимость эффективности разложения от длины волны света показала, что комплексы имеют максимум поглощения при ~300 нм, что согласуется с данными проведенных TD B3LYP/6–31G(2df,p) расчетов. При этом в спектрах возникали два набора полос, отнесенные к двум продуктам **2.5** и **2.6**. Продукт **2.5** устойчив к УФ-свету, тогда как продукт **2.6** перегруппировывался в продукт **2.5** под действием света с $\lambda < 280$ нм. Оба продукта эффективно образовывались при фотолизе комплексов состава 1 : 1, а значит, имели состав $\text{C}_2\text{H}_2\text{SiCl}_2$. Продукт **2.5** имеет ряд характеристических ИК-полос (претерпевающих характерные сдвиги при дейтерозамещении), на основе которых он однозначно идентифицирован как 3,3-дихлор-3-силапроп-1-ин (дихлорсилилацетилен). Экспериментально зарегистрированный ИК-спектр соединения **2.5** и его дейтерозамещенных изотопомеров хорошо согласуется со спектрами соответствующих силилацетиленов, полученными методами B3LYP/6–31G(2df,p) и M06-2X/cc-pVTZ.

Продукт **2.6** был идентифицирован как 1,1-дихлорсилирен на основе сходства его ИК-спектра со спектрами ранее зарегистрированных лабильных силиренов, известной способности силиренов превращаться в изомерные силилацетилены при фотолизе, а также на хорошем согласии между зарегистрированными спектрами продукта **2.6** и его дейтероаналогов с рассчитанными спектрами 1,1-дихлорсилирена и его дейтерозамещенных производных.

Продукты **2.5** и **2.6** образовывались в одном и том же молярном соотношении ~3 : 2 при облучения светом с $\lambda = 280 - 330$ нм (не влияющим на продукт **2.6**) вне зависимости от времени облучения, а также в первые минуты облучения с использованием более жесткого излучения, т.е. их образование происходило независимо. Проведенные расчеты методом TD B3LYP/6–31G(2df,p) показали, что фотовозбуждение комплексов SiCl_2 с ацетиленом связано с возбуждением их силиленовых фрагментов. Поэтому наблюдаемое превращение комплексов в продукты **2.5** и **2.6** может рассматриваться как реакция SiCl_2 в первом возбужденном синглетном состоянии с ацетиленом. Это – первый пример фотохимической реакции силиленов с алкинами. Результатом данной фотохимической реакции является независимое образование двух продуктов **2.5** и **2.6** [Схема 2], что отличает ее от термической версии той же реакции, единственным первичным продуктом которой является 1,1-дихлорсилирен.

Таким образом, на примере системы SiCl_2 /ацетилен нами впервые экспериментально зарегистрировано образование силиленами первичных комплексов с алкинами. Показано, что фотопревращение этих комплексов, которое может рассматриваться как фотохимическая версия реакции SiCl_2 с ацетиленом, приводит к независимому образованию дихлорсилилацетилена и 1,1-дихлорсилирена, что отличает его от

термического взаимодействия SiCl_2 с ацетиленом, единственным первичным продуктом которого является дихлорсилирен.

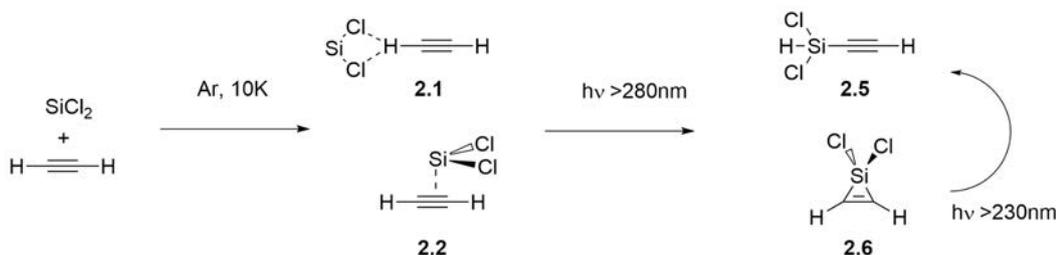


Схема 2. Реакции между SiCl_2 и C_2H_2 , наблюдавшиеся в низкотемпературных аргоновых матрицах.

2. Влияние комплексообразования гермиленов с основаниями Льюиса на физико-химические параметры их окислительного присоединения (на примере реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом)

Гермилены представлены как лабильными высоко реакционноспособными, так и стабильными соединениями. Стабилизация гермиленов может достигаться введением объемных групп к атому германия (стерическая стабилизация), или за счет донирования пары электронов на атом германия соседней группой и/или вовлечения этого атома в сопряженную систему. $(\text{TMS}_2\text{N})_2\text{Ge}$., традиционно называемый гермиленом Лапперта, стабилизирован четырьмя объемными триметилсилильными группами и донированием электронной пары с атомов азота. Однако данная молекула может быть дополнительно стабилизирована путем образования комплексов с основаниями Льюиса.

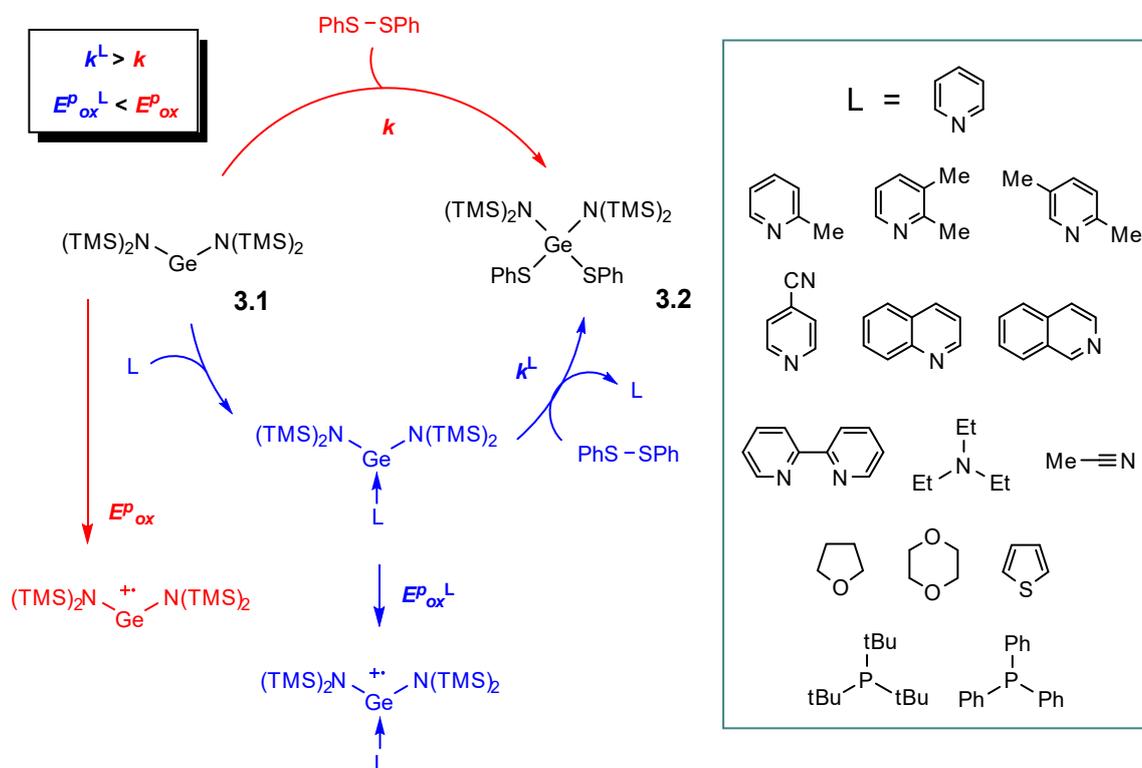


Схема 3. Реакции окислительного присоединения гермилена Лапперта к дифенилдисульфиду в отсутствие и присутствии лигандов и влияние лигандов на потенциал окисления гермилена.

Нами было изучено влияние различных лигандов, донирующих электронную пару, на способность гермилена Лапперта вступать в реакции окислительного присоединения. Сопоставлялись два процесса: отрыв электрона (потенциал окисления) и кинетика процесса внедрения в связь S-S дифенилдисульфида. Представляло интерес установить, будет ли в присутствии лигандов окисление происходить при меньших потенциалах, а реакция внедрения в дифенилдисульфид протекать быстрее [Схема 3].

Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ЯМР ^1H для раствора смеси гермилена, лиганда и дифенилдисульфида (1:2:1) в сухом недегидрированном бензоле в течение получаса с интервалом 2 минуты и замером интегральной интенсивности сигнала гермилена [Рисунок 7], в качестве внутреннего стандарта использовался мезитилен. Гермилен и дифенилдисульфид были взяты в концентрации 0,05 М, лиганды – 0,1 М (кроме бидентатных бипиридина и фенантролина, их концентрации составляли 0,05 М). В силу чувствительности гермилена Лапперта к действию кислорода и воды приготовление смеси производилось в заполненном аргоном перчаточном боксе, образец помещался в ЯМР-ампулу, которая герметично закрывалась. Время с момента приготовления смеси реагентов до съемки первого спектра составляло порядка 6 минут.

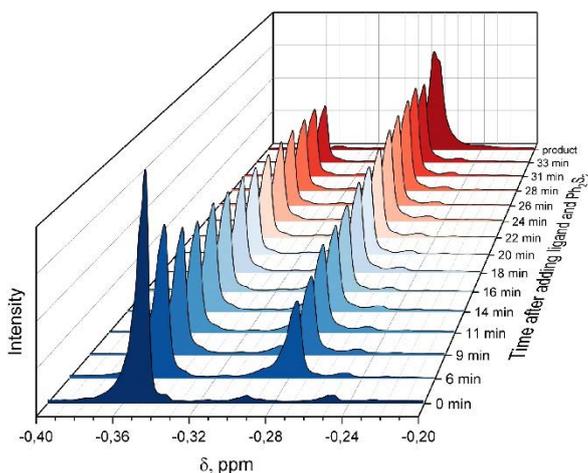


Рисунок 7. ^1H ЯМР мониторинг изменения концентрации гермилена Лапперта **3.1** и продукта присоединения **3.2** во времени. Показан пик $-\text{CH}_3$ протона: справа продукта, слева исходного соединения.

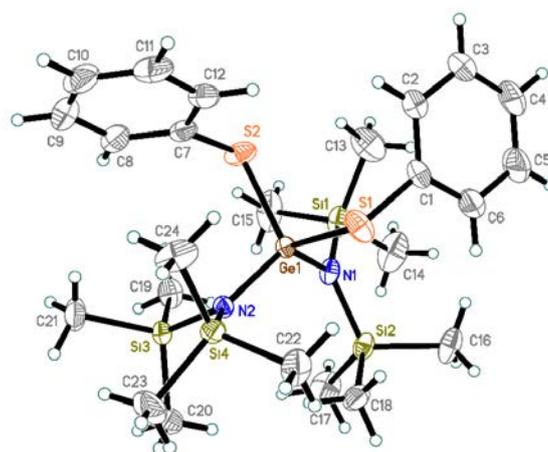
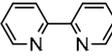
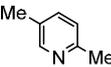
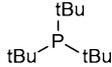


Рисунок 8. Структура продукта присоединения **3.2**. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны, температура съемки 160 К.

По результатам измерения кинетики реакции было выявлено, что алифатические N-лиганды были менее эффективны, чем ароматические [Рисунок 9][Таблица 1]. Так как далее предполагалось исследование системы методом циклической вольтамперометрии, в которой применение некоординирующегося с гермиленом бензола в качестве среды невозможно, был проведен контрольный опыт для ацетонитрила, получен ЯМР-спектр гермилена с ацетонитрилом 1:2 в бензоле. В течение получаса не зафиксировано никаких изменений в спектре т.е. по нитрильному фрагменту присоединение гермилена не происходит или происходит с пренебрежимо малой в рамках данного исследования скоростью. Таким образом в качестве растворителя для съемки ЦВА-кривых был выбран

ацетонитрил, так как среди возможных растворителей (ацетонитрил, ТГФ, дихлорметан, диоксан, ДМФА) он имел минимальную константу скорости в катализе.

Таблица 1. Константы скорости реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом в бензоле (k , л·моль⁻¹·с⁻¹) и потенциалы пиков вольтамперных кривых окисления лигандов и гермилена в присутствии лигандов (E^p_L и E^p_c , соответственно, мВ, отн. Ag/AgCl). Использовались двукратные молярные избытки лигандов за исключением бипиридина – 1 мольн.экв., опыт отмеченный «*» - 20 мольн.%. Потенциал пика окисления PhSSPh в данных условиях 1374 мВ.

L	E^p_L	E^p_c	k	L	E^p_L	E^p_c	k
–	–	–	0,0150 ± 0,0006		2041	973	0,129 ± 0,008
	1777	1286	0,073 ± 0,002		639	769	0,0480 ± 0,0006
	1998	925	0,061 ± 0,001	Me≡N	>3000	1385	0,0302 ± 0,0005
	1905	903	0,064 ± 0,001		1988	1237	0,058 ± 0,002
	1904	864	0,0215 ± 0,0007		2136	1254	0,032 ± 0,001
	>3000	960	0,0166 ± 0,0005		795	923	0,0242 ± 0,0008
	1816	753	0,132 ± 0,006		697	716	0,085 ± 0,002
	1628	743	0,305 ± 0,009 0,070 ± 0,001*		946	977	0,050 ± 0,002

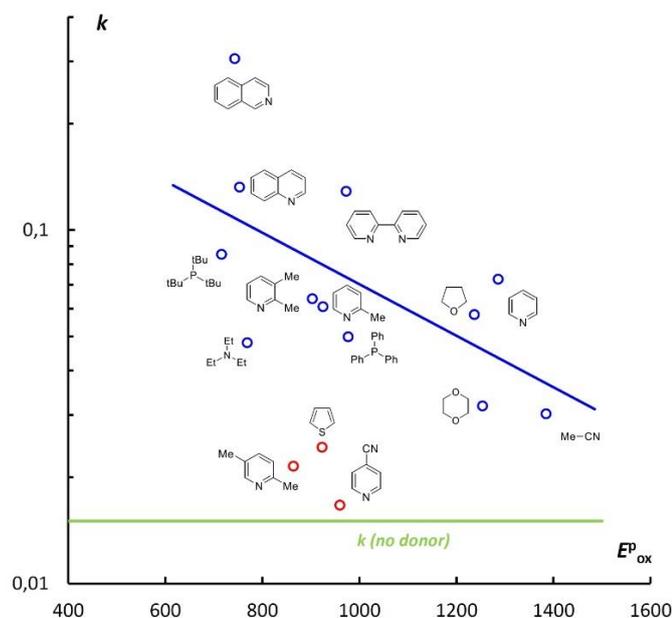


Рисунок 9. Сопоставление констант скорости реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом и потенциалов пиков окисления гермилена Лапперта в присутствии соответствующих лигандов.

Продукт присоединения ди-(бис-ТМС-амино)-дитиофеноксигерман **3.2** был выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа [Рисунок 8]. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с атомом германия в центре, имеющим тетраэдрическую конфигурацию – две связи на атомы азота и две связи на атомы серы. Все четыре связи имеют неодинаковую длину: Ge-S(1)=2.2497(3) Å, Ge-S(2)=2.2358(3) Å, Ge-N(1)=1.8547(8) Å, Ge-N(2)=1.8489(8) Å, возможной причиной такой ассиметрии может быть затрудненность пространственной упаковки объемных ТМС-групп.

Методом циклической вольтамперометрии были определены потенциалы окисления комплекса гермилена с лигандами, гермилена и лигандов. В целом корреляция между потенциалом окисления и логарифмом константы скорости на качественном уровне наблюдается [Рисунок 9], однако с некоторыми ограничениями. 2,5-Лутидин и 4-цианопиридин в комплексе легко окисляются, в то время как константы скорости реакции с ними относительно невелики.

Также был выполнен эксперимент с получением монокристалла продукта присоединения, полученного без участия лиганда и в присутствии пиридина. В последнем случае происходило присоединение без вовлечения пиридина в кристаллическую решетку. Кроме того, был выполнен контрольный опыт по исследованию влияния каталитических количеств донора на кинетику окислительного присоединения. При этом были использованы 20 мольн.% изохинолина, в присутствии которых скорость присоединения увеличивалась в 5 раз по сравнению с холостым экспериментом.

3. Новые комплексные соединения Ge(IV) и каталитическое влияние N-доноров на их редокс-поведение

Германий в ряду элементов 14-й группы занимает уникальное положение. Повторяя частично химию углерода, он проявляет типичные свойства полуметалла. По сравнению с диоксидом кремния диоксид германия очень реакционноспособен, что дает возможность осуществления прямого синтеза органических производных германия из него, причем в мягких условиях, в т.ч. близких к физиологическим. А в отличие от олова и тем более свинца германий и многие его производные очень малотоксичны. Причем данные синтезы возможны без использования тетрахлорида германия – соединения, являющегося в промышленности основным элементом переработки германия, но отличающимся высокой токсичностью, коррозионностью и гидролитической нестабильностью.

В ходе диссертационного исследования была получена серия комплексов германия с 3,5-дитретбутилкатехолом и рядом N-лигандов. Данные комплексы показали способность к электрохимическому восстановлению.

Соединения катехольного строения, представленные различными флавоноидами и рядом других биогенных веществ, и N-доноры, представленные различными гетероциклическими основаниями, широко распространены в природе и многие из них вполне безопасны для человека и окружающей среды, что открывает возможность получения биологически активных соединений на его основе, в первую очередь антиоксидантов. Также данные комплексы должны обладать значительной нуклеофильной и редокс-активностью, следовательно, могут быть удобными субстратами для получения германийорганических соединений.

Реакции велись из диоксида германия, 3,5-дитретбутилкатехола и различных N-донорных лигандов в соотношении 1:2:2 в смеси толуол/вода [Схема 4]. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов до исчезновения осадка диоксида германия в водном слое. Перед добавлением N-лиганда смесь в течение 5 минут барботировалась аргоном, чтобы подщелачивание среды не спровоцировало окисление катехолов. В случае использования толуола продукты реакции переходили в органическую фазу. Комплексы **4.1**, **4.2** и **4.3** были получены с выходами 76%, 86% и 89% соответственно, очистка от исходных веществ достигалась отделением водной фазы, возможно содержащей остатки диоксида германия, упариванием под вакуумом для отделения летучих (пиридин) N-лигандов либо перекристаллизацией для отделения нелетучих (остальные).

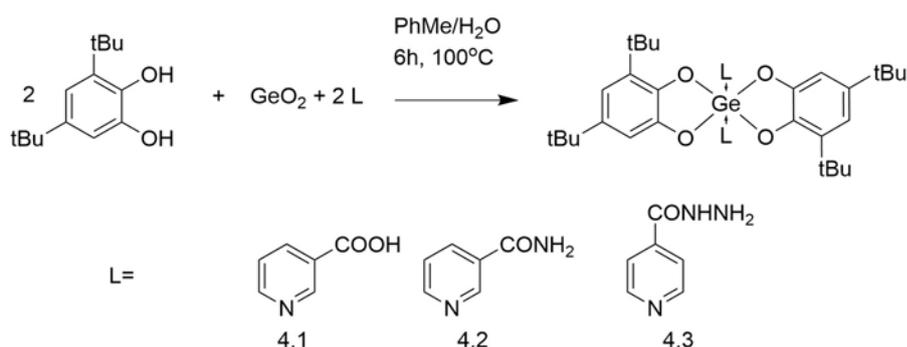


Схема 4. Синтез комплексов **4.1-4.3**.

Был выполнен синтез производных бискатехолата германия с пиридином (комплекс известен из литературы), никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Строение комплексов было подтверждено методом ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. На спектрах ЯМР сигналы протонов и углеродов N-лиганда сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами несвязанного лиганда, что свидетельствует о смещении электронной плотности с них на атом германия. Сигналы катехольного фрагмента комплекса смещены относительно исходного ди-*трет*-бутилкатехола.

Цвет комплексов варьировался от желтого (комплекс с пиридином) до оранжевого (с изониазидом). Продукты нерастворимы в воде, плохо растворимы в гексане, но хорошо растворимы в толуоле и полярных растворителях (этанол, ацетонитрил, хлороформ). Связь N-лиганда с германием в данных комплексах оказалась достаточно лабильна, что привело к возможности синтеза комплексов замещением, в этом случае избыток лиганда в реакционной среде приводил к замене лиганда присутствовавшего в изначальном комплексе.

Также были определены потенциалы восстановления комплексов германия с соответствующими лигандами и потенциалы восстановления самих лигандов [Рисунок 10][Таблица 2]. Во всех случаях происходило значительное снижение потенциала восстановления при комплексообразовании. Таким образом, введение лигандов в невосстанавливаемый электрохимически *бис*-катехолат германия приводит к его активации за счет повышения его способности легко принимать электроны. Это связано с двумя различными свойствами пиридинпроизводных: координационной способностью (донирование) и легкостью (высокое сродство к электрону) их восстановления. При этом электродефицитность π -системы пиридинпроизводных открывает возможность

регулировки нуклеофильности данных комплексов. В первую очередь это представляет интерес для конверсии германия безгалогенными методами.

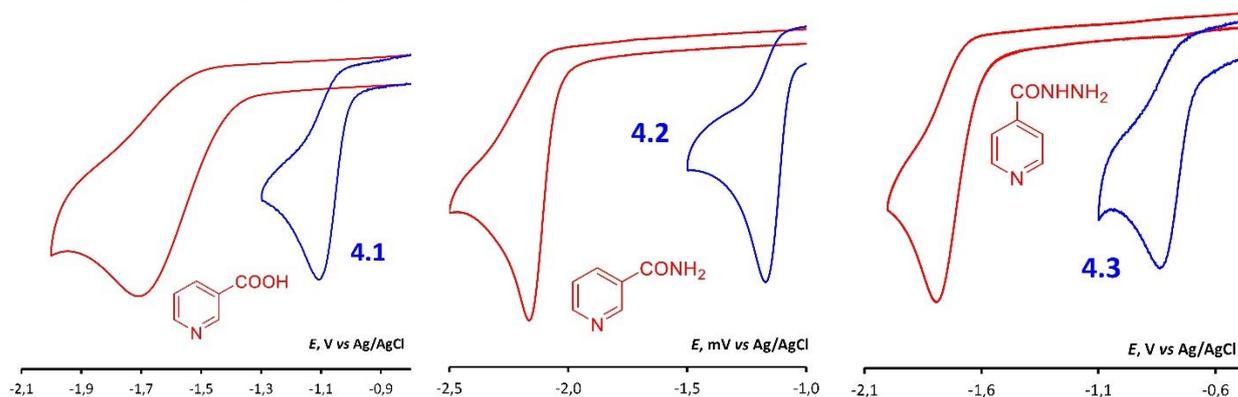


Рисунок 10. ЦВА-кривые ди-трет-бутилкатехолатных комплексов германия. Рабочий электрод - стеклоуглерод, скорость сканирования 100 мВ/с, $T = 313$ К, фоновый электролит – 0,1 М $\text{Vi}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$. Восстановление комплексов (слева направо): с никотиновой кислотой **4.1**, никотинамидом **4.2** и изониазидом **4.3**.

Таблица 2. Потенциалы восстановления и энергии стабилизации комплексообразования дитретбутилкатехолатов германия. DFT расчет по методу $\text{B3LYP}/\text{def2tzvp}$. Потенциал восстановления определен в $\text{DMF}/0.1$ М Vi_4NBF_4 $T = 298$ К, 100 мВ/с.

	Потенциал восстановления лиганда, В (отн. Ag/AgCl)	Потенциал восстановления комплекса, В (отн. Ag/AgCl)	Энергия стабилизации, ккал/моль ⁻¹ (согласно ЦВА)	Энергия стабилизации, ккал/моль ⁻¹ (согласно DFT)
Никотиновая кислота 4.1	1,670	1,072	-13,8	-21,6
Никотинамид 4.2	2,144	1,135	-23,2	-25,3
Изониазид 4.3	1,764	0,786	-22,5	-21,8

Изучение катехолатов германия и их редокс-активности показало целесообразность получения комплексов германия с малыми потенциалами восстановления/окисления и малым зазором ВЗМО/НСМО. Стратегией достижения данного результата было выбрано использование сопряженных конденсированных ароматических систем в качестве лигандов. Ближайшим аналогом катехола при этом является 2,3-дигидроксиафталин. Ближайшими аналогами пиридина являются хинолин и акридин, однако их использование затруднено кинетически. Поэтому был сделан выбор в пользу бис-N-лигандных молекул: бипиридина и 1,10-фенантролина.

В ходе диссертационного исследования были получены нафтадионат германия без лиганда, его комплекс с бипиридином и фенантролином. Синтез проводился из диоксида германия в водной среде при соотношении реагентов 1:2:1, раствор барботировался аргоном в течение 5 минут, затем кипятился с обратным холодильником в течение 5 часов [Схема 5]. Продукт реакции выделялся в виде осадка, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из полярных органических растворителей. Выход составил 93% и 75% для **4.5** и **4.6** соответственно. Продукты имели вид желто-оранжевых порошков, растворимых в полярных растворителях и нерастворимых в гексане и в воде.

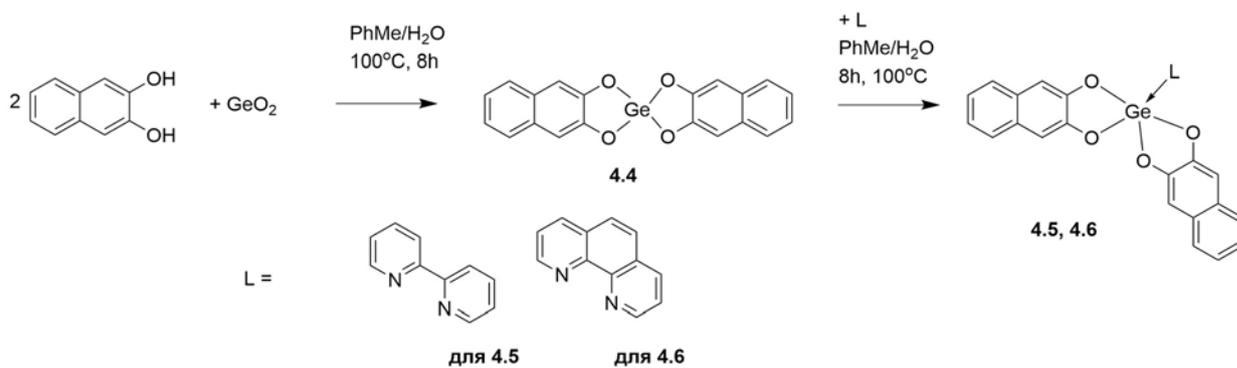


Схема 5. Схема получения нафтадиолатов германия с различными лигандами.

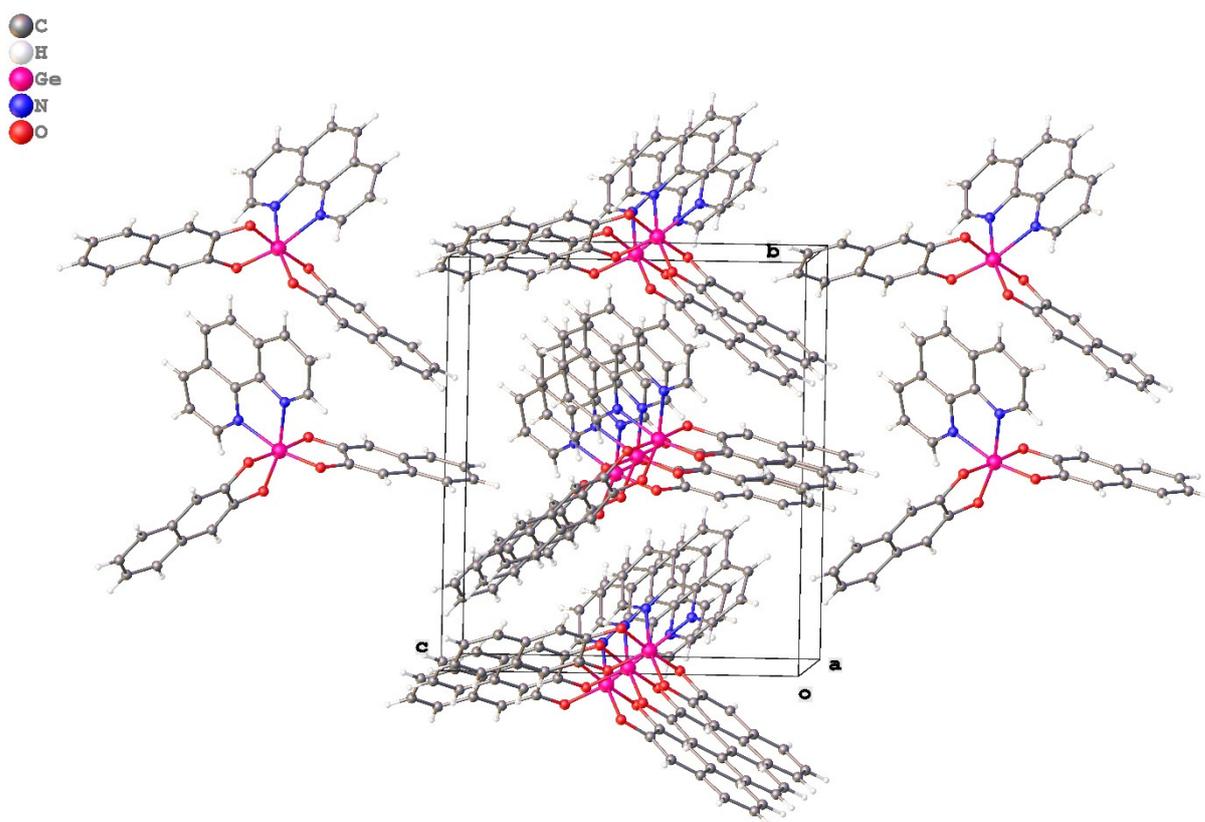


Рисунок 11. Структура комплекса 4.6 по данным РСА.

Продукты были охарактеризованы методами ЯМР ^1H и ^{13}C (сигналы лиганда сдвинуты в слабое поле) и масс-спектрометрии. Для комплекса с фенантролином получены монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа [Рисунок 11]. Их кристаллическая ячейка представляет вытянутый октаэдр. В качестве ближайших аналогов могут быть рассмотрены известные из литературы комплексы $\text{Ge}\cdot 3\text{-карбоксит-2-оксипропаноат}\cdot\text{Phen}$ (JENHOC) и $\text{GeF}_4\cdot\text{Phen}$. Связи Ge-O составляют 1.847–1.863 Å (по сравнению с 1.818–1.912 Å для JENHOC). Связи Ge-N несколько удлинены: 2.110(11) и 2.068(11) Å (по сравнению с 2.057 Å у JENHOC и 2.046 Å у $\text{GeF}_4\cdot\text{Phen}$). Интересно также наличие межмолекулярного стекинга при координации колец фенантролина соседних

молекул друг с другом. Межплоскостной угол при этом составляет $3,8^\circ$, расстояния 3,66 и 1,22 Å соответственно.

Дополнительно был выполнен термический анализ комплексов методами ТГА и ДТА. Было показано, что нафтадиолатные комплексы германия обладают очень большой термической стабильностью, в инертной среде их разложение начиналось при температуре свыше 450°C [Рисунок 12].

Результаты циклической вольтамперометрии комплексов [Рисунок 13][Таблица 3] показали, что нафтадиолаты, подобно описанным ранее катехолатам, восстанавливаются при гораздо более ранних потенциалах по сравнению с самими лигандами, а окисляются при более ранних потенциалах по сравнению со свободным дигидроксинафталином.

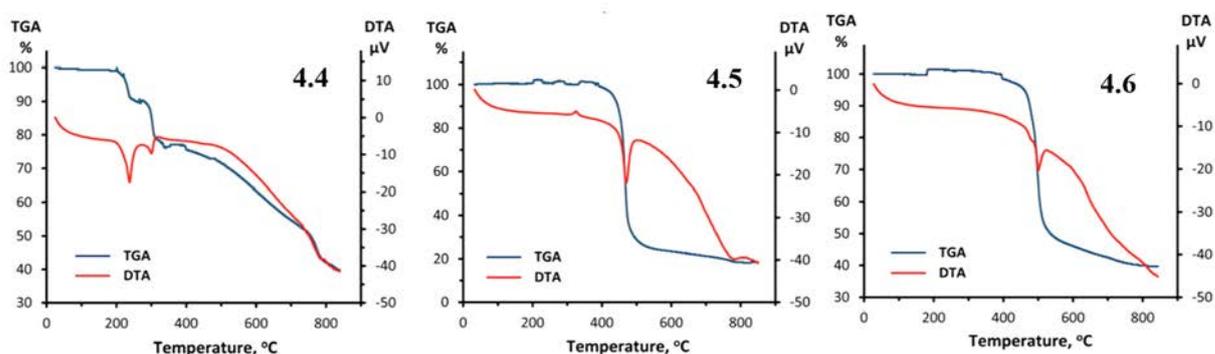


Рисунок 12. Данные ТГА и ДТА нафтадиолатов германия, слева направо: безлигандный 4.4, с бипиридином 4.5, с фенантролином 4.6.

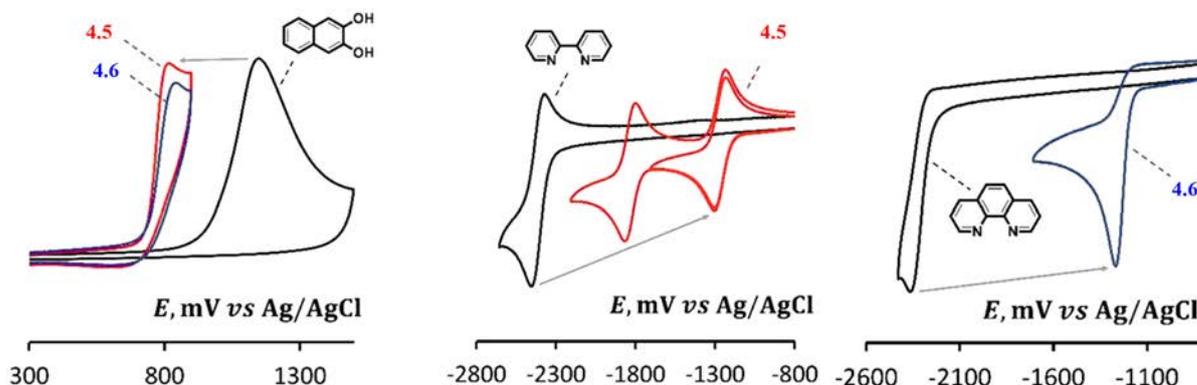


Рисунок 13. Данные ЦВА для дигидроксинафталина, бипиридина, фенантролина и комплексов германия на их основе ($0,1\text{M Bi}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$, 100 мВ/с).

При длительном стоянии в присутствии ДМСО полученные комплексы способны претерпевать перекоординацию, высвобождая N-лиганды, что было обнаружено в ходе съемок одной и той же ампулы для анализа на ЯМР с интервалом в сутки. Также данные комплексы способны вступать в реакцию с реактивом Гриньяра, подобно катехолатным комплексам, в качестве тестовой реакции был использован фенантролиновый комплекс нафтадиолата германия и этилмагнийбромид. В этом случае образовывался тетраэтилгерман, причем скорость реакции оказалась сопоставима с реакцией с GeCl_4 .

Таблица 3. Потенциалы окисления и восстановления нафтадиолатов германия и их прекурсоров, данные УФ-спектроскопии и рассчитанная разница энергий ВЗМО/НСМО (по B3LYP/Def2TZVP).

	E_{red}, B	E_{ox}, B	$\Delta E^p, B$	$\lambda, nm (\varepsilon B)$	$E_{ВЗМО}^{B3MO} - E_{НСМО}^{\varepsilon B}$
2,3-дигидрокси нафталин (ДГН)	-2,015	1,148	3,163	325 (3,82)	4,720
2,2-бипиридин (BiPy)	-2,454	2036	4,490	281 (4,42)	4,982
1,10-фенантролин (Phen)	-2,364	2,391	4,755	263 (4,72)	4,800
Ge·2ДГН (4.4)	< -3	0,803	>4	328 (3,78)	4,739
Ge·2ДГН·BiPy (4.5)	-1,302	0,810	2,112	332 (3,74)	1,917
Ge·2ДГН·Phen (4.6)	-1,282	0,841	2,123	330 (3,76)	1,985

Таким образом, нами были получены соединения германия с небольшим зазором между ВЗМО и НСМО, сопоставимым с зазором у многих органических и неорганических полупроводников. Атом германия играет ключевую роль в данной молекуле, однако ни ВЗМО, ни НСМО с ним не связаны – ВЗМО находится лежит на катехолатном фрагменте, а НСМО – на лигандном.

В процессе изучения нафтадиолатов германия было выявлено, что при отсутствии N-лиганда и нарушении стехиометрического соотношения возможно образование не только бис-диолатов, но и трис-диолатов. Во внешней сфере в этом случае оказываются катионы гидроксония или щелочного металла в зависимости от условий синтеза. Были получены трис-комплексы германия 4.7-4.8 на основе 2,3-дигидрокси нафталина и дигидрокси феназина [Рисунок 14]. В этом случае, соответственно, в качестве основания Льюиса выступает не $-N:$, а $-O^-$.

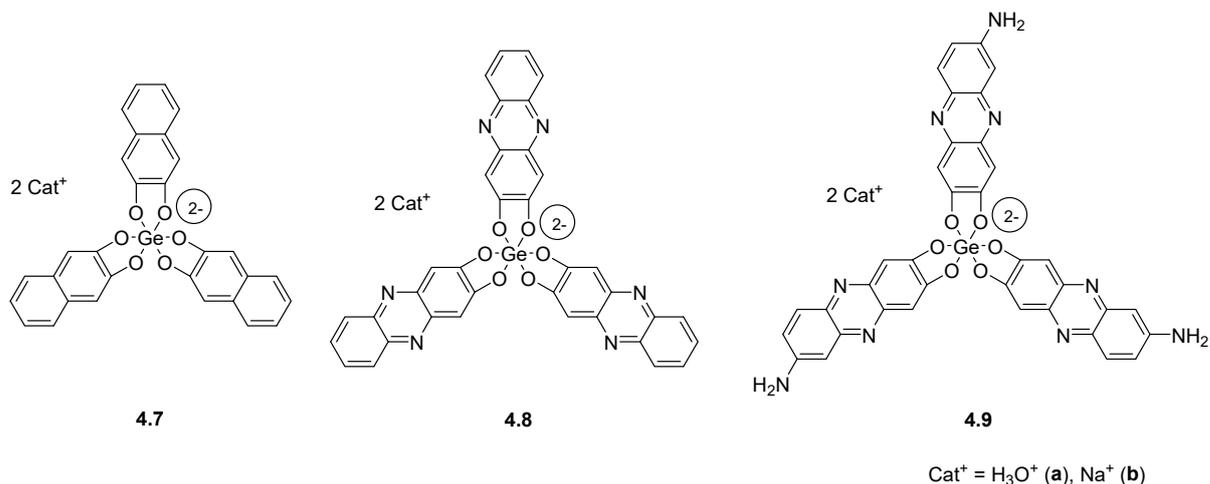


Рисунок 14. Трис-диолатные комплексы 4.7-4.9.

Характеристики трис-комплексов зависели от противоиона – натрия или гидроксония. Комплексы с H₃O⁺ были получены прямым синтезом из GeO₂ кипячением в водной среде в течение 2 дней. Комплексы с натрием были получены обработкой соответствующих диолов в сухом метаноле эквивалентным количеством натрия с последующим взаимодействием с GeCl₄. Используемый в синтезе дигидрокси нафталин (ДГН) коммерчески доступен, дигидрокси феназин (ДФ) был получен двустадийным

синтезом из доступных гидрохинона и *o*-диаминобензола. Дигидроксиаминофеназин (ДГАФ) – аналогично ДГФ, но в качестве исходного соединения был взят 1,2,4-триаминобензол.

ЯМР спектры трис-комплексов с гидроксонием во внешней сфере показали наличие некоторого сдвига относительно исходных диолов. ЯМР-спектры трис-комплексов с натрием во внешней сфере показали значительные сдвиги в сильное поле относительно исходных катехолов, что можно объяснить формированием стойкого комплексного аниона.

УФ-спектры трис-комплексов показали bathochromный сдвиг характеристических полос исходных катехолов после вовлечения их в образование комплексного аниона, что свидетельствует об уменьшении зазора между ВЗМО и НСМО данных молекул. Для $\text{ДГН}_3\text{GeH}_2$ (**4.7a**) – 281 нм > 295 нм, 325 нм > 329 нм, для $\text{ДГН}_3\text{GeNa}_2$ (**4.7b**) – 325 нм > 336 нм. Для $\text{ДГФ}_3\text{GeH}_2$ (**4.8a**) – 390 нм > 422 нм. Для $\text{ДГФ}_3\text{GeNa}_2$ (**4.8b**) – 390 нм > 437 нм.

На спектрах ЯМР ^1H отсутствуют добавочные пики с характерными сдвигами исходных катехолов или их натриевых солей, что показывает выгодность образования симметричного гексакоординированного аниона по сравнению с системой бис-катехолат германия/катехол. В случае же наличия N-донорного лиганда происходит конкуренция между реакциями образования трис-аниона и гексакоординированного незаряженного комплекса. При этом удалось получить комплексы с фенантролином и нафтадиолом, но не с дигидроксифеназином.

Натриевые трис-диолаты германия интенсивно флуоресцируют под ультрафиолетом (например, **4.8a** имеет полосу 478 нм и квантовый выход флуоресценции 0,60), в то же время, в отличие от соответствующих диолов натрия более стабильны к действию кислорода воздуха. В совокупности с высокой термической стабильностью по сравнению с органическими флуоресцентными материалами, доступностью и простотой получения это открывает путь к созданию практическому применению данных материалов. Исследования в данном направлении продолжаются.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено систематическое исследование процессов комплексообразования производных гипо- и гиперкоординированного кремния и германия с основаниями Льюиса, в том числе малыми молекулами, влияния оснований Льюиса на кинетику окислительного присоединения, а также возможности конструирования на основе таких взаимодействий новых материалов, обладающих небольшой величиной энергетического зазора ВЗМО/НСМО, высокой термической стабильностью и способностью к флуоресценции.
2. Методом матричной ИК-спектроскопии зарегистрирован комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ между лабильным дихлорсилиленом и CO_2 состава 1 : 1. Тем самым получено первое прямое экспериментальное доказательство способности силиленов образовывать комплексы с CO_2 , ранее предсказанное теоретически. Этот комплекс оказался устойчивым к УФ-излучению, что, согласно полученным экспериментальным и теоретическим данным, связано с фотолабильностью продукта его фотоиндуцированного превращения – комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, с которым он находится в фотохимическом равновесии, сильно смещенном в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.
3. Методом матричной ИК-спектроскопии на примере взаимодействия SiCl_2 с C_2H_2 получены первые прямые экспериментальные доказательства способности силиленов как кислот

Льюиса образовывать лабильные комплексы с алкинами, выступающими в качестве оснований Льюиса. Фотовозбуждение фрагмента SiCl_2 в комплексах приводит к одновременному образованию 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ена и 3,3-дихлоро-3-силапроп-1-ина в сопоставимых количествах, что отличает данную фотохимическую реакцию от соответствующей термической реакции, ведущей к 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ену в качестве единственного первичного продукта. Зарегистрированное фотоиндуцированное взаимодействие SiCl_2 с C_2H_2 является первым примером реакции электронно-возбужденных силиленов с алкинами.

4. На примере модельной реакции внедрения гермилена $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe})_2]_2$ в дифенилдисульфид PhS-SPh показано, что присутствие оснований Льюиса значительно увеличивает скорость окислительного присоединения, что коррелирует с сопутствующим этому снижением потенциала окисления гермилена. Традиционно доноры электронной пары используются для стабилизации гермиленов, однако данное исследование показало, что они не только стабилизируют, но и активируют их в целевых процессах, в которых аналоги карбенов в последнее время часто рассматриваются как альтернатива переходным металлам.
5. Получены и исследованы электрохимически донорно-акцепторные комплексы катехолатов германия с основаниями Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями (витамины и участники метаболизма), а именно никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Данные производные чрезвычайно легко восстанавливаются электрохимически по сравнению с исходными соединениями. Электрофорной частью при этом является N-донорный фрагмент, с которого германий как Льюисовский кислотный центр оттягивает электронную плотность настолько сильно, что восстановление облегчается свыше, чем на 1 В или более 20 ккал/моль, что отражает соответствующее увеличение доступности НСМО и реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами. Соединения, таким образом, перспективны в безгалогенной и экологически безопасной конверсии германия.
6. Получены и охарактеризованы *бис*-катехолатные комплексы германия и N,N' -бидентантных оснований Льюиса, а именно бипиридина и фенантролина. Показано, что мотивом, на котором располагается НСМО комплекса является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная. При этом германий, хотя и оказывается лишенным граничных молекулярных орбиталей, выполняет ключевую роль в их формировании сильно снижая НСМО и значительно поднимая уровень ВЗМО, позволяя добиться величины зазора между граничными орбиталями в полученном комплексе порядка 2 эВ, что типично для многих используемых на практике полупроводников. Соединения кристаллизуются, образуя упорядоченные слои за счет межмолекулярных взаимодействий, в частности стэкинга, и высокостабильны термически, не показывая признаков плавления и разложения вплоть до температур ~ 450 °С. Совокупность полученных качеств делает их перспективными в материаловедении.
7. Получены *трис*-катехолатные производные германия с 2,3-дигидроксиафталином и 2,3-дигидроксифеназином. Они являются аналогами вышеописанных *бис*-катехолатных комплексов с кислотами Льюиса, но в роли последних выступает не N, а O^- -донор. Особенностью данных соединений является способность к интенсивной флуоресценции, что в совокупности с вышепоказанными полупроводниковыми свойствами делает их перспективными материалами для светоизлучающих устройств.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. S.E. Boganov, R. Becerra, V.M. Promyslov, **P.G. Shangin**, A.V. Lalov, M.P. Egorov, R. Walsh / Photoinduced reaction of dichlorosilylene with acetylene: Matrix isolation FTIR spectroscopic study // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2022**, 962, 122270, doi: 10.1016/j.jorganchem.2022.122270.
2. **P.G. Shangin**, I.V. Krylova, A.V. Lalov, A.Y. Kozmenkova, E.A. Saverina, P.A. Buikin, A.A. Korlyukov, A.A. Starikova, E.N. Nikolaevskaya, M.P. Egorov, M.A. Syroeshkin / Supramolecular D···A-layered structures based on germanium complexes with 2,3-dihydroxynaphthalene and N,N'-bidentate ligands. *RSC Advances*, **2021**, 11, 21527-21536, doi: 10.1039/D1RA02691G.
3. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, **P.G. Shangin**, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov / Interaction of SiCl₂ with CO₂ in Ar matrices // *Mendeleev Communications*, **2021**, 31, 149-153, doi: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.
4. E.N. Nikolaevskaya, **P.G. Shangin**, A.A. Starikova, V.V. Jouikov, M.P. Egorov, M.A. Syroeshkin / Easily electroreducible halogen-free germanium complexes with biologically active pyridines // *Inorganica Chimica Acta*, **2019**, 495, 119007, doi: 10.1016/j.ica.2019.119007.
5. **P.G. Shangin**, D.M. Vakhrusheva, A.Ya. Akyeva, M.E. Minyaev, B.N. Mankaev, M.P. Egorov, S.S. Karlov, M.A. Syroeshkin / The role of ligands in oxidative addition chemistry of low valent main group derivatives: not only stabilization, but also activation // *XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (XXII ISHC)*, 24-29 July 2022, Lisbon, Portugal, book of abstracts (устный доклад)
6. **П.Г. Шангин**, И.В. Крылова, А.В. Лалов, А.Я. Акыева, Е.А. Саверина, П.А. Буйкин, А.А. Корлюков, А.А. Старикова, Е.Н. Николаевская, М.П. Егоров, М.А. Сыроешкин / Супрамолекулярные структуры на основе комплексов германия с 2,3-дигидрокси-нафталином и N,N-бидентантными лигандами // III Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием), Казань, 25-28 октября 2021 г., стр. 148 (стендовый доклад)
7. **P.G. Shangin**, E.N. Nikolaevskaya, A.A. Starikova, V.V. Jouikov, M.P. Egorov, M.A. Syroeshkin / Easily electroreducible halogen-free germanium complexes with biologically active pyridines // International conference "Catalysis and Organic Synthesis" ICCOS-2019, Moscow, 2019 Sept. 15-20, Book of abstracts, p. 223 (стендовый доклад).