**Хабашеску, Валерий Николаевич.**

## Генерирование и спектроскопическое исследование нестабильных молекул с ненасыщенными связями у атомов кремния и германия : диссертация ... доктора химических наук в форме науч. докл. : 02.00.03. - Москва, 1998. - 79 с. : ил.; 20х15 см.

## Заключение диссертациипо теме «Органическая химия», Хабашеску, Валерий Николаевич

ВЫВОДЫ

1. С помощью физико-химических и расчетных методов проведено систематическое исследование короткоживущих молекул с ненасыщенной функцией при атомах кремния, германия и углерода, генерируемых как в газовой фазе, так и в твердых инертных матрицах при гелиевых температурах, и в результате впервые осуществлена стабилизация и получены спектральные характеристики новых элементоорганических молекул с кратными связями Si=0, Si=C, Ge=0, Ge=C, Ge=S, С=С=0, а также простейших 4-х и 5-членных кремниевых и германиевых гетероциклов, изучены их реакционная способность, строение, а также кинетическая, термодинамическая и фотостабильность.

2. Методами пиролитической масс-спектрометрии и низкотемпературной матричной ИК спектроскопии изучен механизм вакуумного пиролиза ряда соединений - потенциальных источников нестабильных мономерных силанонов R.2Si=0 - октаметилциклотетрасилоксана, 2,2,6-триметил-2-силапирана, бензилокси-, аллилокси- и аллил(аллилокси)диметилсиланов, 3,3-диметил-, 3,3-диметокси- и 3,3-дифенил-б-окса-3-силабицикло[3.1.0]гексанов, а также аддуктов Дильса-Альдера 2,2-диметил- и 2,2,6-триметил-2-силапиранов с малеиновым ангидридом. Установлено, что указанные аддукты и оксасилабициклогексаны являются оптимальными предшественниками диметилсиланона, Ме281=0, а также диметокси- и дифенилсиланонов, (Ме0)251=0 и РЬг81=0, соответственно. Названные органилсиланоны впервые стабилизированы в аргоновой матрице при 12 К. Установлены их полосы поглощения в ИК спектрах, позволяющие идентифицировать эти интермедиаты в химических реакциях. Осуществлено генерирование в газовой фазе с последующей стабилизацией в аргоновой матрице дейтероаналога диметилсиланона, (СБз)281=0, зарегистрирован его ИК спектр и тем самым установлены сдвиги частот колебаний при дейтерозамещении. Путем сравнения экспериментальных частот с рассчитанными как методом силового поля (СП), так и квантово-химическим методом ПРТ-ВЗЬУР/б-31 Ю(с1,р) для всех изученных силанонов выполнено отнесение частот к различным типам колебаний, в том числе к валентному колебанию связи 81=0 - 1210 см-' в Ме281=0, 1215 см-1 в (СБз^^О, 1247 см\*1 в (СН30)281=0 и 1205 см-' в (СвН5)281=0. Эти частоты, а также силовые постоянные К (81=0) и порядки N (81=0) связей, рассчитанные в пределах 8.5-9.0 мдин/А и 1.65-1.72, соответственно, являются первыми физическими характеристиками двоесвязанности кремния и кислорода в диметисиланоне. Обнаружено закономерное влияние электронных свойств заместителей на эти характеристики в молекулах (Ме0)281=0 и РЬг51=0. Установлена наиболее высокая кинетическая стабильность диметоксисиланона и наибольшая термостабильность дифенилсиланона в ряду изученных силанонов. Получено прямое масс-спектрометрическое доказательство образования в газовой фазе нестабильных в обычных условиях циклодимеров диметил- и диметоксисиланонов - новых кремниевых 4-х членных гетероциклов.

3. Изучены ИК-спектры ряда простых короткоживущих силенов Я281=СЯ'2

Я, Я' = Н, Б, С1, СНз, СБз) и выполнено полное отнесение частот колебаний на основе расчетов методами силового поля и квантовой химии. Осуществлена матричная изоляция и зарегистрированы ИК спектры силенов с фрагментом =СВ2 - (СНз)281=СБ2 и (СБз)281=СВ2, полученных вакуумным пиролизом синтезированных впервые дейтерозамещенных по кольцу силациклобутанов. С помощью расчетов методами СП и БРТ-ВЗЬУР/6-31 Ю(с1,р) проведена интерпретация сдвигов частоты валентного колебания 81=С под влиянием дейтерозамещения в ряду молекул (СНз)г81=СН2, (СВз)г81=СНг, СОз(СНз)81=СН2, (СНз)г81=С02 и (СБзЬ^СБги подтверждено предложенное нами ранее отнесение полосы 1003 см-' к этому колебанию в спектре диметилсилена. Предложено на основе расчетов методом ОРТ новое отнесение частот "олефиновых" неплоских СН и веерных СНг (СПг) колебаний в ИК-спектрах силенов, в которых обнаружен "красный" сдвиг этих частот на 200250 см-' по сравнению с аналогично замещенными алкенами. Обнаружена зависимость от природы заместителя значений силовых постоянных К (81=С) и порядков N (81=С) связей, оцененных в пределах 5.36-5.75 мдин/А и 1.62-1.71, соответственно.

4. Изучены с помощью экспериментальных и теоретических методов колебательные спектры, строение и динамика димеризации простых герменов К20е=С11'2 (Я, Я-Н, Б, Р, СНз). Вакуумным пиролизом из двух независимых источников - 1,1-диметил-1-герма-3-тиетана и 1,1,3,3-тетраметил-1-гермациклобутана - генерирован, стабилизирован в инертной матрице и спектрально охарактеризован 1,1-диметил-1-гермен, МегОе=СН2, являющийся первым представителем короткоживущих молекул с ненасыщенной Ое=С связью, изученным с помощью прямого спектроскопического метода. На основе квантово-химических расчетов колебательного спектра методами RHF, МР2 и B3LYP наблюдаемая слабая полоса при 818.8 см4 отнесена к валентному колебанию Ge=C связи, которое за счет смешивания с плоским СНз маятниковым колебанием также вносит заметный вклад в изотопно-расщепленную по германию сильную полосу при 847.3 см-'. Рассчитанные порядки Ge=C связей (1.51-1.62) указывают на более слабое я-связывание в изученных герменах по сравнению с их кремниевыми аналогами. Установлена при помощи экспериментальных и расчетных данных более низкая кинетическая и термодинамическая стабильность 1,1-диметил-1-гермена по сравнению с аналогичным силеном, обусловленная протекающей с практически нулевой энергией активации циклодимеризацией первого и его частичной фрагментацией по предложенному механизму изомеризации-диссоциации с образованием метилгермилена, который впервые обнаружен спектрально.

5. Изучены сила- и гермациклопентадиены и их термо- и фотоизомеризация. а) Впервые осуществлена низкотемпературная стабилизация, установлены полосы поглощения в УФ и ИК спектрах и определен потенциал ионизации мономерного ÎH-силола (1-силациклопента-2,4-диена. Этот 5-членный кремниевый гетероцикл генерирован вакуумным пиролизом 5-силаспиро[4.4]нона-2,7-диена и 1,1-диазидо-1-силациклопент-3-ена, а также фотолизом последнего в матрице. Изучен также 3,4-диметилзамещенный аналог 1Н-силола, полученный пиролизом соответствующего 2,3,7,8-тетраметилзамещенного силаспирононадиена. Обнаружена обратимая фотохимическая изомеризация 1Н-силолов в 1-силациклопент-3-ен-1,1-диилы (циклические силилены) и силациклопента-1,3 и 1,4-диены с я-сопряженными связями Si=C-C=C и C=Si-C=C. Наличие я-сопряжения убедительно доказано наблюдением "красных" спектральных сдвигов частот валентного колебания Si=C связи и УФ полос поглощения в спектрах этих молекул, которые являются первыми представителями силадиенов. б) Установлен механизм фотохимического распада матрично-изолированного 1,1-диазидо-1-гермациклопент-3-ена, который по аналогии с фоторазложением его кремниевого аналога приводит к образованию нестабильного в обычных условиях ¡Н-гермола (!-гермациклопента-2,4-диена) и циклического гермилена (1-гермациклопент-3-ен-1,1-диила) в качестве главных продуктов реакции и изомерных гермациклопента-1,3 и 1,4-диенов в качестве побочных продуктов. Эти интермедиа™ получены впервые и охарактеризованы методами УФ и ИК спектроскопии. Проведена интерпретация ИК спектров этих новых молекул на основе наблюдаемых изотопных сдвигов в спектрах полученных дейтерозамещенных аналогов и расчетов колебательных спектров в приближении Хартри-Фока, и сделан вывод о более слабом я-сопряжении в гермадиенах по сравнению с силадиенами. Получено экспериментальное доказательство протекания при фотооблучении вышеупомянутого циклического гермилена ранее неизвестной гермилен-герменовой изомеризации и установлен ее фотообратимый характер.