

# **Квантово-химическое исследование процессов образования и распада замещенных гермациклопропанов**

Исполнитель  
Студент IV курса ВХК РАН  
Бирюков А.А.

Научный руководитель  
к.х.н. Фаустов В.И.

Высший Химический Колледж  
Российской Академии Наук

Москва  
2003

## Введение

Реакция циклопропанирования является, по-видимому, наиболее хорошо изученной реакцией карбенов, имеющей широкое применение в органическом синтезе [1]. Значительный теоретический интерес представляет попытка вовлечь в подобную реакцию более тяжелые аналоги карбенов. В литературе описано несколько примеров вовлечения в эту реакцию силиленов [2], однако попытки получения германий-содержащих трехчленных циклов натолкнулись на значительные трудности.

Как и карбен, гермилен является весьма активной частицей. Априори можно предположить, что гермилен менее активен, чем карбен, однако попытки выделить гермилены как индивидуальное вещество в течение очень долгого времени были безуспешны. Только в 1976 году был получен гермилен (1a), существующий в растворе как мономер. Наиболее хорошо изучена реакционная способность еще более стерически затрудненного гермилена (1b). Так например, было показано, что он способен взаимодействовать с бутадиеном, внедряться в SiH и S-S связи [3]. Однако попытки провести присоединение гермиленов к двойной связи в течение долгого времени не приводили к каким-либо результатам. До сих пор удалось выделить в индивидуальном виде лишь два замещенных гермациклопропана. (2a), (2b) [4].

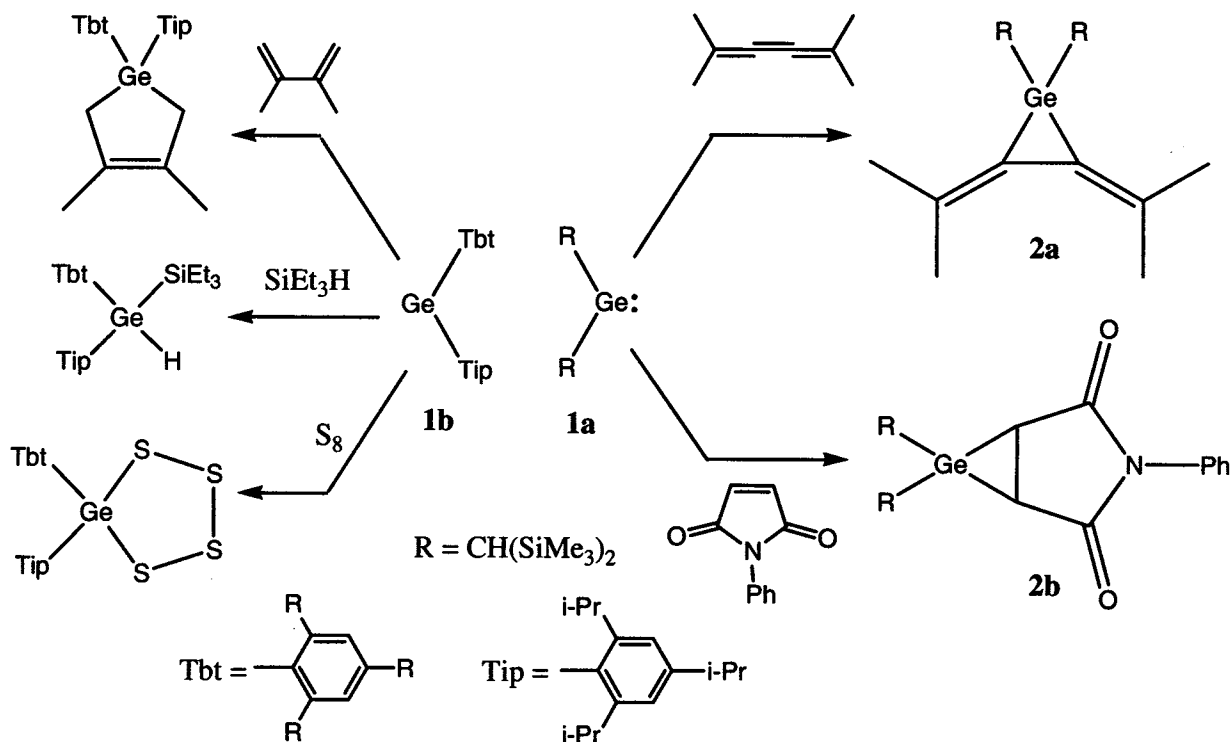


Рис 1. Стабильные гермилены и их реакционная способность

Между тем теоретические исследования реакционной способности гермиленов указывают на безбарьерное протекание процесса присоединения к двойной связи. Чтобы привести этот факт в согласие с действительностью, приходится либо предположить, что существует другой, более выгодный путь взаимодействия гермиленов с двойной С-С связью, либо что образующиеся гермациклопропаны неустойчивы.

Целью настоящей работы является квантовохимическое исследование механизма образования и распада гермациклопропанов (2c) (2d), являющихся аналогами стабильного гермациклопропана (2a).

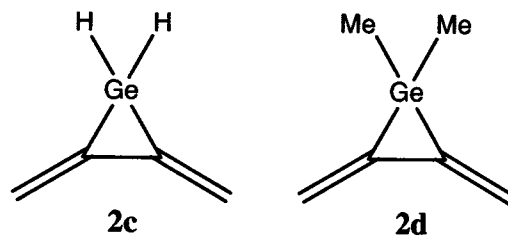


Рис 2. Аналоги гермациклопропана 2a

## Литературный обзор

Квантовохимически процесс присоединения гермиленов к двойной связи хорошо изучен на широком спектре объектов. Прежде всего следует отметить работу Боатца и сотрудников [5], в которой процесс циклоприсоединения  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeF}_2$  к этилену изучен на уровне  $\text{MP2/3-21G(d)}/\text{HF/3-21G(d)}$ . Согласно данным, приведенным в этой работе, присоединение  $\text{GeH}_2$  происходит как одностадийный безбарьерный процесс, сопровождающийся выигрышем в энергии.

Однако расчеты методом  $\text{MP2}$  в большем базисе ( $6-31\text{G(d,p)}$ ) [6] указывают на двухстадийный характер присоединения. На первой стадии происходит безбарьерное образование  $\pi$ -комплекса. В этом интермедиате  $\text{GeH}_2$  как бы лежит на двойной связи, так что плоскость  $\text{GeH}_2$  параллельна двойной связи, а атом германия приближен к одному из атомов углерода сильнее, чем к другому (рис 3,  $\pi$ -комплекс). При этом расстояние до ближайшего атома углерода лишь незначительно превышает длину одинарной  $\text{Ge-C}$ -связи ( $1,95 \text{ \AA}$ ), в то время как расстояние до другого значительно больше и составляет  $2,4 \text{ \AA}$ . Образование  $\pi$ -комплекса приводит к понижению энергии на  $13,8 \text{ ккал/моль}$ .

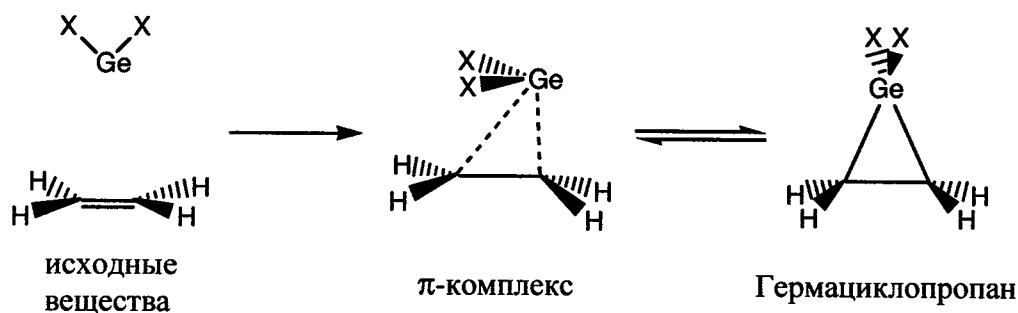


Рис 3.  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{Me}$ .

На второй стадии гермилен поворачивается относительно двойной связи с образованием гермациклопропана. Для  $\text{GeH}_2$  энергия активации этого процесса невелика и составляет всего 1 ккал/моль. Образующийся гермациклопропан энергетически выгоднее по сравнению с исходными веществами на 18 ккал/моль.

В той же работе исследовано присоединение дифторгермилена к этилену. Оно также протекает в две стадии, однако образование  $\pi$ -комплекса менее экзотермично, а барьер активации последующей стадии велик (45,6 ккал/моль). Наконец, образующийся гермациклопропан энергетически менее выгоден, чем с исходные вещества. Очевидно, присоединение  $\text{GeF}_2$  к этилену протекать не будет.

**Таблица 1.** Относительные энергии (ккал/моль) стационарных точек на кривой потенциальной энергии процесса циклоприсоединения полученные методом B3LYP/6-31G(d) [4]

$\text{GeR}_2$	$\pi$ - комплекс	TS	Гермацикло- пропан
$\text{GeH}_2$	-23,5	-21,5	-27,4
$\text{GeMe}_2$	-15,6	-14,2	-23,3
$\text{Ge}(\text{NH}_2)_2$	-2,3	16,8	8,7
$\text{Ge}(\text{OH})_2$	-3,9	23,3	11,4
$\text{GeF}_2$	-8,2	27,9	13,8
$\text{GeCl}_2$	-9,8	18,2	8,6
$\text{GeBr}_2$	-11,8	13,5	5,5

Данные о присоединении широкого спектра замещенных гермациклопропанов ( $\text{GeMe}_2$ ,  $\text{Ge}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{GeF}_2$ ,  $\text{GeCl}_2$  и  $\text{GeBr}_2$ ), приведенные в работе Су и Чу [7], получены методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Согласно их данным, процесс циклопропанирования качественно не зависит от характера заместителей: точно так же, как и в случае присоединения  $\text{GeH}_2$ , вначале происходит образование  $\pi$ -комплекса, который затем переходит в

гермациклопропан. Однако энергетика данного процесса зависит от характера заместителей очень существенно (табл. 1). Образование гермациклопропанового кольца энергетически выгодно только в случае присоединения  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeMe}_2$ . В остальных случаях этот процесс приводит к проигрышу в энергии на 5 - 14 ккал/моль. Соответственно и энергия активации второй стадии значительно выше — она превышает 35 ккал/моль в случае  $\text{GeF}_2$ . Таким образом, к этилену могут присоединяться только  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeMe}_2$ .

Процесс распада гермациклопропана изучен значительно хуже. Единственная работа, посвященная данной тематике, выполнена в нашей лаборатории [8]. На примере  $\text{GeH}_2$  и этилена изучен фрагмент поверхности потенциальной энергии, связанный с раскрытием гермациклопропанового кольца. Оказалось, что раскрытие кольца

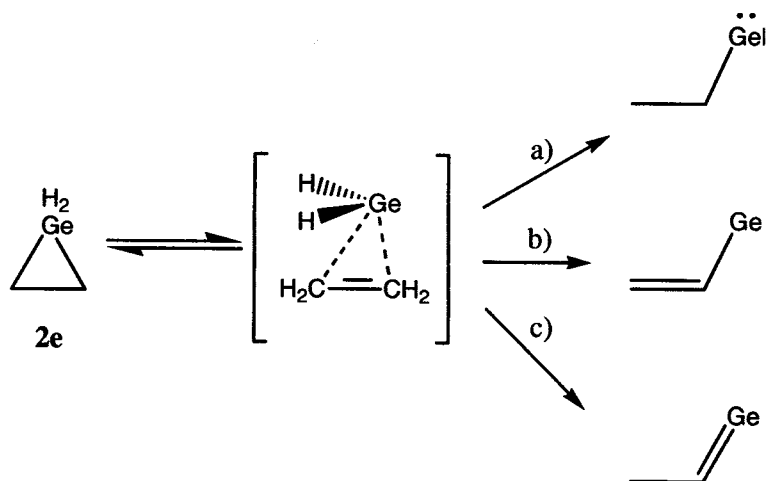


Рис 4. Раскрытие гермациклопропанового кольца [5]

возможно тремя различными путями (рис. 3, a, b, c), причем во всех трех случаях раскрытию кольца предшествует образование  $\pi$ -комплекса. Как следует из величин энергии активации этих процессов, на практике возможна реализация только одного из них, а именно миграции атома водорода от германия к углероду с образованием нового гермилена (рис 4, a). Энергия активации этого процесса составляет 8,9 ккал/моль, а образующийся гермациклопропан термодинамически стабильнее гермациклопропана на 6 ккал/моль. В этом состоит принципиальное отличие гермиленов от карбенов и силиленов: поскольку энергия, выделяющаяся при присоединении карбена или силилена к двойной связи, весьма высока, раскрытие цикла с образованием нового карбена или силилена термодинамически невыгодно. В отличие от них, простейший гермациклопропан даже при низких температурах способен прегруппировываться в новый гермилен, который способен вновь вступать в реакцию с этиленом, в конечном итоге приводя к смеси различных продуктов.

## Методы расчета

Данные, приведенные в настоящей работе, получены методом V3LYP [9,10] в базисе 6-31G(d). Часть данных о гермациклопропане (2c) была получена и методом HF/6-31G(d). Во всех случаях проводилась полная оптимизация геометрии. Для поиска переходных состояний использовался метод QST2. Тип стационарного состояния (минимум или переходное состояние) определялся по количеству мнимых частот колебаний. Топология поверхности потенциальной энергии подтверждена методом IRC [11].

## Результаты и обсуждение

Как мы и предполагали, присоединение  $\text{GeH}_2$  к 1,2,3-бутатриену качественно протекает так же, как и присоединение к этилену. При приближении гермилена к двойной связи вначале безбарьерно образуется  $\pi$ -комплекс, который затем превращается в гермациклопропан.

Данные о строении  $\pi$ -комплекса, его относительной энергии и энергии активации перехода в гермациклопропан, полученные с помощью различных методов расчета, значительно различаются.

Расчеты по методу Хартри-Фока предсказывают образование сравнительно слабого  $\pi$ -комплекса: расстояние Ge-C значительно больше длины одинарной Ge-C-связи, а выигрыш в энергии составляет всего 7,6 ккал/моль. Барьер превращения  $\pi$ -комплекса в гермациклопропан, напротив, достаточно велик.

Расчеты B3LYP указывают на образование более тесного  $\pi$ -комплекса: расстояние Ge-C лишь незначительно превышает длину нормальной связи Ge-C (рис 5, 3с), а выигрыш в энергии увеличивается более чем в два раза. Поскольку данные, полученные методом B3LYP, лучше согласуются с литературными данными, полученными более точными методами [8], в дальнейшем здесь будут обсуждаться только они. Энергия активации дальнейшего превращения, вычисленная методом B3LYP, очень мала: всего 0,4 ккал/моль. Эта величина меньше энергии нулевых колебаний, вычисленной в приближении гармонического осциллятора. Это означает, что  $\pi$ -комплекс не существует как кинетически независимый продукт. Роль  $\pi$ -комплекса как интермедиата, ведущего к другим продуктам, неоднократно обсуждалась в литературе. В данном случае можно смело утверждать, что  $\pi$ -комплекс может привести лишь к одному продукту: гермациклопропану.

**Таблица 2.** Относительные энергии (в ккал/моль) стационарных точек ППЭ процесса присоединения гермиленов к двойной связи и раскрытия образующегося гермациклопропана

	$\pi$ - комплекс	TS1	Герма- циклопропан	TS2	Модифицированный гермилен
Этилен + $\text{GeH}_2$	-20,1	-18,0	-23,4	-14,5	-29,2
Этилен + $\text{GeMe}_2$	-15,6	-14,2	23,9	13,5	-19,7
1,2,3-бутатриен + $\text{GeH}_2$	-16,5	-16,5	-28,2	-12,5	-45,8
1,2,3-бутатриен + $\text{GeMe}_2$	-14,1	-14,1	-33,4	9,6	-39,3

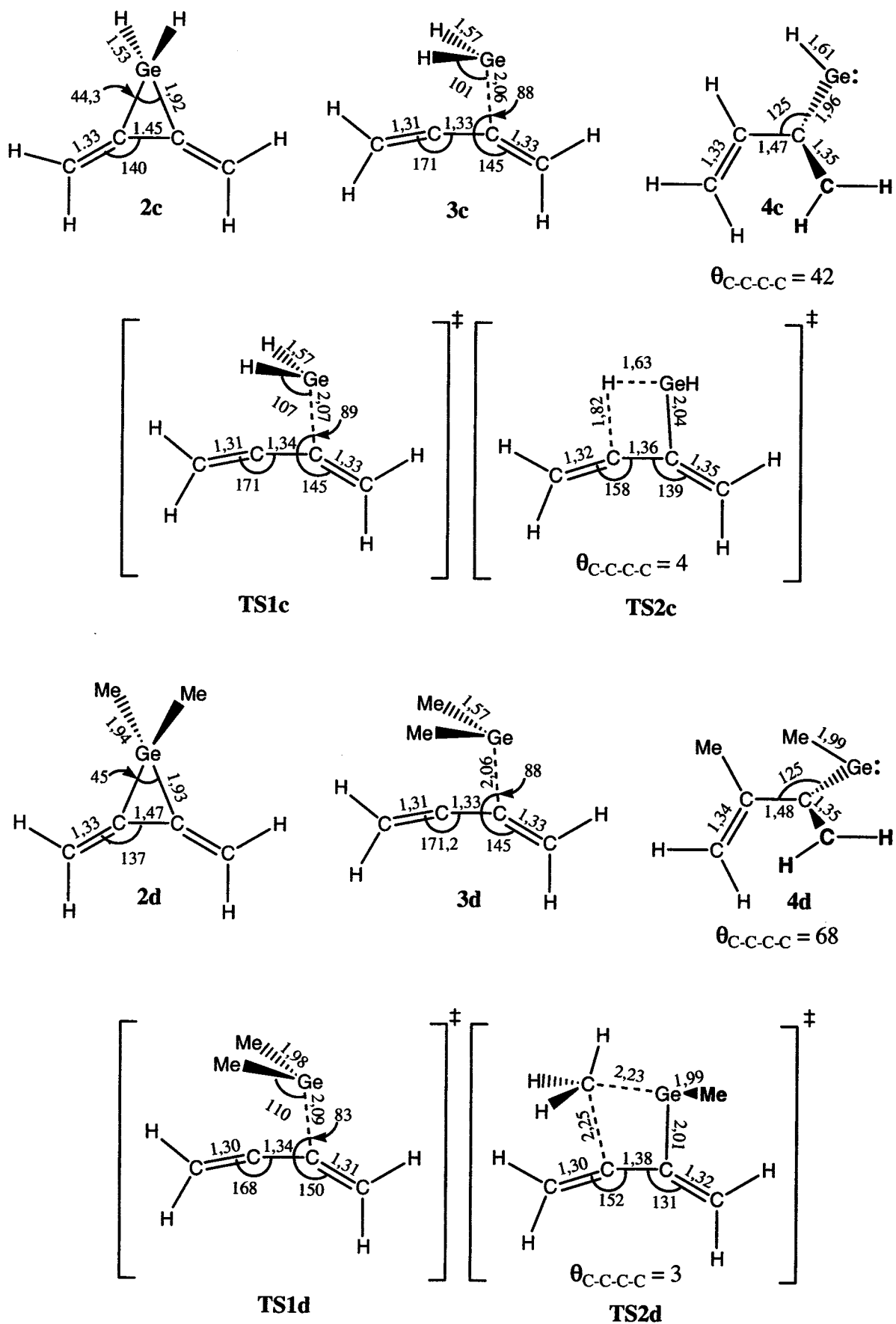


Рис 5. Данные о геометрическом строении исследованных структур, полученные методом V3LYP.

Данные о геометрическом строении гермациклопропана (2с) (рис 5) хорошо согласуются с экспериментальными данными о геометрии гермациклопропана (2а). Можно отметить несколько большую по сравнению с экспериментальной длину связи Ge-C, однако даже это различие невелико.

Присоединение  $\text{GeH}_2$  к 1,2,3-бутатриену более экзотермично, чем аналогичная реакция с этиленом: в последнем случае гермациклопропан на 23 ккал/моль стабильнее  $\text{GeH}_2$  и этилена, а при переходе к бутатриену эта величина возрастает до 28 ккал/моль.

Как было показано ранее [8], одностадийное раскрытие гермациклопропанового кольца невозможно. Единственный путь, соединяющий гермациклопропан с изомерными структурами, лежит через стадию образования  $\pi$ -комплекса, который способен к дальнейшим перегруппировкам.

Оказалось, что и в этом отношении гермациклопропан (2с) мало отличается от простейшего гермациклопропана. Раскрытие кольца происходит путем образования  $\pi$ -комплекса, в котором атом водорода мигрирует от Ge к C, приводя к образованию модифицированного гермилена (4с) (рис 6, сплошная линия). Энергия активации этого процесса составляет 16 ккал/моль. Такой барьер легко преодолим при комнатной температуре.

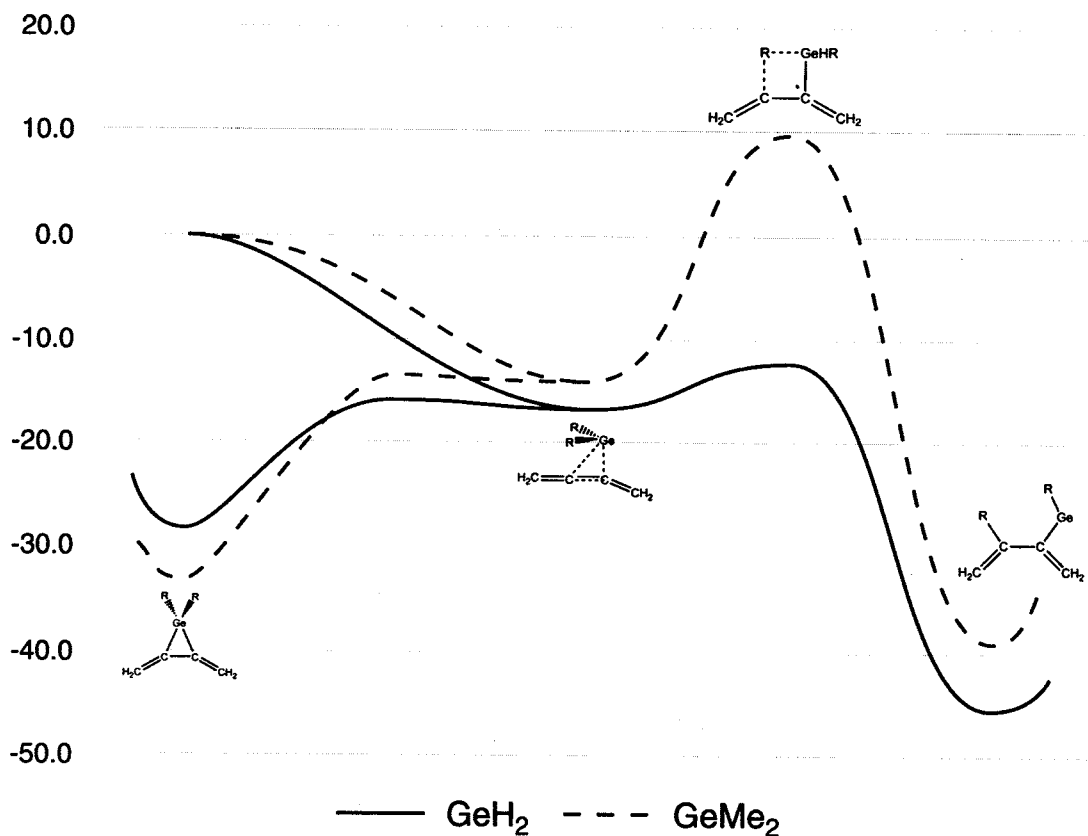


Рис 6. ППЭ процесса присоединения  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeMe}_2$  к 1,2,3-бутатриену



Итак, гермациклопропан (2с) неустойчив. Что же меняет введение двух метильных заместителей к германию?

Как следует из полученных нами данных, диметилгермилен присоединяется к 1,2,3-бутатриену столь же легко, как и простейший гермилен. По-прежнему присоединение происходит через образование  $\pi$ -комплекса, который с незначительной энергией активации превращается в гермациклопропан (2d).  $\pi$ -комплекс оказывается несколько менее энергетически выгоден, относительная энергия гермациклопропана, напротив, опускается еще на 6 ккал/моль, однако в целом картина не изменяется.

Иначе обстоит дело с раскрытием цикла. Наличие метильных заместителей драматически увеличивает энергию активации этого процесса. Действительно, ведь в случае  $\text{GeH}_2$  мигрировать должен был протон, а в данном случае необходима миграция метильной группы. Геометрические параметры соответствующих переходных состояний (Рис 5, TS2с и TS2d) сильно различаются. Если в случае миграции протона в переходном состоянии расстояние Ge-H лишь на 0,06 Å больше чем в  $\pi$ -комплексе, то при миграции метильной группы удлинение связи Ge-C составляет 0,24 Å. Расстояние до атома углерода, к которому происходит миграция также больше в случае метильного заместителя. Это энергетически невыгодно: энергия активации увеличивается до 43 ккал/моль. (рис 6, пунктирная линия) Поскольку эта величина превышает энергию диссоциации гермациклопропана обратно в гермилен и 1,2,3-бутатриен, такой процесс реализоваться не может.

Напрашивается вывод о том, что стабильность гермациклопропанов определяется природой заместителей при атоме германия. Для проверки этой гипотезы мы провели аналогичные расчеты для 1,1-диметилгермациклопропана, продукта присоединения диметилгермилена к этилену. Очевидно, что все различия между ним и простейшим гермациклопропаном обусловлены наличием метильных заместителей при атоме германия. Оказалось что и в данном

случае энергия активации раскрытия цикла высока: 37,3 ккал/моль (Табл 2). Геометрическое строение соответствующего переходного состояния (рис 7) так же близко к строению переходного состояния TS2d .

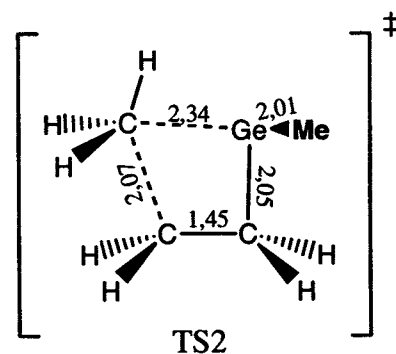


Рис 7.

## Выводы

- Методами квантовой химии (функционал плотности) показано, что образование трехчленного цикла в реакциях присоединения  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeMe}_2$  с олефинами включает стадию образования промежуточного  $\pi$ -комплекса, который практически безбарьерно переходит в продукт.
- Установлено, наличие метильных заместителей у атома германия мало влияет на протекание процесса присоединения.
- Показано, что раскрытие гермациклопропанового кольца приводит к образованию модифицированного гермилена.
- Наличие метильных заместителей у атома германия значительно увеличивает барьер раскрытия цикла.



Handwritten signature, possibly reading "А. С. Смирнов", written in black ink.

## Библиографический список

1. Химия карбенов/ О.М. Нефедов, А.И. Иоффе, Л.Г. Мечников. — М.: Химия, 1990. — 304 с.
- 2 P.P. Gaspar and R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Eds. Z. Rapoport and Y Apeloig), Wiley, New York, **1998**, 2463 - 2568.
- 3 N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251–277
4. W. Ando, H. Ohgaki, Y. Kabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 33, 659.
5. J.A. Boatz, M.S. Gordon, L.R. Sita, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5488.
6. S. Sakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **1998**, 70, 291-302.
7. M.-D. Su and S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11478.
8. R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 5079–5087
9. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
10. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
11. C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2154.