№ 12. -P. 660, 661.
3. *Гопиенко В.Г., Черепапов В.П., Зотикова А.Н. и др.* // Цвет. металлургия. -2000. -№ 1. -С. 65—68.
4. *Колбанев И.В., Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // Хим. физика. -2000. -**19**, № 8. -С. 96—98.
5. *А.с. 1699896 СССР, МКИ5С 01 В 3/08/.* -Опубл. 23.12.91. -Бюл. изобрет. № 47.
6. *Шейдлин А.Е., Жук А.З.* // Рос. хим. журн. -2006. -**50**, № 6. -С. 105—108.
7. *Pat. 1436733, Англия.* -Опубл. 26.05.76.
8. *А.с. 535364 СССР, МКл С22, С21/00.* -Опубл. 15.11.76. -Бюл. изобрет. № 42.
9. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Журн. прикл. химии. -1990. -**58**, № 3. -С. 542—550.
10. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 3—9.
11. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И.* // Наук. звітна сесія "Фундаментальні проблеми водневої енергетики", 12–13 листопада 2008 року. -Київ, 2008.
12. *Пат. № 35192, Україна. (19) UA МПК С01В 3/012.* -Опубл. 10.09.2008.
13. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 1.-С. 9—15.
14. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н.* // Там же . -1984. -**50**, № 2. -С. 161—169.
15. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of standard Electrode Potentials. -New York: J. Wiley and Sone, 1978.
16. *Даркен Л.С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов. -М.: Металлургиздат, 1980.
17. *Козин Л.Ф.* Амальгамная пирометаллургия. Физико-химические основы. -Алма-Ата: Наука, 1973.
18. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1.
19. *Элиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1.
20. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
21. *Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.И.* Металлургия висмута. -Алма-Ата: Наука,
22. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
23. *Нижженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
24. *Коррозия.* Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера, пер. с англ. -М.: Металлургия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 02.07.2009

УДК 546.18+546.824+541.48

О.А. Брусиловець, О.В. Вініченко, А.І. Брусиловець, Р.Д. Лампека

РЕАКЦІЇ ТЕТРААЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ЗІ СПОЛУКАМИ ДВОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ, ЯКІ МІСТЯТЬ КРАТНІ P=N-ЗВ'ЯЗКИ

Встановлено, що при взаємодії алкоксидів германію складу $Ge(OR)_4$ (R = Me, Et) зі сполуками $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ та $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$ у середовищі бензолу протікають реакції 1,2-приєднання по кратному зв'язку P=N, які приводять до утворення чотиричленних германовмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Висновки про перебіг хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблені на основі ЯМР-спектроскопії (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H). Вивчено деякі хімічні властивості одержаних сполук.

Останні три десятиліття ознаменувалися стрімким розвитком хімії сполук двокоординованого тривалентного та трикоординованого п'ятивалентного фосфору, що містять кратні зв'язки фосфор–нітроген. Вони мають високу реакційну здатність і легко вступають у реакції з органічними, неорганічними та металоорганічними сполуками [1]. Вивчення таких реакцій є перспективним для одержання нових типів координаційних та металоорганічних сполук.

Раніше [2] нами було показано, що при взаємодії сполук типу $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ (1) і $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$ (2) з алкоксидами та алкоксихлоридами титану легко протікають реакції 1,2-приєднання по кратному P=N-зв'язку, які приводять до утворення чотиричленних титановмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Отримані таким шляхом сполуки, як правило, містять у своєму складі атоми металу з незвичайними координаційними числами,

© О.А. Брусиловець, О.В. Вініченко, А.І. Брусиловець, Р.Д. Лампека , 2010

що може бути важливим при їхньому практичному застосуванні.

Враховуючи зазначене вище, нами була вивчена взаємодія алкоксидів германію складу $Ge(OR)_4$, де R = Me, Et, зі сполуками 1 та 2.

Усі експериментальні дослідження були проведені при використанні стандартних методів роботи Шленка в середовищі аргону. Органічні розчинники перед використанням ретельно абсолютувалися.

ЯМР-спектроскопічні дослідження проведені на приладі Warian "Mercury" з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався C_6D_6. Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до $SiMe_4$ як внутрішнього стандарту (^1H, ^{13}C) і 85% H_3PO_4 — як зовнішнього стандарту (^{31}P). Сполуки 1 та 2 одержані за методиками [3, 4]. Алкоксиди германію синтезовано згідно з роботою [5].

Було встановлено, що при взаємодії алкоксидів германію складу $Ge(OR)_4$, де R = Me, Et, зі сполукою 1 у середовищі органічного розчинника (бензен, толуен, гексен) легко протікають реакції 1,2-приєднання по кратному P=N-зв'язку, як це показано на схемі 1. При цьому утворюються чотиричленні германійвмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом кисню алкоксидної групи. Висновок про такий шлях протікання реакції зроблений нами на підставі даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P, ^{13}C і ^1H (таблиця). Як видно з цих даних, хімічний зсув фосфору для сполук 3a і 3b знаходиться при 158.4 та 154.9 м.ч., що характерно для трикоординованого фосфору з подібним оточенням [6]. З іншого боку, одержані нами дані ЯМР-спектроскопії дуже близькі до тих, які ми отримали раніше при вивченні взаємодії алкоксидів титану зі сполукою 1 [6]. У цьому випадку будова продуктів реакції була встановлена за даними рентгеноструктурних досліджень [7].

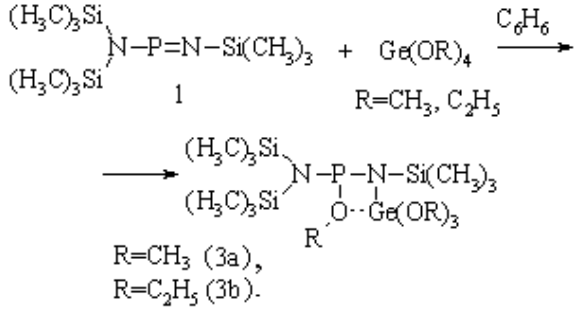


Схема 1.

Сполуки 3a і 4b можуть бути виділені в чистому стані відразу ж після завершення реакції (3—4 доби) і відгонки розчинника у вакуумі. Вони являють собою в'язкі безкольорові рідини, що стабільні в інертній атмосфері. Їх індивідуальність доведена даними елементного аналізу та ЯМР-спектроскопічними дослідженнями (таблиця).

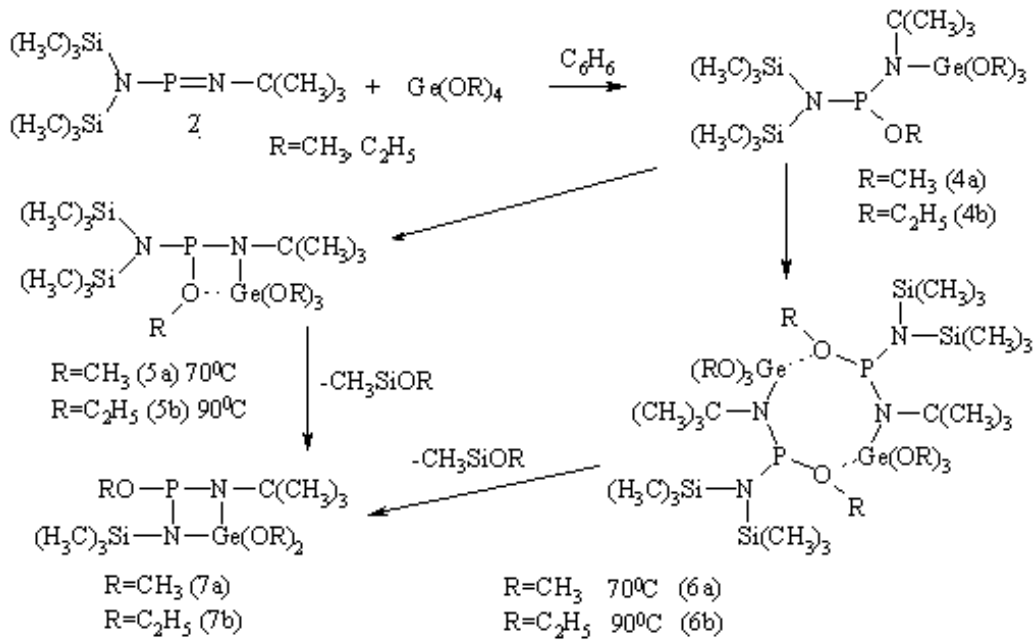


Схема 2.

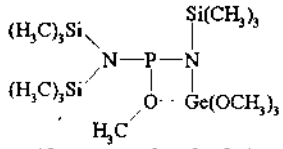
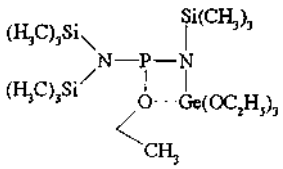
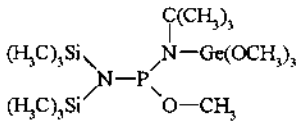
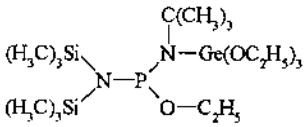
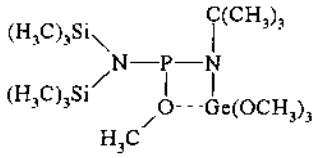
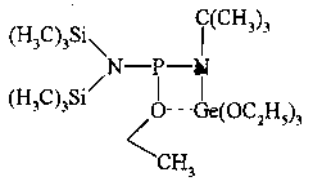
Цікаво зазначити, що тетраізопропоксид германію не реагує зі сполуками 1 та 2 навіть при нагріванні.

Значно складніше протікають реакції алкоксидів германію зі сполукою 2. Реакція тетраметоксиду германію зі сполукою 2 у середовищі бензолу при кімнатній температурі завершується через сім діб. Її результатом є утворення чотирьох сполук з δ ^{31}P (м.ч.): 146.7 (4a), 159.4 (5a), 140.10 (6a) і 123 (7a) та їх вмістом, %: 30, 60, 5 та 4 відповідно.

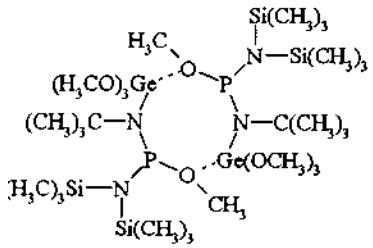
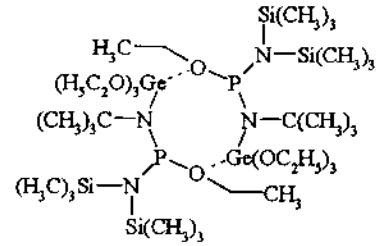
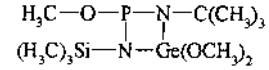
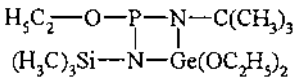
В ЯМР-спектрі ^{13}C реакційної суміші приведеного вище складу, яка містить в основному сполуки 4a та 5a, легко розділити сигнали цих двох сполук (таблиця). Порівнюючи ці дані з тими, які ми одержали раніше при вивченні взаємодії сполуки 2 з алкоксидами титану [8], можна зробити висновок, що реакція протікає згідно зі схемою 2.

На першому етапі йде реакція 1,2-приєднання по кратному P=N-зв'язку з утворенням сполуки 4a. На другій стадії сполука 4a перетворю-

Дані ЯМР-спектроскопії сполук 3—7

Сполука	Бруто-формула	C	H	N	Ge	ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; *J*, Гц)
3a	 ($C_{13}H_{39}N_2O_4PSi_3Ge$)	32.87* 32.65	8.21 8.30	5.89 5.60	15.29 15.10	^{31}P 158.4; ^{1}H 0.42 (с, 18H, N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$), 0.48 (с, 9H, NSi(CH$_3$)$_3$), 3.31 (д, 3H, $^{3}J_{PH}$= =14.4 Гц, POCH$_3$), 3.65 (с, 9H, Ge(OCH$_3$)$_3$); ^{13}C 3.22 (д, $^{3}J_{PC}$=7 Гц, NSi<u>C</u>H$_3$)$_3$, 4.59 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, N(Si<u>C</u>H$_3$)$_2$, 51.57 (с, Ge(O<u>C</u>H$_3$)$_3$, 51.51 (д, $^{2}J_{PC}$=25 Гц, PO<u>C</u>H$_3$)
3b	 ($C_{17}H_{47}N_2O_4PSi_3Ge$)	38.44 38.25	8.85 8.68	5.89 5.10	13.68 13.50	^{31}P 154.9; ^{1}H 0.44 (с, 18H, N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$), 0.49 (с, 9H, NSi(CH$_3$)$_3$), 1.26 (т, 3H, POCH$_2$C<u>H</u>$_3$), 1.27 (т, 9H, Ge(OCH$_2$C<u>H</u>$_3$)$_3$), 3.75 (м, 2H, POC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 3.96 (к,6H, Ge(OC<u>H</u>$_2$CH$_3$)$_3$); ^{13}C 3.69 (д, $^{3}J_{PC}$=7 Гц, NSi(<u>C</u>H$_3$)$_3$, 4.80 (д, $^{3}J_{PC}$=9 Гц, N(Si<u>C</u>H$_3$)$_3$)$_2$, 16.20 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, POCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 18.28 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 59.4 (с, GeO<u>C</u>H$_2$CH$_3$), 60.92 (д, $^{2}J_{PC}$=25 Гц, PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)
4a		—	—	—	—	^{31}P 146.7; ^{13}C 3.08 (д, $^{3}J_{PC}$=6Гц, N(Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$)$_2$, 6.7(д,$^{3}J_{PC}$=21 Гц, N(Si(<u>C</u>H$_3$)$_2$), 33.43 (д,$^{3}J_{PC}$=3 Гц, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$), 51.44 (с, Ge(O<u>C</u>H$_3$), 51.68 (д, $^{2}J_{PC}$=26 Гц, PO<u>C</u>H$_3$), 59.45 (с, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$)
4b		—	—	—	—	^{31}P 143.7; ^{13}C 3.52 (д, $^{3}J_{PC}$=6 Гц, N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$, 6.81 (д, $^{3}J_{PC}$=23 Гц, N(Si(<u>C</u>H$_3$)$_2$), 16.21 (д, $^{3}J_{PC}$=7 Гц, POCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 18.35 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 33.58 (д, $^{3}J_{PC}$=2 Гц, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$), 57.17 (д, $^{2}J_{PC}$=11 Гц, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$), 59.21 (с, Ge(O<u>C</u>H$_2$-CH$_3$), 61.05 (д, $^{2}J_{PC}$=25 Гц, PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)
5a		—	—	—	—	^{31}P 159.43; ^{13}C 4.53 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, N(Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$)$_2$, 33.11 (д, $^{3}J_{PC}$=9 Гц, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, 51.49 (с, GeO<u>C</u>H$_3$), 52.54 (д, $^{2}J_{PC}$=28 Гц, PO<u>C</u>H$_3$), 55.15 (д, $^{3}J_{PC}$=13 Гц, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$)
5b		—	—	—	—	^{31}P 154.58; ^{13}C 4.76 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, N(Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$)$_2$, 16.14 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, POCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 18.42 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$), 33.18 (д, $^{3}J_{PC}$=8 Гц, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, 56.25 (д, $^{3}J_{PC}$=11 Гц, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$), 59.39 (с, GeO<u>C</u>H$_2$CH$_3$), 61.79 (д, $^{2}J_{PC}$=28 Гц, PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)

Продовження таблиці

Сполука	Бруто-формула	C	H	N	Ge	ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; *J*, Гц)
6a		—	—	—	—	^{31}P 140.1; ^{13}C N(Si(CH_3)$_3$)$_2$ 4.07 (д, $^3J_{PC}$=8 Гц, NSi(CH_3)$_3$)$_2$, 32.26 (д, $^3J_{PC}$=9 Гц, C(CH_3)$_3$), 49.83 (д, $^2J_{PC}$=18 Гц, POCH_3), 50.74 (с, GeOCH_3), 50.97 (с, GeOCH_3), 52.63 (с, GeOCH_3), 51.46 (д, $^2J_{PC}$=3 Гц, C(CH_3)$_3$)
6b		—	—	—	—	^{31}P 136.12; ^{13}C 4.13 (д, $^3J_{PC}$=8 Гц, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$, 16.79 (д, $^3J_{PC}$=8 Гц, POCH$_2$CH_3), 18.42 (с, GeOCH$_2$CH_3), 32.27 (д, $^3J_{PC}$=9 Гц, C(CH_3)$_3$), 49.87 (д, $^2J_{PC}$=15 Гц, C(CH$_3$), 59.73 (д, $^2J_{PC}$=22 Гц, POCH_2CH$_3$), 60.64 (с, GeOCH_2CH$_3$)
7a		33.84 33.69	7.67 7.49	7.89 7.61	20.47 20.25	^{31}P 123.0; ^{1}H 0.26 (с, 9H, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$, 1.28 (с, 9H, C(CH_3)$_3$), 3.42 (д, 3H, $^3J_{PH}$=9 Гц, POCH_3), 3.55 (с, 3H, GeOCH_3), 3.76 (с, 3H, GeOCH_3); ^{13}C 1.07 (д, $^3J_{PC}$=3 Гц, NSiCH_3), 32.29 (д, $^3J_{PC}$=6 Гц, C(CH_3)$_3$), 43.12 (д, $^2J_{PC}$=3 Гц, POCH_3), 51.26 (д, $^2J_{PC}$=6 Гц, C(CH$_3$)$_3$), 51.31 (с, GeOCH_3), 52.42 (с, GeOCH_3)
7b	 ($C_{13}H_{33}GeN_2O_3PSi$)	39.32 39.30	8.32 8.11	7.06 6.80	18.30 18.15	^{31}P 125.5; ^{1}H 0.29 (с, 9H, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$, 1.21 (м, 3H, POCH_3), 1.23 (м, 3H, GeOCH_3), 1.29 (м, 3H, GeOCH_3), 1.32 (с, 9H, C(CH_3)$_3$), 3.88 (к, 2H, GeOCH_3), 3.93 (м, 2H, $^3J_{PH}$= =6.8 Гц, POCH_3), 4.41 (к, 2H, GeOCH_3); ^{13}C: 1.31 (д, $^3J_{PC}$=3 Гц, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$, 16.27 (д, $^3J_{PC}$=4 Гц, POCCH_3), 18.10 (с, GeOCCH_3), 18.69 (с, GeOCCH_3), 32.44 (д, $^3J_{PC}$=6 Гц, C(CH_3)$_3$), 51.37 (д, $^2J_{PC}$=6 Гц, C(CH$_3$), 52.73 (с, POCH_2CH$_3$),59.51 (с, GeOCH_2CH$_3$), 60.33 (с, GeOCH_2CH$_3$)

* У чисельнику — розраховано, в знаменнику — знайдено (%).

ється в сполуку 5a шляхом замикання чотирьохчленного германовмісного гетероциклу містковим атомом кисню метоксидної групи.

Можна припустити, що, крім цього шляху переходу сполуки 4a у більш стабільний стан 5a, існує й інший шлях, пов'язаний з її димеризацією за рахунок двох місткових атомів кисню метоксидної групи з утворенням восьмичленного гетероциклу сполуки 6a. Всі три сполуки мають близьку хімічну природу (трикоординований фосфор з однаковим оточенням), що підтверджується їхнім перетворенням в одну сполуку (7a) при нагріванні реакційної суміші до 70 °C протягом 20 год. Сполука 7a може бути виділена в чистому

стані після видалення розчинника у вакуумі. За даними ЯМР-спектроскопії (таблиця) можна зробити висновок, що утворення сполуки 7a обумовлено реакцією, що приведена на схемі 2.

При кімнатній температурі з часом вміст сполук 4a та 5a зменшується, а 6a та 7a — збільшується. Аналізуючи зміни вмісту чотирьох сполук у реакційній суміші з часом, можна зробити висновок, що сполука 5a перетворюється в 7a, а сполука 4a — у 5a та 7a. Реакційна суміш після перебування при кімнатній температурі протягом 70 діб має склад, %: 3 (4a), 7 (5a), 39 (6a), 54 (7a). Нагрівання цієї суміші при 70 ^{o}C протягом 3 год приводить до повного перетворення сполук 4a та 5a і вона має склад, %: 39 (6a) і 61 (7a).

У ЯМР-спектрі ^{13}C цієї суміші легко розділити сигнали двох сполук — 6a та 7a (таблиця). Як видно з цих даних, три метоксидні групи біля атома германію в сполуках 4a та 5a були еквівалентними, тоді як в сполуці 6a вони стають не еквівалентними (50.74, 50.97, 52.63 м.ч.). На нашу думку, такі зміни обумовленні фіксацією двох атомів германію в циклі при димеризації сполуки 4a. Але спираючись тільки на ці дані, неможливо зробити остаточні висновки про будову сполуки 6a.

Реакція тетраетоксиду германію зі сполукою 2 протікає значно повільніше та завершується через п'ять тижнів (схема 2). Її результатом є утворення чотирьох сполук з δ ^{31}P (м.ч.): 143 (4b), 154 (5b), 136.1 (6b) 125.5 (7b), їх вміст складає, %: 27 (4b), 37 (5b), 25 (6b), 11 (7b) відповідно. Склад цієї суміші змінюється з часом. Закономірності зміни складу, які ми спостерігали у випадку реакції $Ge(OMe)_4$ зі сполукою 2, в повній мірі відносяться для реакції $Ge(OEt)_4$ зі сполукою 2.

Нагрівання реакційної суміші складу, %: 27 (4b), 37 (5b), 25 (6b), 11 (7b) до 90 ^{o}C протягом 30 год приводить до утворення сполуки 7b (схема 2). Ця сполука може бути виділена в чистому стані після видалення розчинника у вакуумі. Висновки про її будову зроблено на підставі даних хімічного аналізу та ЯМР-спектроскопії (таблиця).

РЕЗЮМЕ. Установлено, что при взаимодействии алкоксидов германия состава $Ge(OR)_4$ (R = Me, Et) с соединениями $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ и $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$ в среде бензола протекают реакции 1,2-присоединения по кратной связи P=N, которые приводят к образованию четырехчленных германийсодержащих гетероциклов, замкнутых мостиковым атомом кислорода алкоксидной группы. Выводы о ходе химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР-спектроскопии (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H). Изучены некоторые химические свойства полученных соединений.

SUMMARY. The interaction of germanium tetraalkoxides $Ge(OR)_4$ (R = Me, Et) with compounds $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ and $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$ in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of P=N which lead to formation of four-membered heterocycles closed bridge bond of atom of oxygen alkoxides groups. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H). Some chemical properties of the compounds are investigated.

1. *Regitz M., Scherer O.J.* // Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry. -New York: Thieme Publ. Group, 1990.
2. *Brusilovets A., Bdjhola V., Lis T., Sovitsky A.* // Phosphorus, Sulfur and Silicon. -1999. -**144–146**. -P. 729—732.
3. *Niecke E., Flick W.* // Angew. Chem. -1973. -**85**, № 13. -S. 586—587.
4. *Scherer O.J., Kuhn N.* // J. Organometal. Chem. -1974. -**92**, № 1. -P. C3—C6.
5. *Mazerolles M., Gregoire F.* // Synth. react. Inorg. met-chem. -1986. -**16**. -P. 905.
6. *Брусиловец А.И.* // Докл. АН УССР. -Сер. Б. -1998. -№ 2. -С. 39—41.
7. *Брусиловец А.И., Русанов Э. Б., Чернега А.Н., Бджола В.Г.* // Журн. общ. химии. -1996. -**66**, № 2. -С. 228—232.
8. *Брусиловец А.И., Трачевский В.В.* // Там же. -1990. -**60**, № 7. -С. 1676—1678.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.05.2009