

УДК 546.18+546.289+54-142

О.А. Брусиловець, М.О. Клішин, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловець

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

Показано, що при взаємодії алкокситрихлоридів германію складу  $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$  ( $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ) зі сполуками  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$  та  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$  у середовищі бензену відбуваються реакції в декілька етапів, кінцевим результатом яких є утворення триметилхлорсилану та сполук двовалентного трикоординованого германію, що стабілізовані за рахунок хелатного ефекту. Висновки про перебіг хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблено на основі ЯМР-спектрів ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ).

**ВСТУП.** Раніше [1] нами було показано, що при взаємодії сполук  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$  (1) і  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$  (2) з тетраалкоксидами германію складу  $\text{Ge}(\text{OR})_4$ , де  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ , утворюються чотиричленні германійвмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом оксигену алкоксигрупи  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NP}(\text{OR})\text{N}(\text{R}')\text{Ge}(\text{OR})_3$ .

В останні роки сполуки подібного типу, а саме п'яти- та чотиричленні германовмісні гетероцикли застосовуються як каталізатори та кополімери при отриманні полімерних органічних сполук [2].

З урахуванням сказаного вище цікаво було дослідити взаємодію алкокситрихлоридів германію зі сполуками 1 та 2.

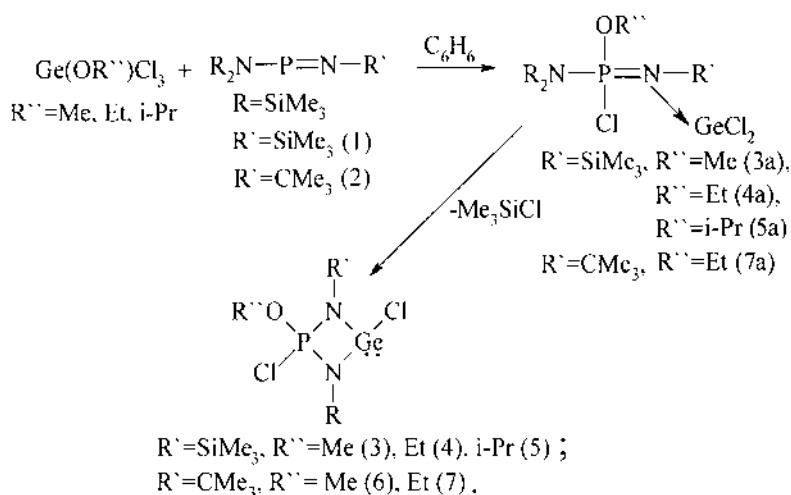
У даній роботі представлені результати вивчення взаємодії алкокситрихлоридів германію складу  $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$  ( $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ) зі сполуками 1 та 2.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Оскільки досліджувані сполуки мають високу чутливість до води та оксигену, вся експериментальна робота була проведена в атмосфері аргону за стандартними методиками Шленка. Використані в роботі розчинники були ретельно абсолютовані за відомими методиками.

ЯМР-спектроскопічні дослідження проведені на приладі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до  $\text{SiMe}_4$  як внутрішнього стандарту ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) і до 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  як зовнішнього стандарту ( $^{31}\text{P}$ ). Вихідні сполуки низькокоордино-

ваного фосфору 1 та 2 одержані, як описано в літературі [3, 4]. Алкокситрихлориди германію синтезовані за методиками роботи [5].

Було показано, що алкокситрихлориди германію складу  $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$  досить легко взаємодіють у середовищі бензола зі сполуками 1 та 2 і кінцевим результатом цієї взаємодії є утворення сполук 3—7, які містять у своєму складі двовалентний трикоординований германій, стабілізований за рахунок хелатуючого ефекту NR-груп:



Реакція між  $\text{Ge}(\text{OMe})\text{Cl}_3$  та сполукою 1 протікає швидко і супроводжується утворенням проміжного продукту 3а,  $\delta^{31}\text{P}$  15.36 м.ч.. Аналіз даних ЯМР-спектроскопії  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  (таблиця) дозволяє нам стверджувати, що продукт 3а має будову, що приведена на схемі. Сполука 3а при кімнатній температурі за одну добу повністю перетворюється в сполуку 3, при цьому також продуктом

Результати ЯМР-спектроскопії досліджених сполук

Сполук а	ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; J, Гц)	Формула та вміст елементів, % *
3а	<sup>31</sup> P 15.36 с; <sup>13</sup> C 3.37 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.55 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =2 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 53.15 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц PO <u>C</u> H <sub>3</sub> )	
3	<sup>31</sup> P 14.31 (кв, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.6 Гц); <sup>13</sup> C 0.47 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 54.03 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц PO <u>C</u> H <sub>3</sub> ); <sup>1</sup> H 0.215 (с, 18H (NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.62 (д, 3H <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.6 Гц PO <u>C</u> H <sub>3</sub> )	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OPSi <sub>2</sub> Ge: C 22.16/22.02 H 5.54/5.31 N 7.38/7.26 Ge 18.99/18.81
4а	<sup>31</sup> P 13.56 с; <sup>13</sup> C 3.53 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.75 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =2 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 14.74 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =11 Гц POCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 64.07 (м, PO <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	
4	<sup>31</sup> P 12.39 (т, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =8 Гц); <sup>13</sup> C 0.47 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 15.19 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =9 Гц POCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 64.64 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =2 Гц PO <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); <sup>1</sup> H 0.244 (с, 18H (NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0.992 (м, 3H POCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.126 (м, 2H POCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OPSi <sub>2</sub> Ge: C 24.42/24.21 H 5.85/5.66 N 7.12/6.97 Ge 18.32/18.15
5а	<sup>31</sup> P 10.11 с; <sup>13</sup> C 3.62 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.90 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц N(Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 22.55 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц POCH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 73.43 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц PO <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
5	<sup>31</sup> P 10.44 (д, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9.7 Гц); <sup>13</sup> C 0.79 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 23.49 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц POCH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 74.82 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =8 Гц PO <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); <sup>1</sup> H 0.265 (с, 18H (NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.137 (д, 6H <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9.7 Гц) POCH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.594 (м, 1H PO <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OPSi <sub>2</sub> Ge: C 26.53/26.34 H 6.14/5.98 N 6.87/6.69 Ge 17.69/17.54
6	<sup>31</sup> P 10.95 (кв, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13 Гц); <sup>13</sup> C 0.76 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 31.12 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц PO <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 52.95 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =10 Гц NC <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 54.05 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц NC <u>C</u> H <sub>3</sub> ); <sup>1</sup> H 0.245 (с, 9H NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.230 (с, 9H NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.506 (м, 3H PO <u>C</u> H <sub>3</sub> )	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OPSi <sub>2</sub> Ge: C 26.44/26.25 H 5.78/5.64 N 7.71/7.59 Ge 19.83/19.71
7а	<sup>31</sup> P 10.20 с; <sup>13</sup> C 3.34 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.58 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 14.82 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =11 Гц POCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 32.05 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц NC <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 62.91 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =7 Гц NC <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 64.88 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =6 Гц PO <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	
7	<sup>31</sup> P 8.87 (м, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =8 Гц); <sup>13</sup> C 0.84 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4 Гц NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 15.18 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =9 Гц POCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 31.19 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =9 Гц PNC <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 52.91 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц PNC <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 62.95 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =5 Гц PO <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); <sup>1</sup> H 0.273 (с, 9H NSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.982 (м, 3H POCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ), 1.263 (с, 9H NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 4.266 (м, 2H PO <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OPSi <sub>2</sub> Ge: C 28.64/28.49 H 6.10/5.97 N 7.42/7.31 Ge 19.09/18.93

\* У чисельнику — розраховано, в знаменнику — знайдено, %.

реакції є Me<sub>3</sub>SiCl (схема). Висновки про таку будову сполуки були зроблені на основі спектрів ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C та <sup>1</sup>H та за даними наших попередніх досліджень. Ця реакція являється альтернативним методом одержання сполук двовалентно-

го трикоординованого германію, а саме важливого класу сполук — герміленів, які останнім часом інтенсивно вивчаються [6].

У випадку Ge(OEt)Cl<sub>3</sub> і Ge(Oi-Pr)Cl<sub>3</sub> взаємодія зі сполукою 1 протікає подібно до

Ge(OMe)Cl<sub>3</sub>, але у випадку Ge(OEt)Cl<sub>3</sub> реакція завершується через дві доби, а у випадку Ge(O*i*-Pr)Cl<sub>3</sub> — через три доби з утворенням відповідно сполук 4 і 5. Сполуки 3—5 можуть бути очищені шляхом відгонки розчинника та Me<sub>3</sub>SiCl у вакуумі та ідентифіковані згідно із ЯМР-спектрами <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C та <sup>1</sup>H і за даними елементного аналізу. Ці сполуки представляють собою в'язкі безбарвні рідини.

Подібним чином також відбуваються реакції Ge(OMe)Cl<sub>3</sub> та Ge(OEt)Cl<sub>3</sub> зі сполукою 2, але у випадку Ge(OMe)Cl<sub>3</sub> реакція протікає настільки швидко, що не вдається зафіксувати проміжну форму. Сполуки 6 та 7 були виділені та ідентифіковані, як описано вище.

Отже, нами було досліджено взаємодію між алкокситрихлоридами германію типу Ge(OR'')Cl<sub>3</sub> (R'' = Me, Et, *i*-Pr) та сполуками двокоординатного тривалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. Показано, що в середовищі бензену дана взаємодія приводить до утворення герміленів, які не містять об'ємних замісників при атомі металу.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що при взаємодії алкокситрихлоридів германію состава Ge(OR'')Cl<sub>3</sub> (R'' = Me, Et, *i*-Pr) с соединениями (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NPNSiMe<sub>3</sub> и

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NPNCMe<sub>3</sub> в среде бензена реакции проходят несколько этапов, конечным результатом которых является образование триметилхлорсилана и соединений двухвалентного трикоординированного германия, которые стабилизированы за счет хелатного эффекта. Выводы о прохождении химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР-спектров (<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H).

**SUMMARY.** The interaction of germanium trichloroalkoxides Ge(OR'')Cl<sub>3</sub> (R'' = Me, Et, *i*-Pr) with compounds (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NPNSiMe<sub>3</sub> and (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NPNCMe<sub>3</sub> in benzene solution lead to formation of three-coordinate germanium (II) compounds and Me<sub>3</sub>SiCl. These compounds were stabilized by nitrogen of NR group. All interactions were investigated by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

1. Брусиловець О.А., Вініченко О.В., Брусиловець А.І., Лампека Р.Д. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 11—15.
2. Neumann W.P. // Chem. Rev. -1991. -**91**. -P. 311—334.
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. Aman A., Byrne J. J., Saur I. et al. // J. Organometal. Chem. -2001. -**622**. -P. 190—198.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 541.49

**І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка**

## **БУДОВА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ (II) З 2-ПІКОЛІНОВОЮ КИСЛОТОЮ — ПРОДУКТОМ ГІДРОЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ 2-ПІКОЛІНГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ**

Встановлено, що при взаємодії 2-піколінгідроксамової кислоти з солями міді (II) у водному розчині відбувається гідролітичне розщеплення гідроксаматних груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів піколінової кислоти (*o*-Pica). За даними рентгеноструктурного аналізу та криомагнетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу [Cu(*o*-Pica-H)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·2nH<sub>2</sub>O є координаційним полімером, у якому спостерігається слабка антиферомагнітна взаємодія між йонами міді (II), опосередкована через подовжені аксіальні контакти Cu—O (карбоксилат).

**ВСТУП.** Гідроксамові кислоти (ГК) є високо-ефективними хелатуючими лігандами по відношенню до багатьох йонів металів, що обумовило їх широке застосування в аналізі, а також як ефе-

ктивних інгібіторів металовмісних ферментів [1, 2]. В останні роки ГК привертають значну увагу також у зв'язку зі своєю здатністю виступати як місткові ліганди та утворювати поліядерні сполу-

© І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка, 2010