

*Посвящается профессору Э. Лукевицу
в связи с его 70-летием*

А. А. Селина, С. С. Карлов, Г. С. Зайцева

МЕТАЛЛОКАНЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ

1. ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

(ОБЗОР)

Обобщены и систематизированы результаты по синтезу силоканов и гермокано́в – восьмичленных гетероциклов общей формулы $D(CH_2CH_2Z)_2MX_kY_n$, исследованию химического поведения этих соединений и изучению свойств трансаннулярной связи элемент – азот в этих производных.

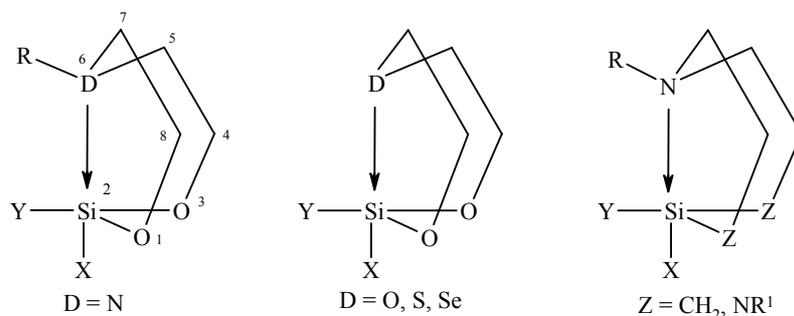
Ключевые слова: германий, гермоканы, кремний, силоканы, гипервалентное взаимодействие.

К металлоканам относятся восьмичленные гетероциклические соединения с общей формулой $D(CH_2CH_2Z)_2MX_kY_n$ ($k, n = 0 - 2$), в которых возможно трансаннулярное взаимодействие между атомом металла (металлоида) М и гетероатомом D, содержащим неподеленную пару электронов. Производные такого типа известны для большого числа элементов (M = B, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, переходные металлы). Среди соединений, образованных атомами непереходных элементов, наиболее исследованы металлоканы 14 группы, в основном производные кремния и олова.

В данном обзоре обобщена известная к настоящему времени информация по методам синтеза и реакционной способности силоканов и гермокано́в, а также по исследованию этих соединений физико-химическими методами. В обзор включены данные по соединениям, в которых центральный атом 14 группы образует четыре ковалентные связи и способен к образованию одного или двух дополнительных внутримолекулярных гипервалентных взаимодействий. Основной вклад в развитие химии данных производных был сделан несколькими научными группами, в том числе коллективами под руководством Э. Лукевица, М. Воронкова, В. Миронова, В. Дьякова, А. Чаха и К. Юркшата, Дж. Корью, М. Гилена, Р. Холмса, а также М. Дрэгера. Необходимо упомянуть, что в самое последнее время опубликован обзор, посвященный металлоканам тяжелых элементов 14 и 15 групп [1].

1. СИЛОКАНЫ

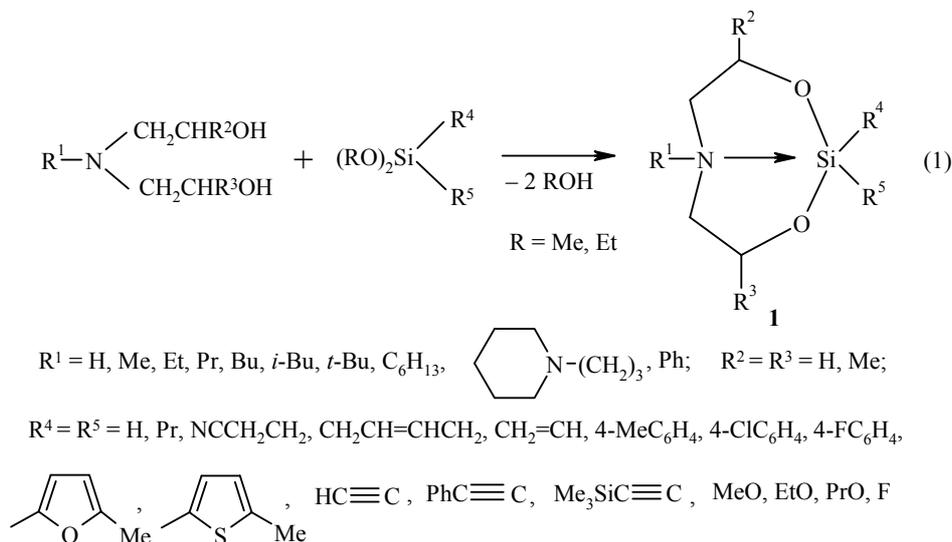
Циклические кремнийорганические производные оканового типа являются хорошо изученным классом соединений. К настоящему моменту известны представители, содержащие в качестве доноров (D) неподеленной пары электронов атомы азота, кислорода, серы и селена.



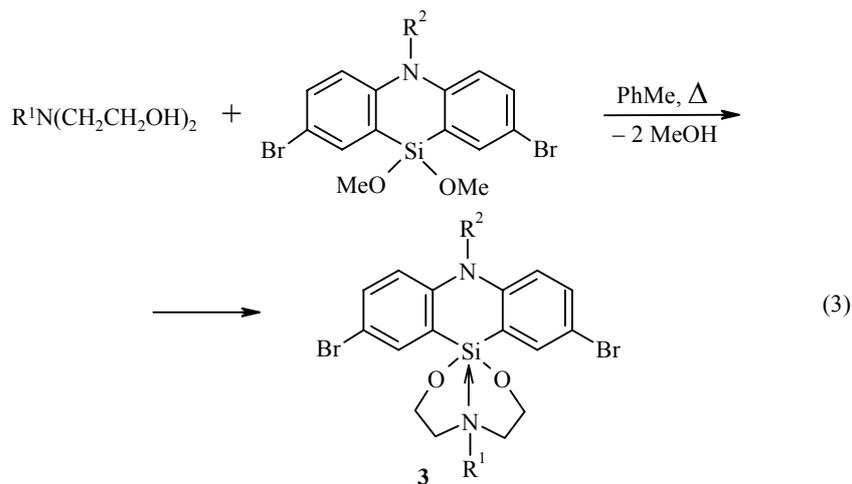
1.1. Методы получения силоканов

1.1.1. Взаимодействие диалканоламинов с диалкоксисиланами

Классическим методом синтеза циклических кремнийорганических эфиров диалканоламинов является реакция аминспирта с диорганилдиалкоксисиланом. Этот метод стал исторически первым для получения соединений такого типа [2–4] и в дальнейшем был широко использован в синтезе большого числа функционально замещенных силоканов [5–16].

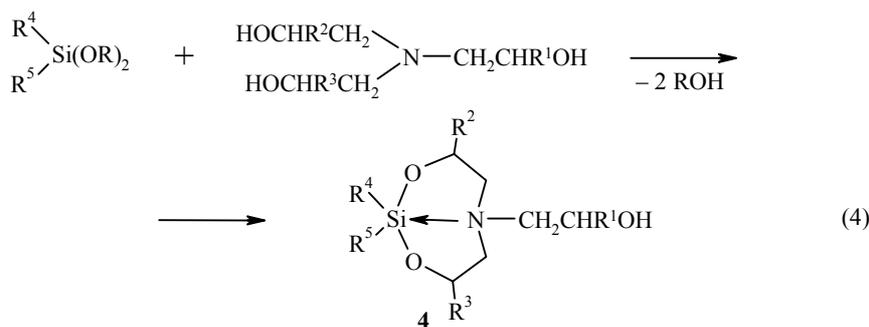


Диметоксисиланы реагируют быстрее, чем диэтоксипроизводные [7].



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (60%); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (64%); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Et}$ (67%)

При использовании *трис*(2-гидроксиалкил)аминов в реакции переэтерификации диорганилдиалкоксисиланов синтезирован ряд силоканов **4**, содержащих 2-гидроксиалкильную группу при атоме азота [7, 13, 18, 23–26].



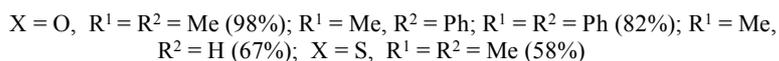
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{Me}, \text{Et}, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{Ph}$

Переэтерификация диалкил- и алкил(винил)диалкоксисиланов осуществляется лишь в присутствии щелочного катализатора [23]. В работах [7, 13] указывается возможность получения в стандартных условиях 6-(2-гидроксиэтил)-1,3-диокса-2,2-дифенил-6-аза-2-силациклооктана **4** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Ph}$) с выходом 12%, однако условий эксперимента авторы не приводят. Позже был описан препаративный метод получения 2-фенил-2-органилсилоканов типа **4** ($\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) с высокими выходами при нагревании реагентов до 130°C в диоксане в присутствии щелочных катализаторов [25].

В то же время отмечается, что в более жестких условиях происходят расщепление связи Si-C_{Ar} и образование 1-органилсилатранов [18, 25, 27]. Аналогичное расщепление связи кремний-углерод наблюдается в случае взаимодействия метил(2-цианоэтил)диэтоксисилана с триэтанолмином в присутствии EtONa [24]. Еще легче происходит отщепление хлорметильной группы от хлорметил(метил)диэтоксисилана [18, 23, 25].
Промежуточными

продуктами являются высокомолекулярные соединения, которые при нагревании выше 150 °С распадаются с образованием 1-метилсилатрана и хлористого метила [23].

Реакция переэтерификации является удобным методом синтеза не только азотсодержащих 1,3,6,2-диоксасилоканов, но и их кислородных и серных аналогов (реакция 5, выход для R¹ = Me, R² = Ph, в литературном источнике не указан) [4, 13, 28, 29].

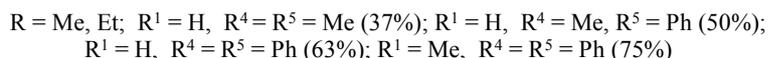
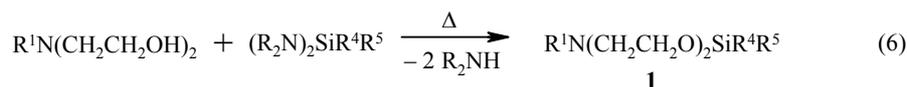


Синтез осуществляется при нагревании в присутствии щелочного катализатора [4, 28] или без него [29]. Следует отметить возможность получения гидридзамещенного 1,3,6,2-триоксасилокана при взаимодействии диэтиленгликоля с Me(H)Si(OEt)₂ [29]. Попытки получить аналогичное производное реакцией диалканоламина с диметоксифенилсиланом к успеху не привели [7].

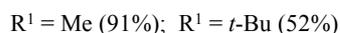
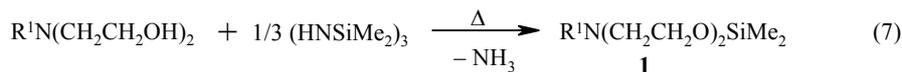
В литературе имеются отрывочные сведения о представителях селенсодержащих силоканов Se(CH₂CHMeO)₂SiR¹R², синтезированных с использованием реакции пералкоксилирования [30].

1.1.2. Взаимодействие диалканоламинов с бис(диалкиламино)силанами

Альтернативным подходом к получению циклических силиловых эфиров диалканоламинов может служить взаимодействие аминоспиртов с бис(диалкиламино)силанами (нагревание, 10–15 ч) [7, 15, 31].

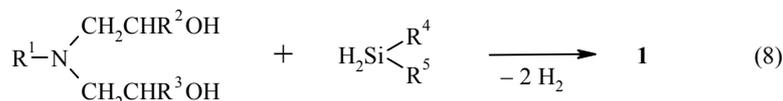


Использование бис(диметиламино)силанов приводит к продуктам циклизации с хорошими выходами [7]. Для синтеза 2,2-диметилсилоканов **1** (R⁴ = R⁵ = Me) в качестве исходного силана предложено использовать гексаметилциклотрисилазан [7, 32], который является менее летучим и поэтому более удобным в применении, чем (Me₂N)₂SiMe₂.



1.1.3. Взаимодействие диалканоламинов с дигидросилонами

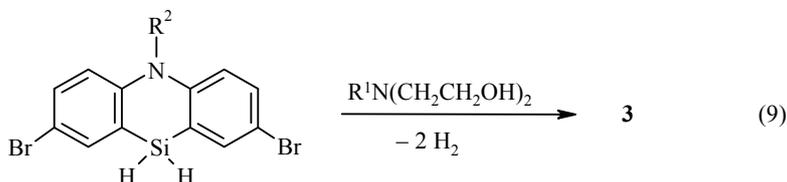
Помимо диалкокси- и диаминосиланов исходными реагентами для синтеза 1,3,6,2-диоксазасилациклооктанов могут служить фенилзамещенные гидросиланы [7, 17, 29, 33], при смешении которых с диалканоламинами при комнатной температуре наблюдаются интенсивное выделение водорода и образование соответствующих силоканов.



R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = R⁵ = Ph (87%) [7];
 R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph (24%) [7], (64%) [29];
 R¹ = R² = R³ = Me, R⁴ = H, R⁵ = Ph (33%) [7], (24%) [29];
 R¹ = Et, R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph (32%) [7];
 R¹ = Ph, R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph (18%) [7], (70%) [33]

Использование H₃SiPh позволяет получать производные, содержащие гидридный заместитель при атоме кремния. В этом случае, однако, выход целевых силациклооктанов понижается. При получении N-фенилзамещенного силокана проведение синтеза в присутствии H₂PtCl₆ существенно увеличивает выход [33].

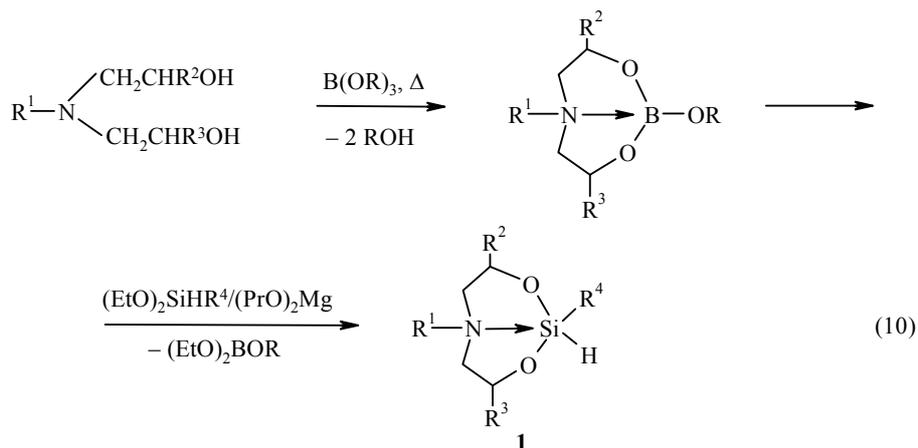
Возможность использования данного метода для синтеза спироциклических силоканов типа **3** изучена в работе [17].



R¹ = R² = Me (25%); R¹ = Me, R² = Et (29%, в присутствии (Ph₃P)₃RhCl)

Образование полимеров, как и в случае фенилсилана, приводит к низким выходам целевых соединений, причем добавление катализатора на основе Rh(I) приводит лишь к незначительному увеличению количества выделенного силокана. Для синтеза соединений типа **3** более предпочтительным является использование реакции переалкоксилирования (3).

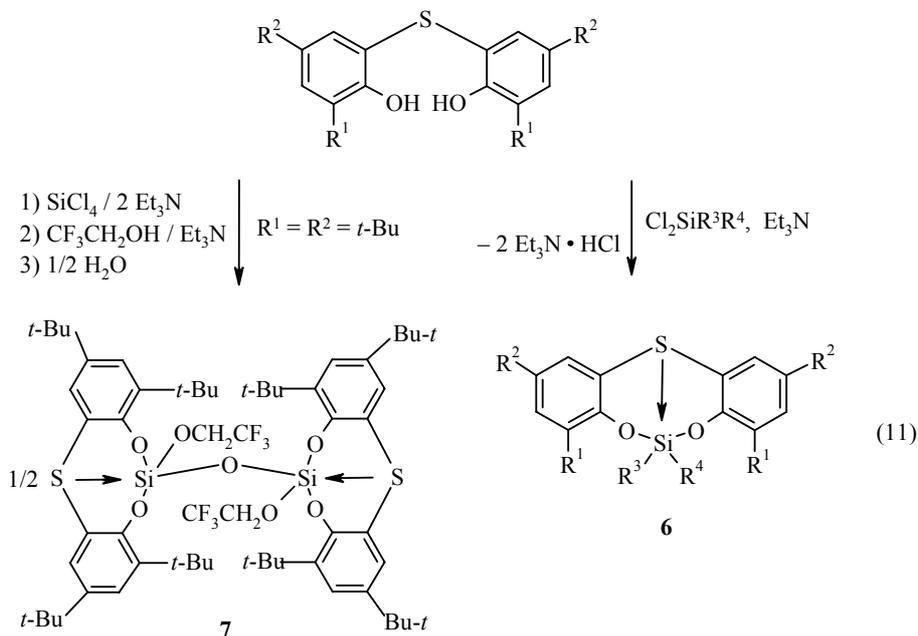
В качестве удобного подхода к 2-алкил-2-гидросилоканам типа **1** предложен двустадийный метод синтеза, включающий обработку диалканоламина триалкилборатом с последующим взаимодействием полученного 2-алкоксиборокана с алкилдиэтоксисиланом [29, 33].



R = Me, Et, *i*-Am; R¹ = R⁴ = Me, R² = R³ = H (27%); R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = Et (45%); R¹ = Et, R² = R³ = H, R⁴ = Me (26%); R¹ = R² = R³ = Me, R⁴ = Me (34%)

1.1.4. Взаимодействие бис(*орто*-фенолов) с дихлорсиланами

Ряд серусодержащих дибензосилоканов **6** получали взаимодействием дихлорсиланов с соответствующими диолами. Реакционную смесь выдерживали при 25–55 °С, для связывания образующегося хлороводорода использовали триэтиламин [34–37].

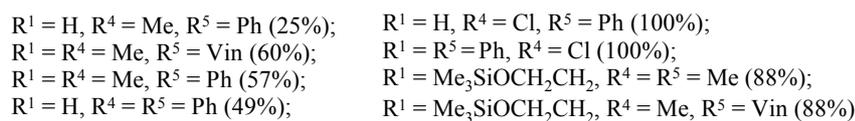
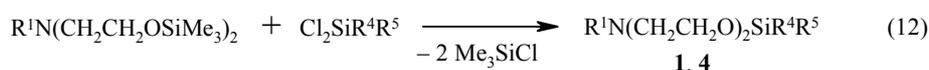


R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = H, R⁴ = Me (56%); R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = H, R⁴ = Ph (41%);
 R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = Me, R⁴ = Ph; R¹ = R² = *t*-Bu, R³ = R⁴ = Ph;
 R¹ = R² = *t*-Bu, R³ + R⁴ = -(CH₂)₄- (89%); R¹ = *t*-Bu, R² = R³ = R⁴ = Ph (70%);
 R¹ = *t*-Bu, R² = Me, R³ = Ph, R⁴ = Vin (90%); R¹ = R² = R³ = R⁴ = Me (63%);
 R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = Ph (95%)

Протекание гидролитических процессов не позволило выделить 2,2-дихлорзамещенный силокан **6** ($R^3 = R^4 = Cl$) в реакции с тетрагидроксидом кремния. В то же время обработка реакционной смеси *in situ* 1 экв. 2,2,2-трифторэтанола и последующий гидролиз привели к образованию циклического дисилоксана **7** [36].

1.1.5. Взаимодействие бис(триметилсилиловых) эфиров диалканоламинов с дихлорсиланами, диалкоксисиланами и диацетоксисиланами

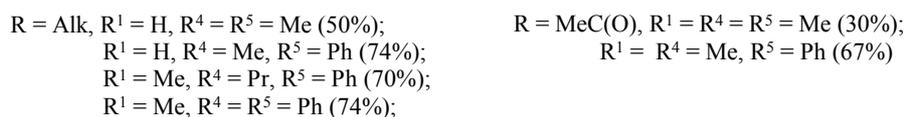
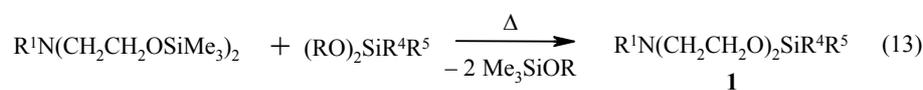
Для синтеза 1,3,6,2-диоксазасилациклооктанов наряду с аминспиртами могут использоваться их триметилсилилпроизводные. Нагреванием бис(триметилсилиловых) эфиров диэтаноламинов, а также триэтаноламинов с дихлорсиланами получен ряд силоканов типа **1** и **4** [7, 38].



По сравнению с реакцией переалкоксилирования выходы, как правило, ниже и в среднем составляют 50–60%. Снижение выходов обусловлено образованием некоторого количества полимерных соединений.

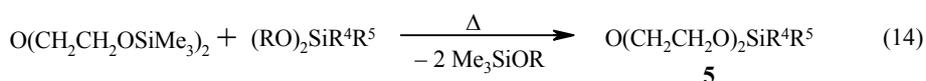
В случае фенилтрихлорсилана данный метод дает наилучшие результаты, так как позволяет получать 2-хлорзамещенные силоканы с практически количественным выходом. Реакция трис(2-триметилсилилоксиэтил)амин с фенилзамещенными силанами приводит к образованию силатранов [38].

Препаративными методами получения 1,3,6,2-диоксазасилациклооктанов **1** являются реакции силиловых эфиров диалканоламинов с диалкокси- и диацетоксисиланами [7].



Взаимодействие с диалкоксисиланами требует присутствия щелочного катализатора, при этом процесс протекает несколько медленнее по сравнению как с переэтерификацией свободными диалканолами, так и с описанной выше реакцией силилированных аминоспиртов с дихлорсиланами. Этот метод имеет значение для синтеза функционально замещенных силоканов в том случае, если использование реакции переалкоксилрования невозможно из-за побочных процессов с участием гидроксильных групп аминоспиртов. Диацетоксисиланы легко реагируют по уравнению (13) без катализатора.

Аналогично описанному выше, реакция пересилилирования бис(триметилсилилового) эфира диэтиленгликоля диалкоксисиланами предложена для синтеза 1,3,6-триокса-2-силациклооктанов [30].

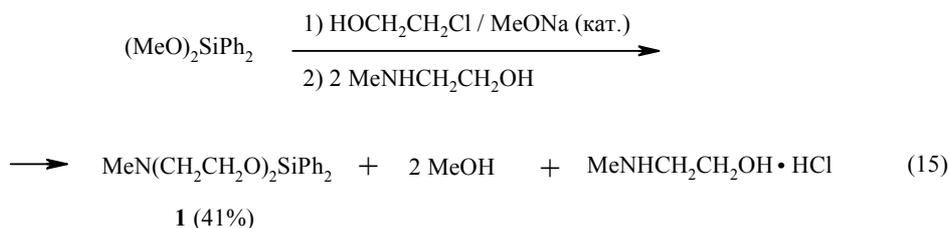


R = Me, Et; R⁴ = R⁵ = алкил, арил, галогеналкил

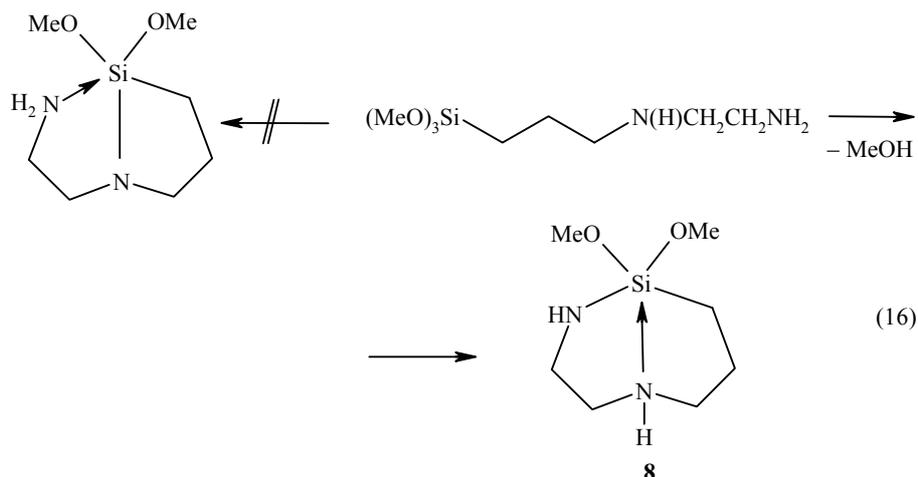
Данный метод приводит к продуктам циклизации с высокими выходами. Следует отметить возможность получения по реакции (14) 2-хлор-метил-1,3,6-триоксасилокана, при том что его азотсодержащий аналог не удалось синтезировать ни одним из известных способов.

1.1.6. Другие методы

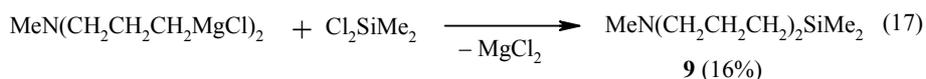
Силациклооктан **1** (R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = R⁵ = Ph) получен двухстадийным синтезом в соответствии с уравнением (15). На первой стадии диметоксисилан реагирует с этиленхлоргидрином в присутствии алкоголята натрия с образованием 2-(хлорэтокси)производного. Дальнейшая обработка реакционной смеси N-метилэтаноламином приводит к продукту циклизации с умеренным выходом [7].



1,6-Диаза-3-карба-2-силациклооктан **8** образуется при нагревании соответствующего ациклического производного (16). Его строение однозначно установлено методом РСА [39].



При взаимодействии магнийорганического производного бис(3-хлорпропил)амина с диметилдихлорсиланом выделен азотсодержащий дикарбасилокан **9**. Несмотря на условия высокого разбавления реакция сопровождается образованием значительного количества олигомерных соединений [40].



1.2. Исследование силоканов физико-химическими методами*

Первоначальный интерес к силоканам был обусловлен возможностью их практического использования в качестве катализаторов вулканизации полиэфирных смол [2, 3]. Позднее развитие химии гипервалентных соединений кремния заставило исследователей более внимательно относиться к вопросу о наличии трансаннулярного связывания в молекулах силоканов и о его силе в сравнении с близкими структурными аналогами – силатранами.

Необходимо отметить, что 2,2-диарил-, 2,2-диалкокси-, 2-арил-2-галоген- и 2-арил-2-гидропроизводные силациклооктанов, а также все N-фенилзамещенные силоканы представляют собой кристаллические вещества, однако большая часть алкилпроизводных являются высококипящими жидкостями. В связи с этим, наряду с РСА интенсивно использовались методы, позволяющие судить о строении силоканов в жидкой фазе и в растворе, такие как спектроскопия ЯМР, ИК спектроскопия, определение

* Хроматографические исследования силоканов см.: V. D. Shatz, V. A. Belikov, I. P. Urtane, G. I. Zelchan, E. Lukevics, *J. Chromatogr.*, **237**, 57 (1982). V. A. Belikov, V. D. Shatz, E. Lukevics, *J. Chromatogr.*, **388**, 161 (1987) (дополнение ред.).

газовой фазе исследовались методом масс-спектрометрии. Основное внимание уделялось выяснению вопроса о наличии трансаннулярного взаимодействия в молекуле, а также выявлению факторов, определяющих силу этого взаимодействия.

В отличие от силатранов, восьмичленный цикл силоканов обладает возможностью конформационной изомерии, причем стабильность того или иного конформера в значительной мере определяется силой внутримолекулярного связывания. Таким образом изучение конформационных равновесий также находилось в фокусе исследований соединений класса силоканов.*

1.2.1. Рентгеноструктурный анализ

Первоначальное предположение об отсутствии трансаннулярного взаимодействия $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в молекулах силациклооктанов [15] получило опровержение в 1974 г., когда были опубликованы первые структурные данные для этих соединений [41–43]. Оказалось, что в твердой фазе расстояния $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ сопоставимы с таковыми в силатранах, для которых к тому времени наличие трансаннулярного связывания считалось доказанным как физико-химическими методами, так и данными по реакционной способности [15].

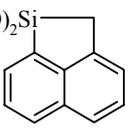
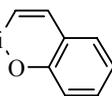
К настоящему времени методом РСА исследованы структуры двадцати двух 1,3-диокса-2-силациклооктанов, причем 14 из них содержат в качестве потенциального донора атом азота [10, 17, 20–22, 39, 41–44], 7 – атом серы [34–36] и лишь в одном из изученных соединений потенциальным донором электронов является атом кислорода [28].

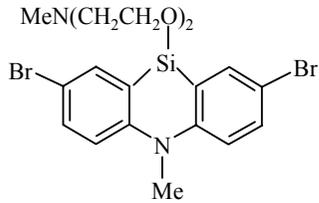
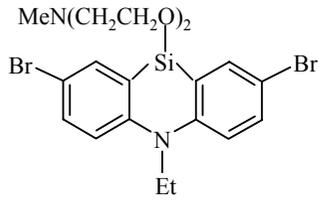
Наиболее существенные геометрические параметры кристаллических 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, расстояние $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ колеблется в пределах 1.99–3.20 Å. Наименьшие значения расстояния $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ найдены для производных **2a–d**, содержащих у атома кремния циклическую эфирную группировку с сильными электроноакцепторными свойствами. В соединениях **2a–c** координация атома кремния близка к идеальной тригональной бипирамиде, экваториальная плоскость которой образована тремя атомами кислорода, а аксиальные позиции занимают атом азота и четвертый атом кислорода.

В целом все связи $\text{Si}-\text{O}$ в этих производных значительно удлинены по сравнению с аналогичными связями в родственном спироциклическом соединении с тетракоординированным атомом кремния $(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Si}$ (1.625(3) Å) [21]. Наблюдается также существенное различие длин связей $\text{Si}-\text{O}$ между собой. Аксиальная связь $\text{Si}-\text{O}$ значительно длиннее экваториальных связей при кремнии. При этом экваториальная связь $\text{Si}-\text{O}$ в диоксасилациклопентановом фрагменте несколько длиннее (на ~0.05 Å)

* Конформационные свойства силоканов и гермоканов рассматриваются в: Э. Л. Купче, Э. Лукевиц, Конформационные свойства элементоканов – восьмичленных гетероциклов с 1,5-трансаннулярным взаимодействием, часть II, ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1986, 64 с. (дополнение ред.).

Ключевые структурные характеристики 1,3,6,2-диоксазасилациклооктанов

Соединение	l, Å			Угол, град.	ΔSi	ΔN	Конф.	Лит.	
	Si←N	Si-X _{ax} / Si-X _{eq}	Si-O	N-Si-X _{ax}					
2a	HN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si[-OC(CF ₃) ₂ C(CF ₃) ₂ O-]	1.99(1)	1.732(8)	1.656	175.6(4)	0.09	0.42	ВК	[44]
2b	HN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si[-OCH ₂ CH ₂ O-]	2.004(3)	1.710(2) 1.683(3)	1.665(3) 1.667(2)	178.3(1)	0.10	-	-	[21]
2c	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si[-OC(CF ₃) ₂ C(CF ₃) ₂ O-]	2.032(7)	1.731(6) 1.690(5)	1.640(6) 1.632(6)	176.4(3)	0.09	0.45	ВК	[20]
2d	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si[-OCMe ₂ CH ₂ CMe ₂ O-]	2.247(5)	1.671(4) 1.651(4)	1.643(4) 1.655(4)	174.1(2)	0.22	0.45	-	[22]
10a	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si 	2.263(6)	1.901(7) 1.881(7)	1.646(5) 1.658(5)	-	0.16	-	-	[43]
10b	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si 	2.297(6)	1.698(4) 1.851(6)	1.636(6) 1.643(5)	-	-	-	-	[42]

3a		2.968	1.87(1) 1.80(2)	1.65(1) 1.62(1)	170	–	–	BK	[17]
3b		2.986	1.848(8) 1.856(9)	1.637(6) 1.616(6)	170	–	–	BK	[17]
1a	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$	2.301	1.901(6) 1.886(7)	1.644(5) 1.659(5)	174.0(3)	–	–	BB	[41]
1b	$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$	2.68(1)	1.88(1) 1.85(1)	1.62(1) 1.64(1)	170(1)	0.38	0.38	BB	[10]
1c	$\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$	3.08(1)	1.87(1) 1.86(1)	1.63(1) 1.65(1)	164(1)	0.48	0.16	KK	[10]
1d	<i>t</i> -BuN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ SiPh ₂	3.16(2)	1.95(3) 1.95(3)	1.63(2) 1.66(2)	167(1)	0.49	0.42	–	[10]
1e	$\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiMe}_2$	3.19(1)	1.85(1) 1.83(1)	1.63(1) 1.63(1)	166(1)	0.50	0.12	KK	[10]

экваториальных связей Si–O восьмичленного оканового цикла, что может объясняться, по-видимому, более сильным напряжением пятичленного цикла [21, 44]. При переходе к менее напряженному шестичленному циклу в соединении **2d** разница в длине экваториальных связей Si–O практически исчезает (~0.01 Å).

Наличие при атоме азота более объемной по сравнению с водородом метильной группы приводит лишь к небольшому удлинению трансаннулярной связи Si←N в соединении **2c** (на 0.03 Å) по сравнению с таковой в молекуле **2a**. В то же время наличие метильной группы вместо атома водорода у атома азота и шестичленного спироцикла вместо пятичленного у атома кремния приводит к увеличению на 0.25 Å расстояния Si←N в соединении **2d** по сравнению с **2b**, а также к большему искажению координационного узла атома кремния от тригонально-бипирамидального в **2d**.

Все три пятичленных гетероцикла в соединениях **2a–c** неплоские. Пятичленные циклы, включающие дативную связь Si←N, имеют форму *конвертов* с выходом из плоскости атомов углерода, находящихся в α-положении к атому азота.

Уменьшение числа атомов кислорода при кремнии до трех и двух в спироциклических соединениях **10b** и **10a** приводит к некоторому увеличению длин трансаннулярной связи Si←N до 2.263(6) в **10a** и 2.297(6) Å в **10b**.

Наиболее четко влияние электронных и стерических факторов на геометрические характеристики молекул силоканов прослеживается при рассмотрении серии производных **1a–e**. Соединения **1a,b,d** с двумя фенильными группами при атоме кремния различаются природой заместителей у атома азота. Рентгеноструктурное исследование показало, что в ряду H < Me < *t*-Bu увеличиваются межатомное расстояние кремний–азот, а также значение ΔSi выхода атома кремния из плоскости экваториальных заместителей, то есть наблюдается переход координационного окружения атома кремния из тригонально-бипирамидального в тетраэдрическое. Такие изменения не соответствуют возрастанию донорной способности заместителей, однако согласуются с увеличением их стерического объема. Следовательно, в силоканах **1** с алкильными группами при атоме азота стерические эффекты заместителей преобладают над электронными и, таким образом, оказывают определяющее влияние на силу трансаннулярного взаимодействия Si←N в молекуле. В соединении **1d** с объемным *трет*-бутильным заместителем взаимодействие между атомами кремния и азота отсутствует [10].

Действие электронных факторов проявляется в случае силоканов **1c,e**, в которых атом азота связан с фенильным заместителем. В этих соединениях неподеленная пара электронов атома азота вовлечена в *p*–π-взаимодействие с π-системой фенильного кольца, вследствие чего трансаннулярная связь Si←N не образуется [10]. Несмотря на отсутствие внутримолекулярного взаимодействия в этих производных, один из заместителей у атома кремния занимает псевдоаксиальное положение.

Степень трансаннулярного взаимодействия атомов азота и кремния

в силиацклооктанах в значительной мере определяет способность восьмичленного гетероцикла принимать ту или иную конформацию. Молекулы с относительно коротким расстоянием Si←N в твердой фазе существуют, как правило, в виде конформации *ванна-ванна* (**1a,b**) или *ванна-кресло* (**2a,c**), тогда как в отсутствие внутримолекулярной координации характерной формой молекулы становится конформация *кресло-кресло* (**1c,e**) с наиболее удаленными в пространстве атомами кремния и азота [10, 44].

Соединения **3a,b** формально являются структурными аналогами 2,2-дифенил-6-метилсилокана **1b**. Несмотря на то, что восьмичленный окановый цикл в обоих случаях имеет одинаковую конформацию *ванна-кресло*, межатомные расстояния кремний-азот в производных **3a,b** существенно длиннее ($\Delta = 0.29, 0.31 \text{ \AA}$), чем в соединении **1b**. Это обусловлено стерическими требованиями трициклического феназасилинового фрагмента, в частности, жесткой фиксацией фенильных колец по отношению друг к другу. Строго определенная ориентация заместителей у атома кремния, в отличие от соединения **1b**, не допускает сближения атома азота и кремниевого центра, что и является причиной отсутствия выраженного взаимодействия Si←N в молекулах типа **3** [17].

Необходимо упомянуть о некоторых корреляционных соотношениях между геометрическими характеристиками, полученных на основании анализа данных РСА молекул 1,3-диокса-6-аза-2-силацклооктанов. Взаимосвязь между расстоянием кремний-азот и величиной ΔSi смещения атома кремния из плоскости, образованной тремя экваториальными заместителями, найдена по данным для 12 соединений и описывается следующим уравнением:

$$\Delta\text{Si} = 0.332d(\text{Si}\leftarrow\text{N}) - 0.549 \quad (r = 0.990) \quad [44].$$

Коэффициент пропорциональности в этом уравнении меньше найденного для молекул силатранов, то есть значение ΔSi в силоканах в меньшей степени увеличивается с ростом межатомного расстояния Si←N. Это указывает на больший вклад стерических факторов, действующих на межатомное расстояние Si←N, в молекулах силоканов по сравнению с силатранами [44].

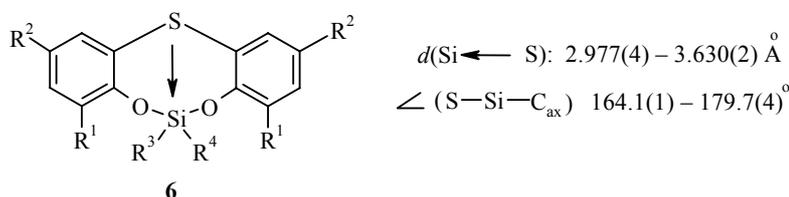
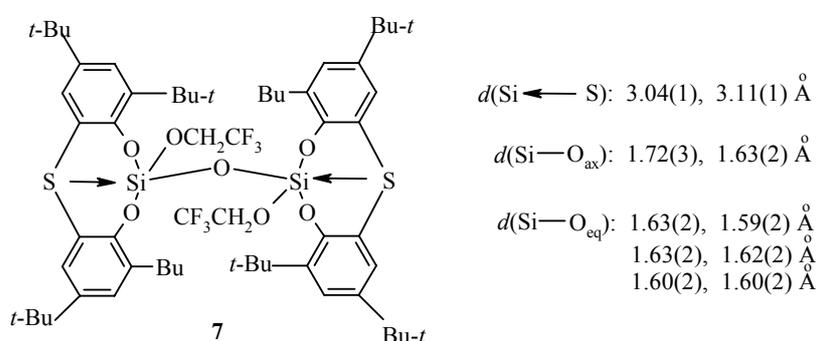
Для большого числа соединений с пентакоординированным атомом кремния, содержащих в качестве донора электронной плотности атом азота, в том числе для силоканов, найдена линейная зависимость угла N-Si-X_{eq} от расстояния Si←N:

$$\text{N-Si-X}_{\text{eq}} = 120.9 - 17.4d(\text{Si}\leftarrow\text{N}) \quad (r = 0.99) \quad [21].$$

Еще одним соединением с внутримолекулярной связью Si←N, структура которого в твердой фазе изучена методом РСА, является 2,2-диметокси-1,6-диаза-2-силацклооктан, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OMe})_2$ (**8**) [39]. Соединение имеет бициклическую структуру с пентакоординированным атомом кремния. Расстояние Si←N (2.126(1) Å) близко к нижнему пределу диапазона значений, наблюдаемых для соединений силоканового типа. Довольно сильное трансаннулярное взаимодействие обусловлено

наличием σ -электроноакцепторных метоксигрупп при атоме кремния и не создающего стерические препятствия атома водорода при азоте.

Методом РСА изучена серия соединений **6a–f**, **7**, восьмичленный цикл которых включает атом серы, способный выступать в качестве донора электронной плотности [34–36]. Анализ полученных структурных данных показал существование в этих производных трансаннулярного взаимодействия $\text{Si} \leftarrow \text{S}$ различной силы (2.98–3.63 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и S 3.90 Å). Наблюдаемые длины связей $\text{Si} \leftarrow \text{S}$ соответствуют примерно 35–55% смещению координационного окружения кремния от тетраэдрического в сторону тригональной бипирамиды. В образующейся тригональной бипирамиде атом серы занимает аксиальную позицию.



- 6 a** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$; **b** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$; **c** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Ph}$; **d** $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{Vin}$; **e** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$; **f** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Ph}$

Введение *трет*-бутильных заместителей в *о*-фениленовые фрагменты вместо метильных групп приводит, за счет большего *+I*-эффекта *трет*-бутильных заместителей, к увеличению донорной способности атома серы, следствием чего является усиление взаимодействия между атомами серы и кремния.

При сравнительно сильном трансаннулярном взаимодействии $\text{Si} \leftarrow \text{S}$ восьмичленный силокановый цикл молекулы принимает симметричную или несколько искаженную конформацию *ванна–ванна*. В случае

производного **6f**, для которого найдено самое длинное среди соединений изученной серии расстояние $\text{Si} \leftarrow \text{S}$ (3.630(2) Å), конформация восьмичленного цикла описывается как *ванна–кресло*.

В молекуле единственного структурно охарактеризованного 1,3,6-триокса-2-силациклооктана $O(CH_2CH_2O)_2SiPh_2$ **5a** наблюдается лишь незначительное искажение тетраэдрической координации атома кремния в направлении тригональной бипирамиды, аксиальное положение в которой занимает атом кислорода в положении 6 оканового цикла [28]. Расстояние $Si\leftarrow O$ составляет 2.976(5) Å, что на ~0.5 Å меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов атомов кремния и кислорода (3.50 Å) [45]. Восьмичленный цикл молекулы **5a** имеет искаженную конформацию *короны*. Можно отметить, что взаимодействие $Si\leftarrow O$ значительно слабее взаимодействия $Si\leftarrow N$ в структурно подобных силоканах. Последнее согласуется с большей донорной способностью атома азота по сравнению с атомом кислорода.

1.2.2. Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N для 6-аза-1,3-диокса-2-силациклооктанов с различными заместителями при атомах азота и кремния хорошо изучены. Наибольший вклад в систематическое исследование спектральных характеристик с целью выяснения влияния природы заместителей в молекуле на силу взаимодействия $Si\leftarrow N$, а также на конформационные превращения в растворе сделан группой Э. Лукевица, что нашло свое отражение в соответствующем количестве публикаций [9, 11, 12, 44, 46, 47]. Подробно изучены влияние природы растворителя на положение резонансных сигналов ядер ^{29}Si и ^{15}N [48] и, кроме того, возможность использования твердофазной спектроскопии ЯМР ^{29}Si для оценки внутримолекулярных взаимодействий в циклических кремниевых эфирах алканолamines в кристаллическом состоянии [49].

Для соединений типа $R^1N(CH_2CH_2O)_2SiR^4R^5$ **1** сигналы метиленовых протонов восьмичленного гетероцикла могут проявляться в виде триплетов, соответствующих вырожденной спиновой системе $AA'XX'$, или в виде мультиплетов, образующих систему $ABXY$. Вид сигналов определяется конформационной подвижностью цикла при данной температуре, которая зависит, в том числе, и от силы трансаннулярного связывания $Si\leftarrow N$. В случае силоканов вида $HOCHR^1CH_2N(CH_2CHR^2O)(CH_2CHR^3O)SiR^4R^5$ **4** ($R^1, R^2, R^3 \neq H$) наблюдается значительное усложнение протонных спектров. Причиной усложнения являются как конформационная неоднородность молекул в растворе, так и образование диастереомерных форм. Подробное рассмотрение этих вопросов представлено в работах [26, 44].

Химические сдвиги протонов групп NCH_2 силоканового цикла претерпевают лишь очень небольшое смещение в слабое поле относительно сигналов исходного диэтанолamina [11, 12, 44]. Это указывает на незначительную степень "кватернизации" атома азота и неполный перенос

заряда по связи $Si\leftarrow N$ в молекулах силоканов. С усилением электроноакцепторных свойств заместителей у атома кремния, а также в случае NH -производных слабополюсный сдвиг увеличивается. О наличии связывания свидетельствует и геминальная неэквивалентность протонов групп

NCH_2 , наблюдаемая в соединениях с двумя различными заместителями у атома кремния [12, 44].

Для производных, содержащих ароматические заместители при атоме кремния, как правило, наблюдается значительный сдвиг (~ 0.8 м. д.) в сильное поле резонансного сигнала алкильной группы при атоме азота по сравнению с сигналом исходного аминспирта вследствие влияния кольцевых токов арильных заместителей [11, 12, 44, 48, 50]. С понижением температуры сигналы метильных протонов при атоме азота претерпевают дальнейшее смещение в сильное поле. Аналогичный сдвиг сигналов наблюдается для *орто*-протонов фенильных групп при кремнии. Такие температурные изменения положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H рассматриваются как прямое доказательство существования конформационного равновесия *кресло-кресло* – *ванна-ванна* молекул силоканов в растворе [11, 12]. Установлено, что увеличение электронодонорности заместителей при кремнии, а также увеличение объема заместителя при атоме азота приводит к сдвигу равновесия в сторону конформации *кресло-кресло*, для которой характерно отсутствие взаимодействия $\text{Si}\leftarrow\text{N}$. При понижении температуры раствора доля конформации *ванна-ванна* со связью $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ увеличивается [11].

В спектрах ЯМР ^{13}C наличие связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ проявляется в сильнополюном сдвиге резонансных сигналов атомов углерода, связанных с атомом азота, относительно N-замещенных диэтанолламинов [12, 44, 46]. Это соответствует частичному переходу азота в кватернизированное состояние, причем степень взаимодействия $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ заметно ослабевает в ряду $\text{NMe}\leftarrow\text{N}-t\text{-Bu}\leftarrow\text{NPh}$ [44, 46]. Изменение химических сдвигов относительно наблюдаемых в модельных соединениях (иодметилаты силоканов, которые характеризуются отсутствием внутримолекулярного взаимодействия) претерпевают также атомы углерода в *пара*-положении фенильных групп при кремнии и α -атомы углерода групп SiMe [44, 46].

В ходе изучения химических сдвигов ядер ^{13}C фурильных фрагментов в 2-этокси-2-(2-фурил)- и 2,2-ди(2-фурил)замещенных силоканах установлено, что акцепторные свойства силоканового заместителя – $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ несколько выше по сравнению с силатрановой группировкой $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, но слабее, чем в случае триэтоксисилильного заместителя $-\text{Si}(\text{OEt})_3$. Это согласуется с дополнительным донорным влиянием внутримолекулярного взаимодействия $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в силоканах, которое, однако, слабее, чем в силатранах [9].

Резонанс ядер ^{29}Si производных силоканов наблюдается в более сильном поле по сравнению с соответствующими диэтоксисиланами [5, 11, 44, 46, 50]. Показано, что такое смещение связано непосредственно с изменением координационного числа атома кремния [11] и является однозначным доказательством присутствия трансаннулярного взаимодействия $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в силоканах в растворе. Смещение $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ уменьшается с ростом

объема заместителя у атома азота, что свидетельствует об ослаблении взаимодействия [11, 44, 46]. Таким образом, влияние стерических эффектов заместителей при азоте на силу трансаннулярного связывания $\text{Si}\leftarrow\text{N}$, установленное методом РСА для твердой фазы [10], сохраняется и в растворе.

В результате изучения температурных изменений спектров ЯМР ^{29}Si силоканов в различных растворителях [48] установлено, что рост полярности растворителя приводит к упрочнению связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$. Также к упрочнению этой связи приводит увеличение основности растворителя (для NH-производных), а также снижение температуры.

Для силоканов с двумя различными заместителями у атома кремния при понижении температуры наблюдается удвоение сигналов ^{29}Si [47], что свидетельствует о наличии в растворе двух конформеров. Для процесса обмена между конформерами с различным экваториально-аксиальным расположением заместителей предложен диссоциативный механизм [11, 44]. Следует отметить, что стерически менее напряженное экваториальное положение в тригональной бипирамиде соответствует менее выгодной аксиальной ориентации заместителя в восьмичленном гетероцикле. Этот конфликт "конформационных стремлений", существенно влияющий на положение конформационного равновесия, детально изучен в работе Э. Лукевица с сотр. [47].

В ходе исследования спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si для 1,3,6-триокса-2-силациклооктанов $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiR}^4\text{R}^5$ **5** (R^4 , $\text{R}^5 = \text{Me, Pr, Ph, OMe}$) обнаружено, что химические сдвиги практически не отличаются от наблюдаемых в соответствующих диэтоксисиланах [51].* Низкотемпературные эксперименты позволили установить барьер инверсии восьмичленного цикла ($\Delta G_c^\ddagger \sim 8$ ккал/моль), который оказался ниже, чем у азотсодержащих силоканов ($\Delta G_c^\ddagger \sim 12$ ккал/моль) [11]. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что трансаннулярное взаимодействие $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ в рассматриваемом ряду соединений отсутствует или носит чисто электростатический характер.

При исследовании силоканов с использованием спектроскопии ЯМР ^{15}N установлено, что в большинстве случаев резонансные сигналы азота наблюдаются в более сильном поле по сравнению с соответствующими диэтанолaminaми [44, 46, 52]. Смещение резонанса $\Delta\delta$ ^{15}N определяется двумя взаимосвязанными факторами: 1) степенью переноса заряда по связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$; 2) стерическим отталкиванием групп SiR^4R^5 и NR^1 . Увеличение степени переноса заряда вызывает слабополюсный сдвиг сигнала δ ^{15}N , в то время как стерические эффекты приводят к сильнополюсным смещениям химических сдвигов азота. Таким образом, наблюдаемое в силоканах смещение сигнала относительно исходных аминоспиртов, главным образом, вызвано стерическими взаимодействиями N- и Si-заместителей, а сравнительно небольшие значения $\Delta\delta$ ^{15}N [(-0.2) – (-11.7) м. д.]

* Спектры ЯМР ^{29}Si соединений **5** и их S-аналога см. также: E. Kupče, E. Lukevics, in *Isotopes in the Physical and Biomedical Science*, E. Buncel, J. R. Jené (Eds.), Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1991, vol. 2, p. 213 (дополнение ред.)

обусловлены противоположным влиянием стерических и электронных эффектов при переходе молекулы в бициклическую конформацию [44, 52]. Необходимо отметить, что для спироциклических силоканов типа **2**, в молекулах которых установлена наиболее короткая связь $\text{Si}\leftarrow\text{N}$, положение сигнала атома азота сдвигается, хоть и незначительно, в более

слабое поле. Для иодметилатов **11** смещение в слабое поле относительно диалканолламинов, $\Delta\delta^{15}\text{N} = \sim 25$ м. д.

Доказательством существования трансаннулярного взаимодействия Si←N в силоканах является найденная зависимость химических сдвигов $\delta^{15}\text{N}$ от суммы индукционных констант Тафта заместителей у атома кремния. Соответствующие корреляционные соотношения приведены в работах [44, 46]. Следует отметить что в ряду йодметилатов N-метилсилоканов, где связь Si←N невозможна, подобная зависимость $\delta^{15}\text{N}$ от $\Sigma\sigma^*(\text{R}^4\text{R}^5)$ не наблюдается.

Для N-метилпроизводных смещение резонансного сигнала кремния относительно диэтоксисиланов $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ линейно связано с разностью $\Delta\delta^{15}\text{N}$:

$$\Delta\delta^{29}\text{Si} = (-28.3 \pm 11.0) + (-1.85 \pm 1.0) \Delta\delta^{15}\text{N} \quad (r = 0.958)$$

Значение углового коэффициента в этом уравнении свидетельствует о том, что резонанс ядра ^{29}Si в N-метилсилоканах более чувствителен к взаимодействию атомов азота и кремния, чем резонанс ^{15}N [46].

Зависимость сигналов в спектрах ЯМР ^{15}N от температуры и природы растворителя аналогична рассмотренной выше для химических сдвигов ядер кремния. Экранирование азота возрастает с повышением температуры и уменьшением полярности растворителя [48].

Константы спин-спинового взаимодействия $^{29}\text{Si}-^{15}\text{N}$ через координационную связь Si←N сложным образом зависят от природы заместителей при атомах азота и кремния. Значения $^1J(^{29}\text{Si}-^{15}\text{N})$ лежат в диапазоне от 0 до 10 Гц. Для спироциклических N-метилсилоканов найдена линейная корреляция между свободной энергией активации для разрыва связи Si←N и КССВ между ядрами азота и кремния, образующих эту связь:

$$\Delta G_c^\ddagger = 51.5 + 5.11^1J(^{29}\text{Si}-^{15}\text{N}) \quad (r = 0.999)$$

В то же время показано, что в отличие от ковалентных связей Si–N, значения $^1J(^{29}\text{Si}-^{15}\text{N})$ для координационных связей Si←N могут возрасти с уменьшением электроотрицательности заместителей при кремнии. Следовательно, анализ наблюдаемых значений КССВ $^{29}\text{Si}-^{15}\text{N}$ в случае трансаннулярного взаимодействия Si←N в силоканах требует определенной осторожности [44, 53]*.

* О КССВ $^{29}\text{Si}-^{15}\text{N}$ в силоканах см. также: Э. Л. Купче, Э. Лукевиц, *Успехи химии*, **58**, 1777 (1989) (дополнение ред.).

Силоканы вида $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiMe}_2$ (X = RN, O, S) исследованы с использованием спектроскопии ЯМР ^{17}O [51, 54]. Производные, для которых установлено преимущественное существование в растворе в виде конформации *корона*, демонстрируют смещение резонансных сигналов ядер ^{17}O на 7–10 м. д. в слабое поле относительно соединений, преимущественной конформацией которых в растворе является *кресло-ванна*. Объяснение наблюдаемых закономерностей дано на основании предполо-

жения о существовании аномерного эффекта в молекулах силоканов.

1.2.3. Дипольные моменты

Значения дипольных моментов могут служить важным критерием силы трансаннулярного взаимодействия в молекулах силациклооктанов в растворе. Для десяти силоканов типа $R^1N(CH_2CH_2O)_2SiR^4R^5$ **1** измерены дипольные моменты (μ) в бензольных растворах [12, 15] и в жидкой фазе [8]. В случае NH- и N-алкилзамещенных производных, содержащих метильные, метокси- и фенильные группы при атоме кремния, полученные значения лежат в интервале 2.52–3.63 D, тогда как для N-фенил-2,2-диметилсилокана **1** $\mu = 1.44$ D.

Проведено сравнение экспериментальных значений с рассчитанными для конформации *ванна–ванна* с учетом и без учета связи Si←N, а также для конформаций *кресло–кресло* [8] или *корона* [12, 15]. На основании полученных результатов сделано предположение, что за исключением N-фенилпроизводных в жидком состоянии и в растворе молекулы силоканов находятся в конформационном равновесии [8, 12], причем в качестве крайних форм можно рассматривать конформацию *ванна–ванна*, для которой характерны пространственная близость атомов Si и N и возможность образования донорно-акцепторной связи Si←N, и конформацию *кресло–кресло*, при которой трансаннулярное взаимодействие невозможно.

Разница между дипольными моментами, вычисленными для конформации *ванна–ванна* с учетом и без учета донорно-акцепторного взаимодействия Si←N, для изученных силоканов составляет ~2.0 D. Это соответствует переносу заряда 0.18 e, в то время как в соответствующих производных триэтанолamina – силатранах – аналогичная величина равна 0.20 e [12].

Таким образом, на основании проведенных исследований дипольных моментов сделан вывод, что в силоканах, содержащих ароматические заместители у атома кремния и алкильные заместители либо водород при атоме азота, существует трансаннулярная донорно-акцепторная связь Si←N. По мнению авторов [8, 15], это взаимодействие гораздо слабее такового в силатранах.

1.2.4. Масс-спектрометрия

Для подтверждения гипотезы о наличии трансаннулярного взаимодействия в молекулах силоканов предпринято исследование распада ряда производных вида $R^1N(CH_2CHR^2O)_2SiR^4R^5$ **1** под действием электронного удара [5, 13, 14, 44, 55, 56].

Масс-спектры соединений с $R^4, R^5 = Me, OMe, Ph$ характеризуются низкой интенсивностью молекулярного иона, хотя последний несколько стабилизируется при наличии фенильного, а также (N-триметилсилил)-карбоксамидометильного заместителя у атома азота [13, 55]. Выделено два основных параллельных направления первичной фрагментации силоканов.

Первое (так называемый силатрановый тип фрагментации) включает отщепление радикала R^4 или R^5 (более интенсивно фенильного) с образованием ионов, в которых донорно-акцепторная связь между атомами азота и кремния сохраняется, преобразуясь в ковалентную.

Второе направление (аминный тип фрагментации) представляет собой характерный для аминов α -разрыв при наличии алкильного заместителя у атома азота. В образующемся фрагменте связь $Si \leftarrow N$ отсутствует.

Образовавшиеся первичные фрагментные ионы далее элиминируют молекулы оксиранов либо альдегидов. В силоканах с сильным взаимодействием $Si \leftarrow N$ неподеленная пара атома азота малодоступна для электронного удара при ионизации, поэтому в таких соединениях, очевидно, преобладает первое направление фрагментации. В соответствии с этим в работе [14] на основе анализа масс-спектрометрических данных для силоканов со спироциклическим атомом кремния **1** ($R^4 + R^5 = -CH_2CH=CHCH_2-$) предложен способ качественного сопоставления степени донорно-акцепторного взаимодействия в ряду однотипных соединений.

При изучении масс-спектрального распада спироциклических производных **1** ($R^4 + R^5 = -CH_2CH=CHCH_2-$) [14] и **2** [19, 44] найден преимущественный распад меньшего цикла, что свидетельствует о стабилизации восьмичленного азотсодержащего цикла, вероятно, за счет координационной связи $Si \leftarrow N$.

Масс-спектры 1,3,6-триокса-2-силациклооктанов **5** ($X = O, R^1, R^2 = Me, Ph$) характеризуются малой интенсивностью либо отсутствием молекулярного иона. Первичные осколочные ионы образуются отрывом радикала от атома кремния, далее элиминируются молекулы H_2O, H_2CO и CH_2CH_2O . По сравнению с 1,3,6,2-диоксазилациклооктанами для масс-спектров кислородных аналогов характерна уменьшенная доля первичных осколочных ионов в полном токе. Это указывает на относительную дестабилизацию этих ионов ввиду отсутствия в молекулах соединения **5** ($X = O$) донорно-акцепторной связи $Si \leftarrow O$ [13].

В масс-спектрах силоканов типа **1** ($R^1 = Me, t-Bu, Ph, R^2, R^3 = H, Me, R^4 = R^5 = Me, Ph, n$ -толил), полученных методом бомбардировки быстрыми атомами (FAB), наблюдается появление ионов $[M^+ - H]$ и протонированной формы соответствующего диалканоламина $[R^1(H)N(CH_2CHR^2OH)(CH_2CHR^3OH)]^+$ [57]. В целом пути фрагментации сохраняют особенности, отмеченные выше при рассмотрении распада

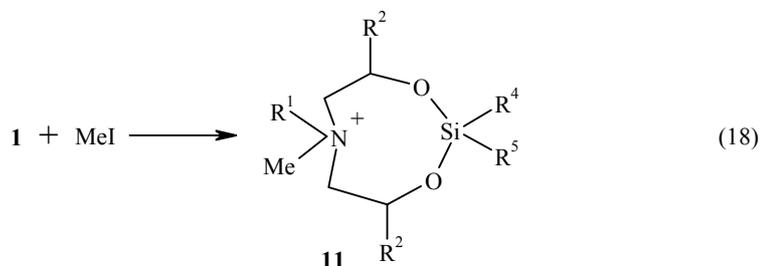
силоканов под действием электронного удара. Таким образом, оба метода позволяют сделать аналогичные выводы об ослаблении донорно-акцепторного взаимодействия Si←N при наличии объемного *трет*-бутильного или электроноакцепторного фенильного заместителя при атоме азота как в газовой, так и в конденсированной фазе.

В ряде работ [17, 37, 39, 40] метод масс-спектрометрии использовался для подтверждения строения полученных производных силиациклооктанов.

1.3. Реакционная способность силоканов

1.3.1. Взаимодействие с иодистым метилом

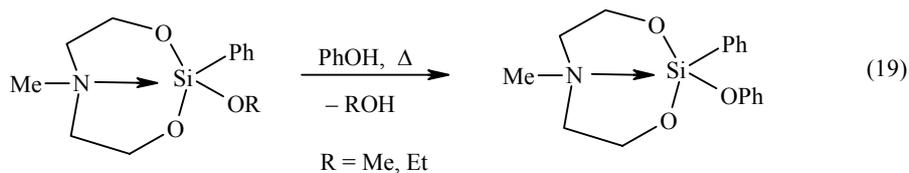
Силоканы **1**, содержащие алкильные заместители при атоме азота в отличие от силатранов вступают в реакцию с MeI, образуя соответствующие йодметилаты **11** [7, 15], представляющие собой кристаллические вещества с температурой плавления выше 150 °С.



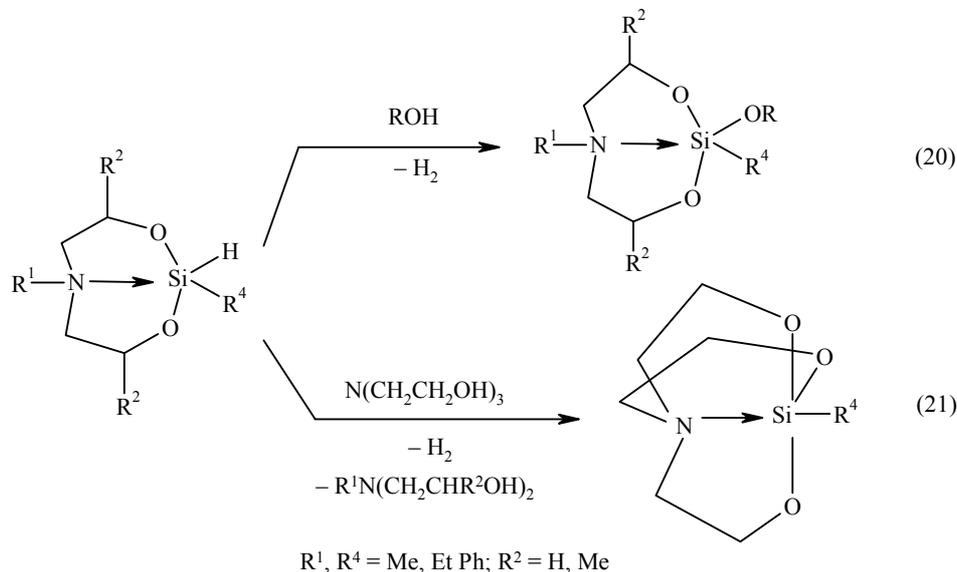
Легкость процесса существенно образом зависит от силы транс-аннулярного связывания в молекуле. В ряду N-метилсилоканов при усилении взаимодействия Si←N скорость реакции заметно уменьшается. Силоканы с объемной *трет*-бутильной группой, а также N-фенилпроизводные инертны по отношению к йодистому метилу как при комнатной температуре, так и при нагревании [7].

1.3.2. Обмен заместителя у атома кремния

Обмен алкоксильного заместителя на фенокси группу в 2-алкокси-2-фенилсилоканах при нагревании с фенолом в присутствии алкоголята натрия с одновременной отгонкой образующегося спирта может служить хорошим методом получения 2-арилоксипроизводных силиациклооктанов [7, 12].



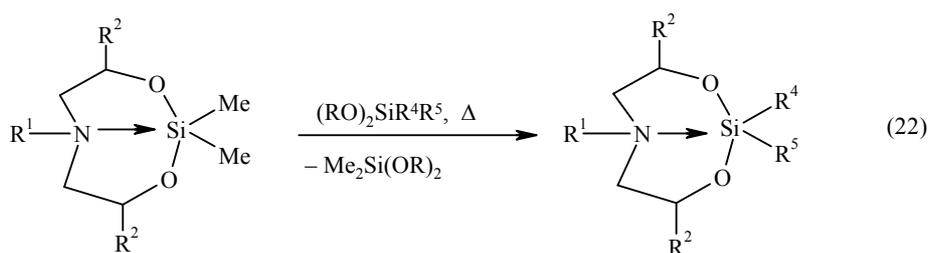
Силоканы **1** с гидридным заместителем у атома кремния при нагревании со спиртами превращаются в соответствующие 2-органил-2-алкоксипроизводные. Обработка тех же соединений триэтаноломином приводит к образованию 1-алкил- или 1-фенилсилатранов [33].



Реакция с трифенилхлорметаном, характерная для 1-гидросилатранов, не реализуется в случае 2-гидро-2-фенилзамещенных силоканов **1** [33].

1.3.3. Реакция пересилилирования

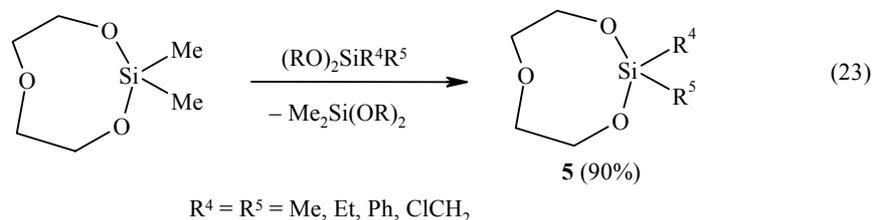
Простейшие силоканы, например 2,2-диметилпроизводные, подвергаются перециклизации при взаимодействии с более тяжелыми диорганилдиалкоксисиланами. Эта реакция может служить методом синтеза высших силациклооктанов типа **1** [5, 58, 59].



$R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{H, Me}; R^4 = R^5 = \text{Me, Et, Ph}$

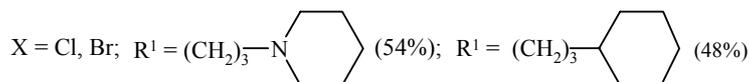
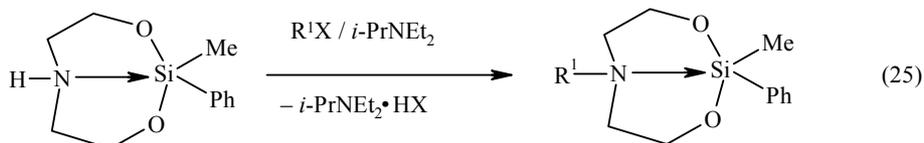
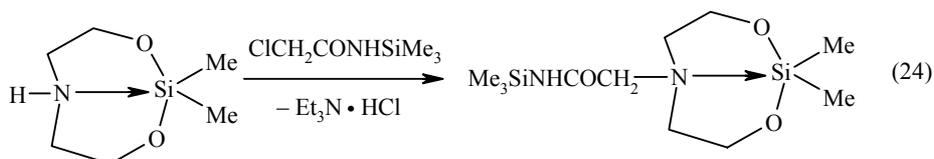
Взаимодействие протекает в жестких условиях, как правило, при высокой температуре (200–250 °С) и в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃, ZnCl₂). Тем не менее, выходы целевых соединений достаточно высоки (34–96%). Замена диалкоксисиланов на дихлорсиланы приводит к снижению выходов до 27–38% вследствие побочного образования продуктов полимерного строения [5].

Аналогичная реакция "пересилилирования–перезиклизации" может быть использована для получения высших гомологов 1,3,6-триокса-2-силациклооктанов **5** [30].

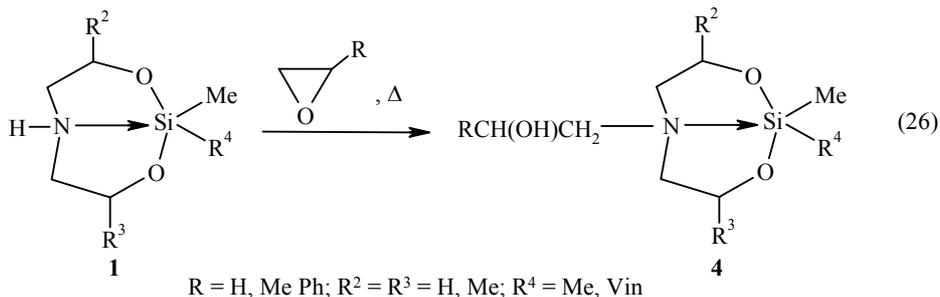


1.3.4. Реакции NH-силоканов по атому азота

В силоканах вида $R^4R^5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ **1** атом азота легко доступен и может вступать в реакции, характерные для вторичных аминов. Так, в присутствии акцептора галогеноводорода незамещенные при атоме азота силоканы взаимодействуют с алкилгалогенидами [8] и их производными [55].



NH-Содержащие силоканы при нагревании раскрывают цикл оксиранов, что приводит к образованию соответствующих N-(2-гидроксиалкил)-силоканов с выходами 40–80% [26].

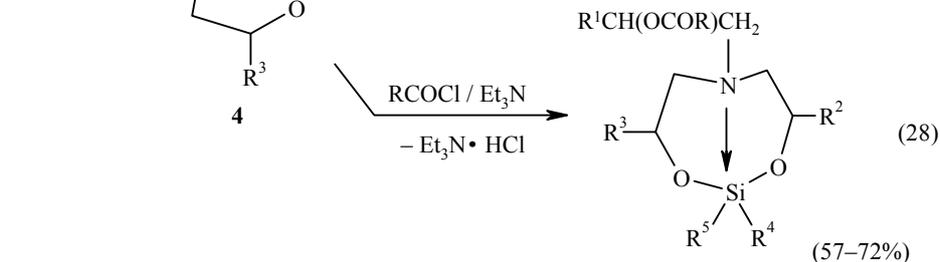
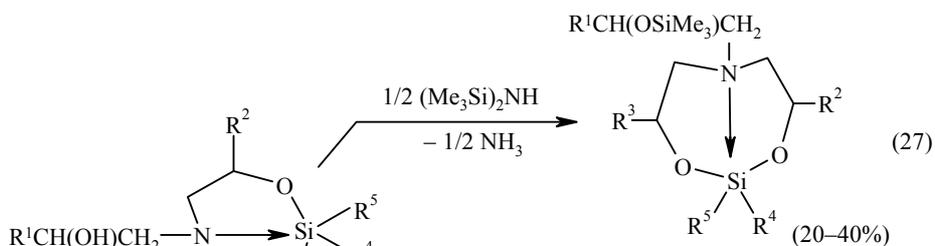


Кроме того, описаны реакции R⁴R⁵Si(OCH₂CH₂)₂NH **1** с диэтилфосфитом в присутствии триэтиламина [60], а также с триметилсиллил-N,N-диэтилкарбаматом [61].

1.3.5. Реакции силоканов, содержащих 2-гидроксиалкильный или 2-триметилсилоксиалкильный заместитель при атоме азота

Химические превращения силоканов типа **4**, содержащих 2-гидроксиалкильный или 2-(триметилсилокси)алкильный заместитель при атоме азота, изучены в работах [23, 38]. 2-Гидроксиалкильные производные при нагревании с HN(SiMe₃)₂ образуют соответствующие триметил-силиловые эфиры (27). В ряде случаев реакцию проводят в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Выход, как правило, не превышает 40%.

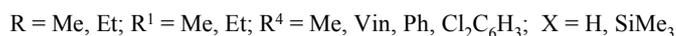
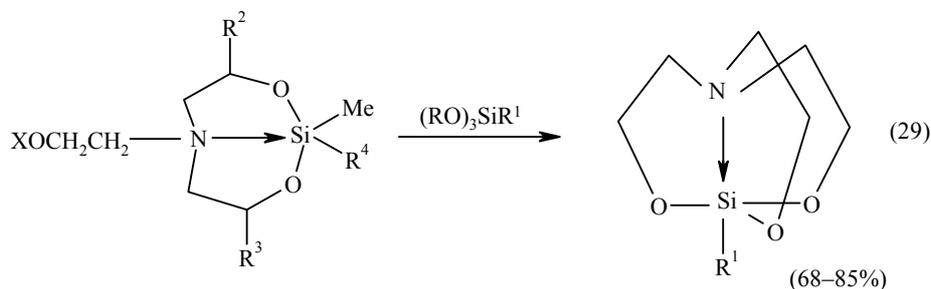
Довольно гладко протекает этерификация N-(2-гидроксиалкил)замещенных силоканов хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии Et₃N в качестве акцептора хлороводорода. Сложные эфиры силоканов выделены с хорошими выходами [18, 23].



R = Me, Et, CH₂Ph, Ph; R¹, R², R³ = H, Me; R⁴, R⁵ = Me, Et, CF₃CH₂CH₂, Vin, Ph

Взаимодействие N-(2-гидроксиэтил)производных силоканов, а также их
1802

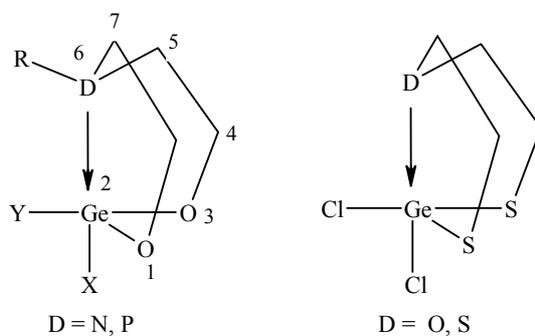
триметилсилиловых эфиров, с алкилтриалкоксисиланами в присутствии щелочных катализаторов приводит к образованию соответствующих силатранов [38].



Образование силатранов с высокими выходами наблюдается также при действии каталитических количеств щелочи на триметилсилиловые эфиры силоканов, содержащих фенильный заместитель у атома кремния. Процесс сопровождается элиминированием триметилсилилбензола [38].

2. ГЕРМОКАНЫ

Циклические производные германия оканового типа – гермоканы – являются гораздо менее изученным классом соединений, чем силоканы. К настоящему моменту известны 1,3-диокса-6-аза- и 1,3-диокса-6-фосфа-2-гермациклооктаны, 1,3-дитиа-6-окса- и 1,3,6-тритиа-2-гермациклооктаны.



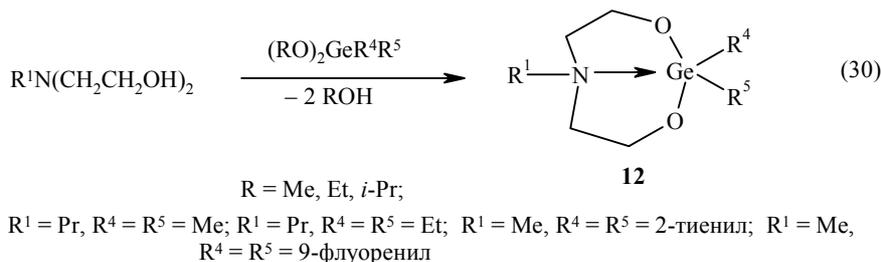
2.1. Методы получения гермоканов

Наиболее изученным синтетическим подходом к 1,3-диокса-6-аза-2-гермациклооктанам является взаимодействие диалканоламинов с различными германийсодержащими соединениями. Методы, основанные на использовании силиловых эфиров диалканоламинов, в отличие от химии силоканов, разработаны в значительно меньшей степени. Этот подход был впервые использован для синтеза гермоканов в группе Э. Лукевица еще в 1984 г., однако получил развитие лишь в последнее

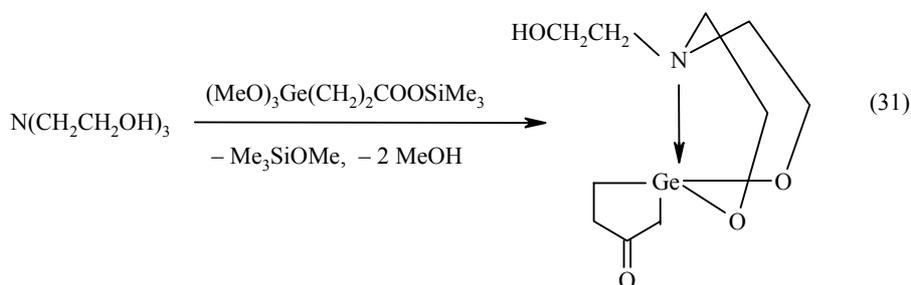
время, так как оказался весьма удобным для синтеза 2,2-дигалогенпроизводных – наиболее привлекательных представителей рассматриваемого класса соединений.

2.1.1. Взаимодействие диалканоламинов с алкоксигерманами

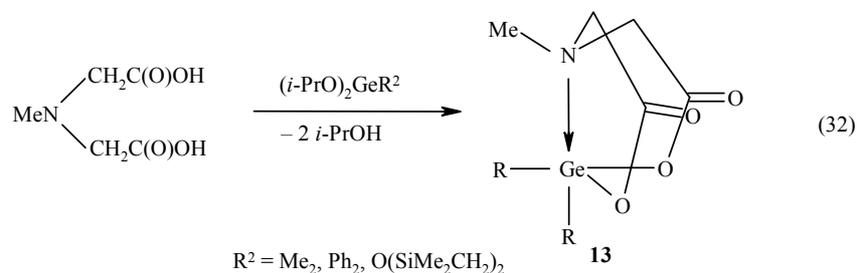
При использовании диорганилдиалкоксигерманов реакция переалкоксилирования гладко приводит к соответствующим гермоканам с выходом 55–75% [16, 56, 62].



Неожиданный результат был получен при проведении реакции триэтанолламина с триметилсилиловым эфиром 3-(триметоксигермил)пропионовой кислоты [63]. Взаимодействие этих веществ сопровождается отрывом триметилсилильной группы и замыканием гермалактонного цикла, что приводит к образованию спироциклического гермокана (31).

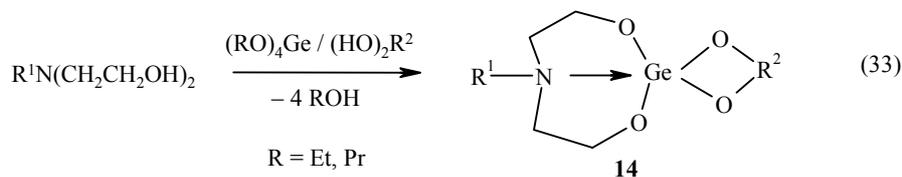


Использование в реакции с диорганилдиалкоксигерманами N-метил-иминодиуксусной кислоты приводит к образованию карбонилзамещенных гермоканов [64].



Большой набор спироциклических гермоканов был получен при

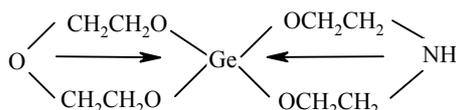
обработке тетраалкоксидов германия диэтанолaminaми в присутствии таких бидентатных лигандов как гликоли [65, 66].



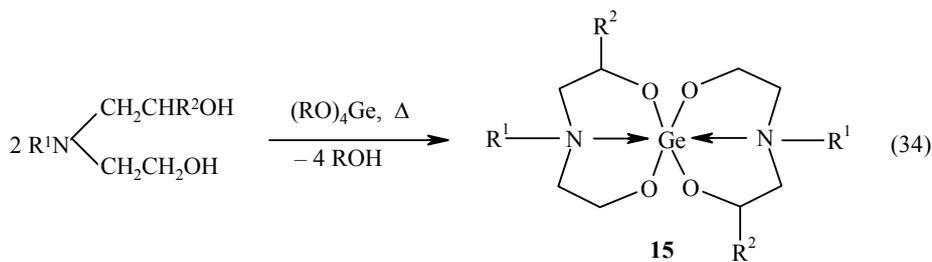
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2$; $\text{R}^1 = i\text{-Pr}, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2$; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2$;
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = (\text{CMe}_2)_2$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = 1,2\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = 3,5\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{-1,2-C}_6\text{H}_2$

Авторы отмечают селективность изученных реакций, т.е. образование лишь смешанных спироциклов. Это объясняется стабилизацией восьмичленного гермоканового фрагмента и всей молекулы в целом за счет образования дополнительного трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$, чему способствует высокая электроотрицательность циклического заместителя при атоме германия [65].

Использование в аналогичной реакции в качестве бидентатного лиганда диэтиленгликоля привело к образованию производного, в котором предполагают наличие гексакоординированного атома германия [65].



Попытка получить диалкоксигермокан введением в реакцию переоксилирования эквимольных количеств тетраалкоксигермана и диэтанолamina к успеху не привела [67]. Найдено, что взаимодействие тетраалкоксигерманов с диалканол- и триэтанолaminaми в соотношении 1:2 приводит к соответствующим бисгермоканам [65, 67, 68].



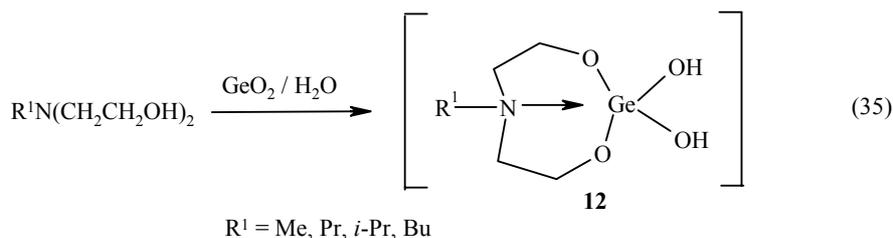
$\text{R} = \text{Me, Et, Pr}; \text{R}^1 = \text{H, Me, Ph, CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{R}^2 = \text{H, Ph}$

Полученное этим способом NH-производное является высокомолекулярным полимером, способным к деполимеризации в газовой фазе. N-Метил- и N-фенилбисгермоканы **15** синтезированы с выходами 44–100%. Отмечается чрезвычайная неустойчивость бисгермоканов **15** ($\text{R}^1 = \text{Me, Ph}$) по отношению к влаге воздуха [65, 68].

2.1.2. Взаимодействие диалканолaminaми с оксидами германия

Реакция триалканоламинов с диоксидом германия в присутствии воды успешно используется для получения 1-гидроксигерматранов [69]. Возможность применения аналогичного подхода в синтезе гермоканов изучена в работах [65, 66, 70–72].

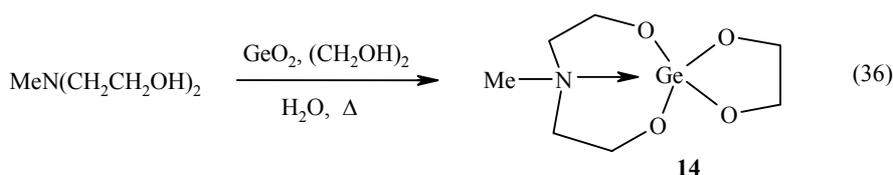
Обнаружено, что добавление воды к суспензии диоксида германия в диэтаноламинах приводит к экзотермичной реакции и растворению GeO_2 . По аналогии с результатами, полученными ранее для триалканоламинов, авторы ожидали образования соответствующих 2,2-дигидроксигермоканов [72].



Однако, на основании данных по реакционной способности синтезированных веществ, было сделано предположение о том, что взаимодействие GeO_2 с диэтаноламинами приводит к комплексным соединениям ортогерманиевой кислоты с соответствующими аминспиртами [72].

Позднее в работах [70, 71] для NH- и N-метил-2,2-дигидроксигермоканов, полученных аналогично, были приведены химические сдвиги протонов групп NCH_2 и OCH_2 в спектре ЯМР ^1H . Этими же исследователями отмечено существование равновесия между 2,2-дигидроксигермоканами и продуктами их самоконденсации с отщеплением воды [70] (см. ниже).

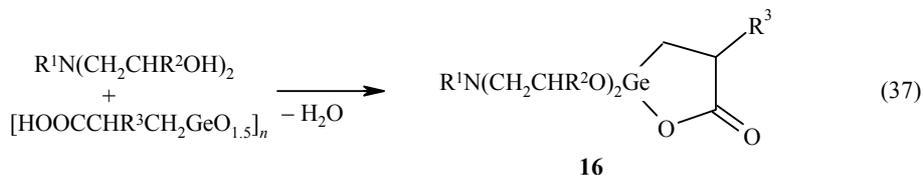
Использование модификации рассматриваемого метода, заключающейся во введении в реакционную смесь этиленгликоля, позволило получить уже упомянутый ранее 9-метил-1,4,6,12-тетраокса-9-аза-5-гермаспиро[4.7]додекан [66].



Есть сведения также о возможности получения этим методом соединений, содержащих этильный, *изо*-пропильный, бутильный и фенильный заместители при атоме азота [66]. При использовании в качестве лигандов незамещенного при азоте диэтаноламина и этиленгликоля целевое соединение не удается отделить от примеси $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$. Проведение реакции в присутствии пинакона приводит к выделению соответствующего спирогермокана с очень низким выходом (5%) [65].

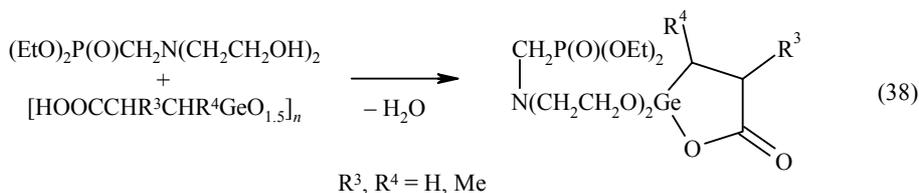
Метод, заключающийся в обработке гермесквиоксанов ди- и триалканоламинами, был успешно применен в работе [63]. Используя (2-карб-

оксиалкил)гермесеквиоксаны, авторы получили ряд новых спироциклических гермоканы с лактонным циклом.

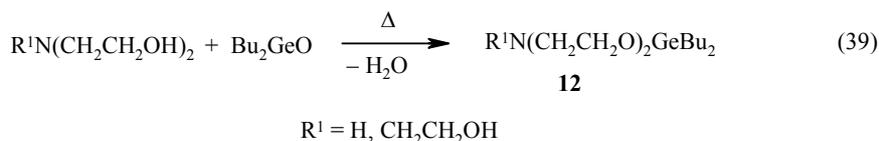


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CHMeOH}, \text{CH}_2\text{COOH}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$

Позже аналогично были получены первые гермоканы, содержащие фосфонильную группировку в заместителе при атоме азота [73].

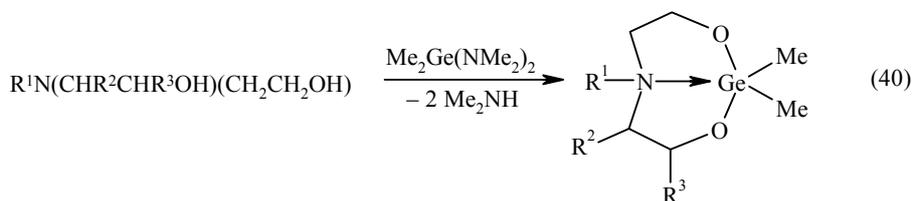


Впервые 2,2-диалкилгермоканы были получены в 1966 г. взаимодействием оксида дибутилгермания с ди- и триэтаноламинами [74], однако дальнейшего развития этот метод не получил.



2.1.3. Взаимодействие диалканоламинов с бис(диметиламино)германами

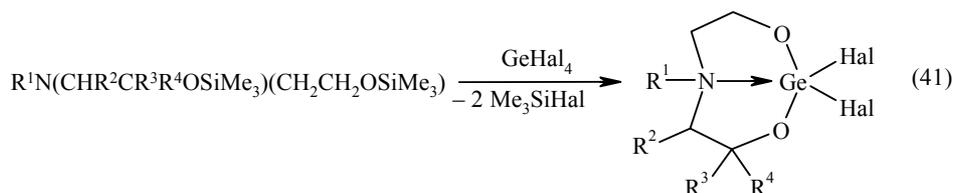
Реакцией $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{NMe}_2)_2$ с различными диалканоламинами с практически количественными выходами получены гермоканы с метильными группами при атоме германия [16, 75].



$\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ (эрипто-); $\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

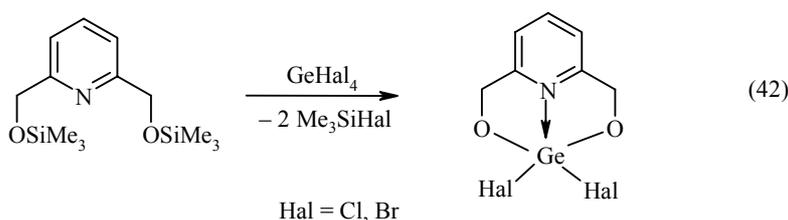
2.1.4. Взаимодействие триметилсилиловых эфиров диалканоламинов с галогенгерманами

Метод формирования гермоканового фрагмента, основанный на взаимодействии силиловых эфиров диалканоламинов с дигалогенгерманиями, впервые описан в работе Э. Лукевица с сотр. [76]. 6-Метил-2,2-дихлор- и 6-изопропил-2,2-дихлоргермокановы были выделены с практически количественным выходом. Позднее Г. С. Зайцевой с сотр. удалось развить этот подход: с его использованием получен большой набор 2,2-дихлор- и 2,2-дибромгермоканов, содержащих различные по природе заместители как при атоме азота, так и в окановом цикле [16, 75]. Реакции идут при нагревании и приводят к целевым соединениям с выходами 12–87%, причем выходы дибромгермоканов, как правило, ниже выходов соответствующих дихлорпроизводных.

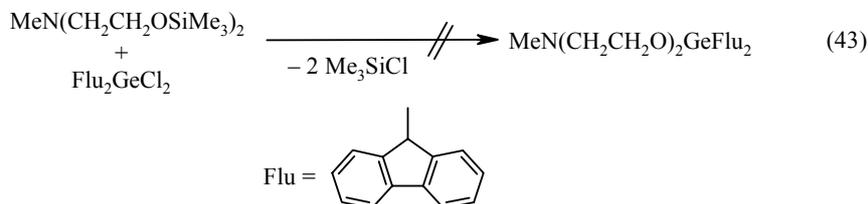


$R^1 = \text{Me, Pr, Ph}; R^2 = R^3 = \text{H, Me, Ph, (CH}_2\text{)}_4; R^4 = \text{H, Ph}; \text{Hal} = \text{Cl, Br}$

Аналогично были синтезированы аналоги гермоканов, содержащие в своей структуре фрагмент 2,6-бис(гидроксиэтил)пиридина – лиганда, стерически более жесткого по сравнению с диалканоламинами [77].

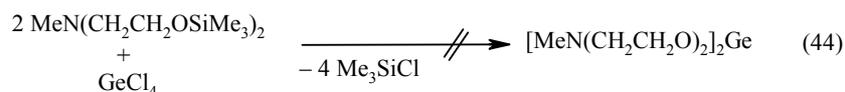


Данный метод генерирования оканового цикла дает положительные результаты только для синтеза соединений, содержащих акцепторные заместители у атома германия [16].



Также не удалось синтезировать этим методом спироциклический бисгермокан, ожидаемый в реакции GeCl_4 с 2 экв. бис(триметилсилилового)

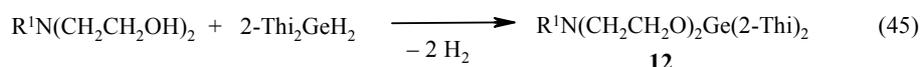
эфира [68].



2.1.5. Другие методы

Помимо уже рассмотренных реакций, возможность использования других методов для получения соединений гермокановой структуры была продемонстрирована на единичных примерах.

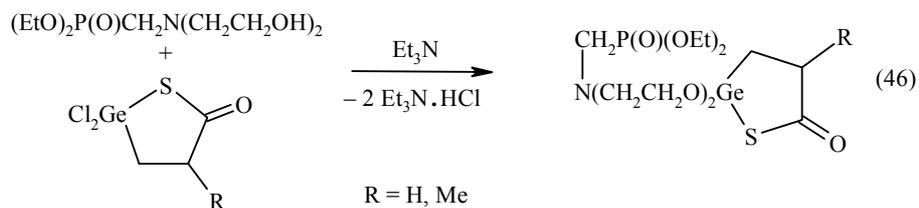
Так, Э. Лукевиц с сотр. нашли [62], что в качестве исходных германий-содержащих соединений для синтеза гермоканов с успехом могут быть использованы дигидрогерманы.



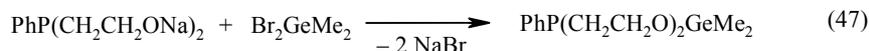
12

2-Thi = 2-тиенил-; R¹ = Me, *t*-Bu

Взаимодействие гетероциклического дихлоргермана с диэтил-N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминометилфосфонатом в присутствии триэтиламина привело к образованию спирогермоканов в соответствии с приведенным ниже уравнением [78].



Гермокан, содержащий атом фосфора в восьмичленном гетероцикле, получен реакцией динатриевого производного Р-фенилдиэтанолфосфина с диметилдибромгерманом [78]. Подчеркивается нестабильность этого соединения в твердом состоянии.



Взаимодействие тетраглорида германия с эквимолярным количеством бис(2-меркаптоэтил)сульфида или бис(2-меркаптоэтил)эфира приводит к образованию, соответственно, 1,3,6-тритиа- и 6-окса-1,3-дитиа-2-герма-циклооктанов. Реакцию проводят при кипячении до прекращения выделения хлороводорода [79].



17

X = S (78%), O (59%)

2.2. Исследование гермокано́в физико-химическими методами

2.2.1. Рентгеноструктурный анализ

Существование внутримолекулярного координационного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ в 6-аза-1,3-диокса-2-гермациклооктанах наиболее убедительно доказано исследованием этих соединений методом РСА. К настоящему времени структурные данные получены для довольно значительного числа гермокано́в [16, 62, 66, 68, 71, 75, 80–85] (см. табл. 2). Следует отметить существенно большее по сравнению с силоканами разнообразие как стерических, так и электронных свойств заместителей, находящихся в различных "точках" молекул изученных соединений. Последнее позволяет составить более полное представление о том, какое влияние оказывает характер заместителя при атомах азота и германия, а также в цикле на силу трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ и на геометрию молекулы в целом.

Анализ данных табл. 2 показывает, что во всех исследованных 6-аза-1,3-диокса-2-гермациклооктанах, содержащих по крайней мере один электроноакцепторный заместитель (кислород, галоген) при атоме германия, присутствует трансаннулярное связывание $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ (2.080–2.286 Å). Благодаря наличию трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ атом германия пентакоординирован, а его координационное окружение представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Во всех гермокано́х **12a–e**, **14a,b** и **16a–c**, как и в изученных кремниевых аналогах – силоканах, атом азота занимает аксиальное положение, противоположное одному из заместителей X_{ax} при германии. В экваториальной плоскости находятся два атома кислорода и второй заместитель X_{eq} при атоме германия. Необходимо отметить, что при $X_{\text{ax}} \neq X_{\text{eq}}$ аксиальную позицию всегда занимает более электроотрицательный заместитель [80, 84]. Атом германия смещен из экваториальной плоскости на 0.02–0.17 Å в сторону аксиального заместителя X_{ax} . Малые значения ΔGe (0.02–0.10 Å), характерные для спироциклических гермокано́в с лактонным циклом и для 2,2-дигалогенпроизводных, соответствуют лишь небольшому искажению тригональной бипирамиды и свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$.

Несмотря на наличие в соединениях **12c,d** возможности взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота с ароматической системой бензольного кольца, длина связи $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ в гермокано́х $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeX}_2$ (X = Cl, Br) практически не отличается от таковой в $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeBr}_2$ (**12b**). В то же время, как указывалось выше

Т а б л и ц а 2

Ключевые структурные характеристики гермоканов

	Соединение	l, Å			Угол, D–Ge–X _{ax} , град.	ΔGe	Лит.
		Ge←D	Ge–X _{ax}	Ge–X _{eq}			
14a	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge[–OCPh ₂ C(O)O–]	2.080(3)	1.870(2)	1.77(2)	178.0(1)	–	[80]
12a	HN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge(OH) ₂	2.123(4)	1.793(3)	1.762(4)	177.9(2)	0.17	[71]
16a	HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge[–CH ₂ CH ₂ C(O)O–]	2.143(6)	1.916(6)	1.958(8)	170.5(3)	0.03	[81, 84]
14b	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge[–OCH ₂ CH ₂ O–]	2.159(7)	1.808(6)	1.795(6)	178.7(3)	0.13	[66, 82]
16b	BuN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge[–CH ₂ CH ₂ C(O)O–]	2.16(1)	1.895(8)	1.93(1)	171.0(4)	0.02	[83]
12b	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ GeBr ₂	2.166(5)	2.415(1)	2.322(1)	170.3(1)	0.06	[75]
12c	PhN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ GeCl ₂	2.202(2)	2.218(1)	2.166(1)	171.8(1)	0.10	[86]
12d	PhN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ GeBr ₂	2.202(4)	2.385(1)	2.320(1)	170.9(1)	0.09	[16]
12e	<i>эритро</i> -MeN(CH ₂ CH ₂ O)(CHPhCHPhO)GeBr ₂	2.217(2)	2.379(1)	2.328(1)	169.1(1)	0.10	[16]
16c	(MeO) ₂ P(O)CH ₂ N(CH ₂ –CH ₂ O) ₂ Ge[–CH ₂ CHMe–C(O)O–]	2.286	1.889	–	171.4	0.05	[85]
12f	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge(2-тиенил) ₂	2.446(8)	1.954(9)	1.912(11)	162.1(4)	–	[62]
12g	MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge(9-флуоренил) ₂	2.739(1)	1.994(2)	1.982(1)	168.3(1)	0.35	[16]
12h	PhN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ GeMe ₂	3.182(1)	1.926(2)	1.925(2)	165.4(1)	0.55	[16]
17a	O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂	2.36(1) 2.39(1)	2.212(4) 2.204(4)	2.179(4) 2.131(6)	172.8(3) 169.3(3)	–	[87]
17b	S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂	3.005	2.208	2.149	182.2	–	[88]

(раздел 1.2.1.), аналогичная замена метильной группы на фенильную в ряду силоканов приводит к значительному увеличению расстояния $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$ (3.08(1) Å) по сравнению со значением в $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$ (2.68(1) Å) [10]. Причиной такого различного поведения кремниевых и германиевых производных оканового ряда могут являться: 1) меньший радиус кремния по сравнению с радиусом германия; 2) большая склонность группы GeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) к образованию трансаннулярной связи по сравнению с SiPh_2 ввиду большей электроноакцепторности и одновременно меньших стерических затруднений, создаваемых атомами галогена в сравнении с фенильными заместителями.

Переход от дибромгермокана **12b** к производным **12f** с двумя слабоакцепторными, но в то же время довольно объемными 2-тиенильными заместителями, и **12g** с двумя электронодонорными и объемными флуоренильными группами сопровождается значительным удлинением расстояния $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ ($\Delta = 0.280(9)$ и $0.573(5)$ Å соответственно). Эти соединения, по мнению авторов [16, 62], имеют лишь слабую связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$, особенно слабую в случае дифлуоренилпроизводного.

В гермокане **12h**, содержащем электроноакцепторную фенильную группу при атоме азота и две донорные метильные группы при атоме германия, взаимодействие $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ отсутствует. Расстояние $\text{Ge}\cdots\text{N}$ составляет 3.182(1) Å, а координационный полиэдр атома германия представляет собой слегка искаженный тетраэдр. Атом азота практически лежит в плоскости, образованной его заместителями [16].

В гермоканах **12a–e**, обладающих значительной степенью трансаннулярного связывания $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ и имеющих одинаковые заместители X_{ax} и X_{eq} при атоме германия, аксиальные связи $\text{Ge}-\text{X}_{\text{ax}}$ заметно длиннее экваториальных $\text{Ge}-\text{X}_{\text{eq}}$, что согласуется с представлениями теории гипервалентных взаимодействий. По мере ослабления взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в соединениях **12f–h** различие в расстояниях $\text{Ge}-\text{X}_{\text{ax}}$ и $\text{Ge}-\text{X}_{\text{eq}}$ практически нивелируется. В спироциклическом диоляте **14b** разница между $\text{Ge}-\text{X}_{\text{ax}}$ и $\text{Ge}-\text{X}_{\text{eq}}$ также невелика, что связано, однако, со значительным напряжением пятичленного цикла $-\text{Ge}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$. Конформационные тенденции, найденные в изученных к настоящему времени 6-аза-1,3-диокса-2-гермациклооктанах, сходны с рассмотренными выше для силоканов.

В результате образования дополнительной внутримолекулярной дативной связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ восьмичленный цикл разделен на два пятичленных гетероцикла $\text{Ge}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$, которые находятся в конформации *конверта*. В большинстве случаев атом углерода в α -положении к азоту выходит из плоскости остальных атомов цикла примерно на 0.5–0.6 Å, образуя *клапан конверта*. Исключение составляют гермокан **12e** с двумя фенильными группами в цикле и гермокан **12h** с метильными заместителями при германии, в котором трансаннулярное взаимодействие $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ отсутствует. В этих соединениях наибольшее отклонение от плоскости циклов $\text{Ge}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ имеет атом $\text{C}_{(\beta)}$ [16].

Восьмичленный гетероцикл 1,3,6,2-тритагермокана $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$ (**17b**) в твердой фазе существует в виде двух энантиомерных форм

конформации *ванна–кресло* [88]. Кислородсодержащий аналог, $O(CH_2CH_2S)_2GeCl_2$ (**17a**), кристаллизуется в конформации *кресло–кресло*. Кристаллы содержат две независимые молекулы, которые, однако, не являются энантиомерами вследствие наличия плоскости симметрии, проходящей через атомы O, Ge, Cl, Cl [87]. Значения межатомных расстояний Ge–S (3.005 Å) и Ge–O (2.36(1), 2.39(1) Å), а также тригонально-бипирамидальное окружение атома германия позволяют относить эти соединения к производным с довольно сильной внутримолекулярной координацией Ge–S и Ge–O. Следует отметить, что длины связей Ge–Cl в гермоканах **17a,b** практически одинаковы, при этом в обоих случаях связь Ge–Cl_{ax} заметно удлинена по сравнению с Ge–Cl_{eq}.

Длина связей Ge–N в спироциклическом бисокане **15a** (2.307(2) Å) близка к верхней границе диапазона значений, найденных для рассмотренных выше гермоканов **12a–e**, **14a,b** и **16a–c** (2.080–2.286 Å), что позволяет утверждать об образовании двух достаточно сильных трансаннулярных взаимодействий Ge–N в этом соединении. Координационное окружение атома германия имеет геометрию искаженного октаэдра, причем атомы азота двух лигандов находятся в *цис*-ориентации друг к другу (угол N–Ge–N равен 105.06(9)°). Длины связей Ge–O в молекуле **15a** (1.821(1)–1.834(1) Å) заметно превышают аналогичные значения в $Ge(O-i-Pr)_4$ (1.745(1) Å) с тетракоординированным атомом германия, а также в гермокане $MeN(CH_2CH_2O)_2Ge(-OCH_2CH_2O-)$ (**16b**) (1.776(6)–1.808(6) Å), где атом германия пентакоординирован. Такое удлинение объясняется дополнительным донированием электронной плотности сразу с двух атомов азота на германиевый центр. Следует отметить, что в соединении **15a** связи Ge–O, находящиеся в *транс*-положении к атому азота, практически не отличаются от двух других связей Ge–O ($\Delta = 0.013(1)$ Å).

В отличие от гермоканов **12b,d**, для которых замена метильной группы при атоме азота на фенил не оказывает заметного влияния на силу трансаннулярного связывания Ge–N, аналогичная замена в случае бисгермоканов **15a,b** приводит к потере атомом германия дополнительной координации. Ближайшее окружение атома германия в соединении **15b** представляет собой искаженный тетраэдр, образованный четырьмя ковалентно связанными атомами кислорода. Все связи Ge–O (1.744(2)–1.761(2) Å) короче, чем в производном **15a**, и близки к величинам в $Ge(O-i-Pr)_4$ (1.745(1) Å), что еще раз подтверждает отсутствие значительного донирования электронной плотности с группы PhN на германий.

Восьмичленные гетероциклы Ge–O–C–C–N–C–C–O в молекуле **15a** принимают конформацию *кресло–ванна*, а в **15b** – конформацию *корона*, характерную в случае слабого (**12f**) или отсутствующего (**12h**) трансаннулярного взаимодействия Ge–N.

Ключевые структурные характеристики бис-гермоканов

Соединение	l, Å		Угол, град.		Лит.	
	Ge←D	Ge-X*	D-Ge-X	X-Ge-X*		
15a	[MeN(CH ₂ CH ₂ O) (CH ₂ CHPhO)] ₂ Ge	2.307(2)	1.821(1); 1.834(1)	<i>транс</i> -170.44(6) <i>цис</i> - 80.26(6); 81.79(6); 84.40(6)	<i>транс</i> -154.67(9) <i>цис</i> - 92.25(9); 93.99(6); 103.56(6)	[68]
15b**	[PhN(CH ₂ CH ₂ O)] ₂ Ge	3.016(2); 2.795(2)	1.744(2)–1.761(2)	(<i>транс</i> -) 172.23(7); 165.37(7)	100.28(8)–124.19(8)	[68]
		3.055(2); 2.779(2)	1.749(2)–1.761(2)	171.71(6); 162.59(7)	99.90(8)–122.40(8)	
19a	[S(CH ₂ CH ₂ S)] ₂ Ge	3.237(3); 3.453(3)	2.210(3)–2.236(3)	–	97.0(1)–118.5(1)	[89]
19b**	[O(CH ₂ CH ₂ S)] ₂ Ge	2.914(3); 3.040(3)	2.217(1)–2.218(1)	–	96.32(5)–115.53(5)	[89]
		2.946(3); 2.955(3)	2.216(1)–2.222(3)		96.11(5)–116.32(5)	

* Для **15b** и **19a,b** указан диапазон значений.

** Две независимые молекулы.

Серусодержащие бисгермоканы **19a** и **19b** имеют сходную структуру с близкими значениями длин связей и углов. В обоих соединениях координационный полиэдр атома германия представляет собой искаженный тетраэдр. Довольно заметное отклонение геометрии от тетраэдрической авторы [89] объясняют наличием взаимодействия между атомом германия и атомами потенциальных доноров электронной плотности (S, O). В то же время расстояния Ge←O (2.914(3)–3.040(3) Å) и Ge←S (3.237(3), 3.453(3) Å) в этих бисоканах существенно превышают соответствующие значения, найденные в дихлоргермоканах **17a** (2.36(1), 2.39(1) Å) и **17b** (3.005 Å). Последнее позволяет утверждать, что в молекулах соединений **19a** и **19b**, если и есть, то лишь очень слабые вторичные взаимодействия Ge←O и Ge←S, и эти соединения следует рассматривать скорее как производные тетракоординированного германия.

В целом анализ полученных к настоящему времени данных РСА свидетельствует о большой чувствительности силы взаимодействия Ge←N в гермоканах D(CH₂CH₂Z)₂Ge(X)Y (Z = O, S; D = RN, O, S), в первую очередь, к природе заместителей при атоме германия, и лишь затем – к природе заместителей при атоме азота в случае, когда D = RN, а также в случае бисгермокано. Варьирование заместителей в этих положениях молекулы позволяет получать гермоканы с сильным или слабым трансаннулярным взаимодействием Ge–N, а также без такового.

2.2.2. Спектроскопия ЯМР

Структура азотсодержащих гермокано в растворе изучена методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ⁷³Ge. В отличие от силоканов, исследования их германиевых аналогов не имели столь систематического характера, и лишь сведения, полученные в последнее время [16, 68, 75], позволяют сделать некоторые выводы о влиянии свойств заместителей на структуру молекул и на силу трансаннулярного взаимодействия Ge←N в жидкой фазе.

Гермоканы, не содержащие заместителей при атомах углерода оканового скелета, можно разделить на две группы в соответствии с внешним видом резонансных сигналов в спектре ЯМР ¹H [16, 75]. К первой группе относятся такие соединения как N-фенилзамещенные гермоканы PhN(CH₂CH₂O)₂GeX₂ **12c** (X = Cl); **12d** (X = Br), 2,2-диметилгермоканы R¹N(CH₂CH₂O)₂GeMe₂ **12h** (R¹ = Ph); **12i** (R¹ = Me), а также гермоканы, содержащие объемные заместители при атоме Ge, например, MeN(CH₂CH₂O)₂GeFlu₂ (**12g**) и MeN(CH₂CH₂O)₂Ge(2-тиенил)₂ (**12f**). Для них характерно наличие в спектре двух триплетов групп NCH₂CH₂O, образующих вырожденную систему AA'XX'. Такой вид сигналов свидетельствует о нежесткости оканового скелета указанных соединений в растворе. Во вторую группу входят галогензамещенные гермоканы MeN(CH₂CH₂O)₂GeX₂ (**12j**, X = Cl; **12b**, X = Br) и MeN(CH₂CH₂O)₂Ge(X)OR (X = Cl, Br; R = Me, Menth, CH₂CH₂NMe₂), протоны групп NCH₂CH₂O которых образуют систему ABXY и проявляются в спектрах ЯМР ¹H в виде набора трех мультиплетов (двух для NCH₂ и одного для OCH₂). Это позволяет сделать вывод о

заторможенности процессов внутримолекулярной динамики (конформационные переходы 8-членного оканового цикла, псевдovращение по Бэрри) при комнатной температуре и существовании этих соединений в растворе в виде одной "замороженной" конформации. Производные $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Menth}$) с двумя алкоксильными заместителями при атоме германия занимают промежуточное положение между двумя указанными группами. Их спектры содержат один триплет протонов групп OCH_2 и один или два мультиплета протонов групп NCH_2 , что соответствует образованию протонами оканового скелета системы $\text{AA}'\text{XY}$. Аналогичный вид имеют также спектры спироциклических гермокано **14**, содержащих при атоме германия остаток 1,2-диола [65, 66].

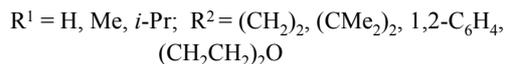
Таким образом, на основании внешнего вида спектров ЯМР ^1H незамещенных гермокано можно судить о наличии или отсутствии конформационных переходов в растворе, однако, эти данные не позволяют сделать однозначное заключение о силе трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ [16]. Введение заместителей к атомам углерода приводит к неэквивалентности всех протонов оканового остова в гермоканах $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CHR}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{O})\text{GeX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Me}$; $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{Ph}$) и, как следствие, к усложнению спектров ЯМР ^1H .

Центры сигналов протонов групп NCH_2 , NCHPh и NMe в спектрах дигалогенпроизводных $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CHR}^2\text{CHPhO})\text{GeBr}_2$ ($\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}$) сдвинуты в более слабое поле по сравнению как с исходными аминспиртами, так и с соответствующими диметилзамещенными $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeMe}_2$ и $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CHR}^2\text{CHPhO})\text{GeMe}_2$ ($\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}$). Это означает, что в растворе 2,2-дигалогенгермоканы обладают более сильной координацией $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$, чем соответствующие им 2,2-диметилпроизводные [16]. Такой подход для оценки силы внутримолекулярного взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в растворе имеет, однако, некоторые ограничения. Как уже отмечалось в разделе 1.2.2, если заместители при атоме германия содержат ароматические фрагменты, то влияние кольцевых токов последних приводит к значительному смещению δ ^1H близлежащих в пространстве протонов в сильное поле (как, например, для соединения $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeFlu}_2$ с флуоренильными заместителями).

Попытка использовать ЯЭО для установления структурных особенностей гермокано в растворе предпринята в работах [16, 75] для ряда 2,2-диметилпроизводных. Для гермокана $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeMe}_2$ (**12i**) обнаружено наличие сильного ЯЭО между протонами группы N-Me и протонами групп Ge-Me . Отсюда следует существование трансаннулярной связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в этом соединении в растворе. Аналогичный эксперимент для соединения $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CHPhO})\text{GeMe}_2$ (**12k**) показал наличие слабого взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$. Отсутствие ЯЭО между протонами фенильного кольца группы N-Ph и протонами Ge-Me позволяет предположить, что соединение $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeMe}_2$ (**12h**) существует в растворе преимущественно в конформации *корона*, аналогичной найденной для твердой фазы.

Ряд гермокано типа **14** исследован методом спектроскопии ЯМР ^{73}Ge [90]*. Увеличение экранирования атома германия в изученных производных по сравнению с модельным соединением – тетраэтоксигерманом –

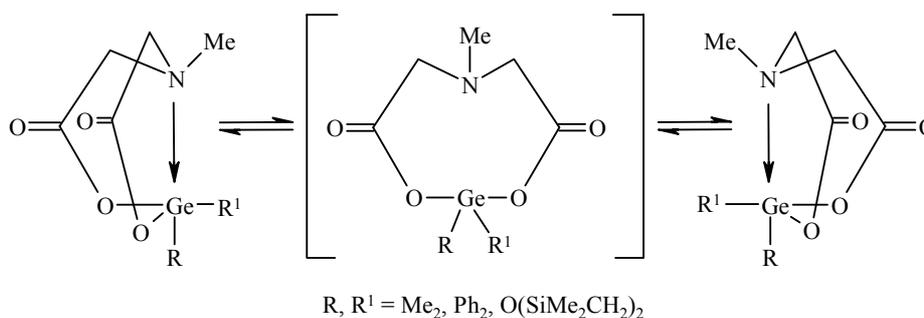
подтверждает наличие внутримолекулярной связи Ge←N, найденной методом РСА в твердой фазе, и в растворах этих гермоканов.



Дополнительным указанием на существование донорно-акцепторного взаимодействия Ge←N в растворах является зависимость ширины резонансного сигнала от температуры: с понижением температуры ширина линий увеличивается.

Замещение атома водорода при атоме азота на метильную или изопропильную группы не оказывает заметного влияния на химический сдвиг ^{73}Ge . Для производного диэтиленгликоля отмечен более существенный по сравнению с другими гермоканами сдвиг резонанса в сильное поле относительно $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, что позволяет допустить гекса-координацию атома германия в этом соединении.

При изучении методом спектроскопии ЯМР ^1H гермоканов, содержащих карбонильные группы в цикле, предложена схема взаимного обмена заместителей при атоме германия между аксиальным и экваториальными положениями в тригональной бипирамиде. Предполагаемый процесс включает разрыв связи Ge←N и инверсию атома азота [64].



* О спектрах ЯМР ^{73}Ge гермоканов см. также: Э. Купче, Э. Лукевиц, *Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.*, 498 (1989) (дополнение ред.).

Энергия активации этого процесса составляет 19.1–21.3 ккал/моль, что значительно превышает барьер инверсии обычных 7–9-членных азот-

содержащих органических циклов (6–7 ккал/моль) и указывает на наличие в молекуле дополнительного трансаннулярного взаимодействия Ge←N.

Подробное исследование температурной зависимости спектров ЯМР ^1H тиагермоканов $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$ **17a** (X = O), **17b** (X = S) представлено в работе [79]. Резонансные сигналы протонов $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ образуют систему AA'BB', которая остается неизменной в широком интервале температур (–30 – +60 °C для **17a** и –20 – +120 °C для **17b**). При температурах ниже –30 °C для соединения **17a** и ниже –20 °C для **17b** наблюдаются постепенное уширение и коалесценция мультиплетов в два широких сигнала. При –60 °C сигналы протонов гермокана **17a** начинают снова расщепляться на отдельные линии ожидаемой в данном случае спиновой системы ABCD.

Наличие в спектрах системы AA'BB' свидетельствует об одновременном существовании молекул $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$ в растворе при комнатной температуре в виде трех конформаций – ахиральных *ванна–ванна* и *кресло–кресло* и хиральной *кресло–ванна*, каждая из которых характеризуется наличием трансаннулярного взаимодействия Ge←X. Динамическое равновесие между конформерами осуществляется путем быстрых в шкале времени ЯМР двухбарьерных переходов. Оба симметричных энергетических барьера между тремя равновесными конформациями близки для соединений **17a** и **17b** и оцениваются в ~10 ккал/моль.

В спектрах ЯМР ^1H спироциклических бисгермоканов $[\text{R}^1\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$ **15b** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$), **15c** ($\text{R}^1 = \text{Me}$) и $[\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Ge}$ **19a** (X = S), **19b** (X = O) сигналы метиленовых протонов оканового скелета проявляются в виде двух *триплетов* системы AA'XX'. Резонансные сигналы протонов групп MeN и NCH₂ соединения **15c**, а также фенилзамещенного $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CHPhO})]_2\text{Ge}$ (**15a**) сдвинуты в более слабое поле относительно значений для соответствующих диалканоломинов, тогда как в случае бисгермокана **15b** такого смещения сигналов протонов групп NCH₂ не наблюдается. Это объясняется, по-видимому, наличием в растворе трансаннулярного связывания Ge←N в молекулах **15a,c** и значительно более слабым (либо отсутствующим) взаимодействием между атомами азота и германия в производном **15b**. Таким образом, тенденции, найденные для соединений **15a** и **15b** методом РСА в твердой фазе, сохраняются и в растворе.

Совокупность данных, полученных при исследовании гермоканов методами РСА в твердой фазе и спектроскопии ЯМР в растворе, позволяет сформулировать следующие закономерности зависимости изменения силы трансаннулярного взаимодействия Ge←N от природы заместителей в различных положениях оканового цикла. Определяющую роль играет характер заместителей при атоме германия. Группы с сильно выраженными электроноакцепторными свойствами (галогены, кислородсодержащие заместители) обуславливают наличие сильного взаимодействия Ge←N, при этом природа заместителей у атома азота и атомов углерода в этом случае не оказывает заметного влияния на силу связи. Введение к атому германия донорных заместителей (например, метильных или флуоренильных групп) в целом уменьшает степень связывания Ge–N. Уменьшение связывания сопровождается значительным усилением влия-

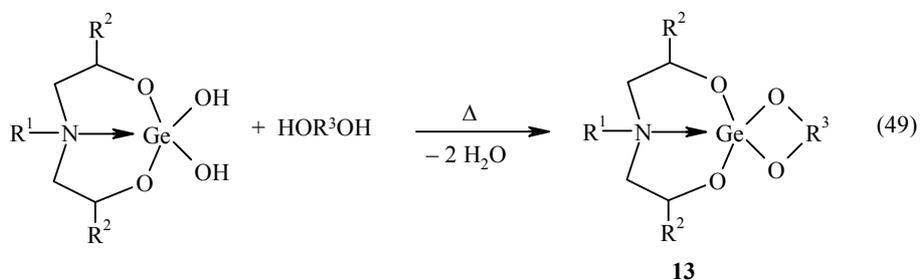
ния природы N- и C-заместителей на расстояние Ge←N, при этом акцепторные заместители при атоме азота и объемные заместители при атомах углерода (например, фенильные группы) вызывают ослабление трансаннулярного взаимодействия.

2.2.3. Масс-спектрометрия

Исследование строения гермоканов в газовой фазе методом масс-спектрометрии предпринято в работах [56, 76]. Анализ фрагментации под действием электронного удара позволил авторам сделать заключение об отсутствии трансаннулярного взаимодействия Ge←N в гермоканах $R^1N(CH_2CH_2O)_2GeR_2$ ($R = Cl, Me, Et, R^1 = Me, i-Pr, Pr$) в газовой фазе. В некоторых работах, посвященных спироциклическим азотсодержащим гермоканам, а также кислород- и серусодержащим гермоканам, также было проведено масс-спектрометрическое исследование этих соединений [63, 65, 68, 79, 91].

2.3. Реакционная способность гермоканов

Химические свойства гермоканов изучены мало, в основном на примере взаимодействия 2,2-дигидроксигермоканов с различными бидентатными лигандами. В результате этих реакций получены спироциклические гермоканы [70, 80, 91].



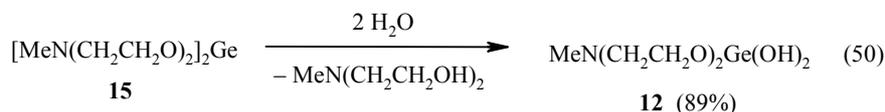
$R^1 = \text{H, Me, } n\text{-Bu}; R^2 = \text{H, Me}; R^3 = (\text{CH}_2)_2, 1,2\text{-}c\text{-C}_6\text{H}_{10}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), \text{CHMeC}(\text{O}), \text{CPhC}(\text{O}), \text{CMe}_2\text{C}(\text{O}), \text{CPh}_2\text{C}(\text{O}), (\text{O})\text{CC}(\text{O}), 2,6\text{-}((\text{O})\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}, (\text{CHR}^2\text{CH}_2)_2\text{NH}$

Отмечено, что лиганды с кислотными свойствами ускоряют взаимодействие [80].

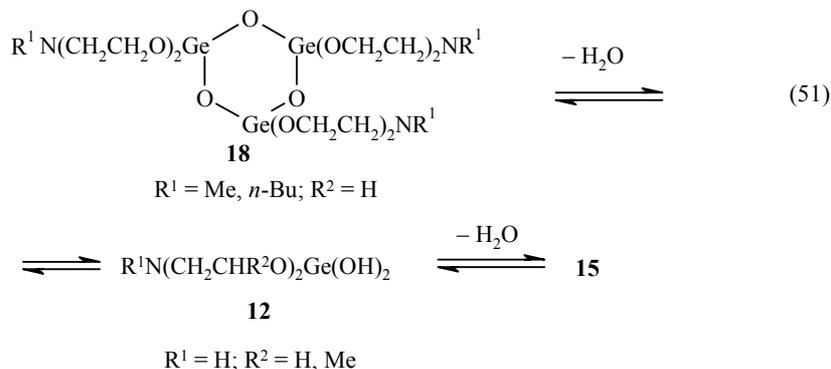
Полученные соединения представляют собой твердые вещества, мало растворимые в большинстве органических растворителей, но растворимые в таких полярных растворителях, как метанол и вода. Для спирогермоканов, полученных взаимодействием дигидроксигермоканов с α -гидрокси-

кислотами, установлено, что в водном растворе в течение 2 сут происходит гидролиз связей Ge–O с образованием исходных дигидроксигермоканов (данные спектроскопии ЯМР) [91].

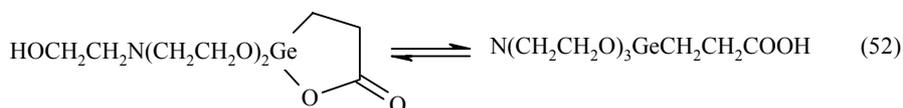
Контролируемый гидролиз спироциклического бисгермокана **15** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$) изучен в работе [68]. Реакция проходит в мягких условиях и приводит к 2,2-дигидроксипроизводному **12** с высоким выходом.



При повышенной температуре или при длительном хранении дигидроксигермоканы склонны к отщеплению воды, при этом строение продуктов самоконденсации зависит от заместителя при атоме азота [70]. Добавление воды к соединениям **15** и **18** вновь приводит к исходным 2,2-дигидроксипроизводным.

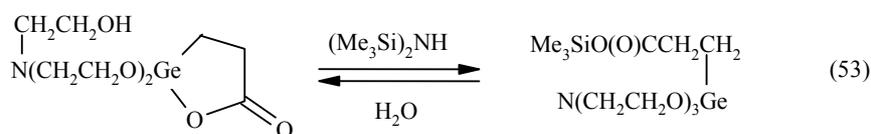


Довольно подробно изучено таутомерное превращение гермокан – герматран [63, 81]. Методом спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что спироциклический гермокан, содержащий лактонный фрагмент, в растворе ДМСО- d_6 обратимо переходит в 1-(2-карбоксиитил)герматран, причем в результате этого превращения трансаннулярное взаимодействие Ge←N сохраняется.



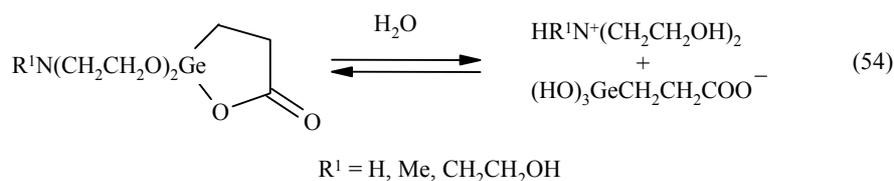
При комнатной температуре в растворе ДМСО- d_6 существуют обе формы – гермокан и герматран. При повышении температуры наблюдается увеличение скорости обмена между двумя таутомерами. Равновесие можно сдвинуть в сторону герматрана, химически связав протон

карбоксильной группы [63]. Отмечено, что в присутствии следов воды реакция обратима.

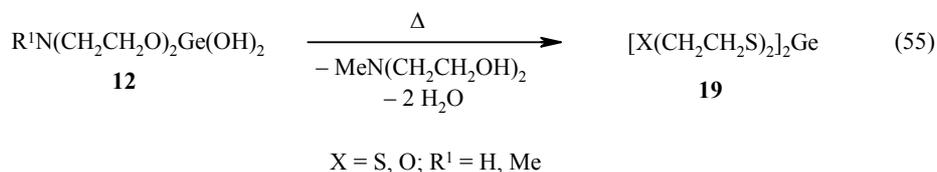


Возможность гермокан – герматрановой перегруппировки рассматривалась и для другого спирогермокана $\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-)$, содержащего при атоме азота группу CH_2COOH [63]. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C этого соединения в DMSO-d_6 не наблюдается отдельных сигналов, соответствующих гермокановой и герматрановой таутомерным формам. Авторы связывают этот факт с высокой скоростью обмена между этими структурами уже при комнатной температуре.

Спирогермоканы с лактонным циклом гидролизуются по связям $\text{Ge}-\text{O}$ как лактонного, так и гермоканового фрагмента [63]. Обратимость этого процесса показана на примере трех соединений с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и ИК спектроскопии.



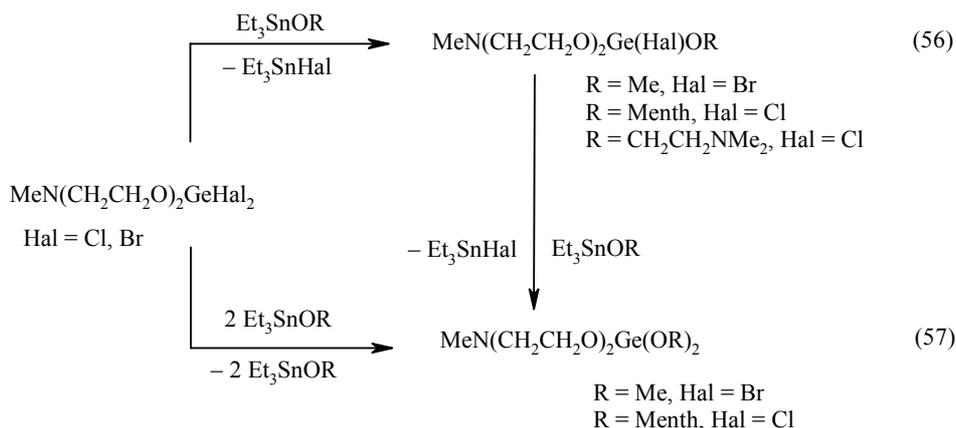
На примере дигидроксигермоканов были изучены реакции лигандного обмена. При обработке 2,2-дигидроксипроизводных 2 экв. $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ или $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ получены тиоаналоги бисгермоканов **19** [89].



Авторы предполагают, что интермедиатами реакции являются смешанные комплексы $\text{R}^1\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$, выделить в индивидуальном виде которые, однако, не удается.

Исследование реакционной способности 2,2-дигалогенгермоканов,

наиболее перспективных с точки зрения синтеза новых функциональнозамещенных производных гермоканового ряда, начато недавно [16]. Установлено, что взаимодействие с эквимолярным количеством триэтилалкоксистаннана приводит к селективному замещению одного из атомов галогена на алкоксигруппу (56). Последующая обработка полученных алкоксигалогенгермоканов вторым эквивалентом Et_3SnOR или взаимодействие исходных дигалогенпроизводных с 2 экв. Et_3SnOR также гладко дает соответствующие диалкоксигермоканы (57).



2,2-Дигалоген-6-метилгермоканы исследованы также в реакциях с литиевыми реагентами. При взаимодействии дибромгермокана с 2 экв. $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ единственным продуктом реакции, содержащим фенилэтинильную группу, оказался $(\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Ge}$ [16, 92]. Обработка дихлоргермокана флуорениллитием приводит к соответствующему дифлуоренилпроизводному, однако с незначительным выходом [16]. Таким образом, реакция дигалогенпроизводных с литийорганическими реагентами не может служить методом синтеза новых соединений гермоканового ряда. Последнее является существенным отличием гермоканов от их трициклических аналогов – герматранов, успешное использование литиевых реагентов в химии которых описано ранее [69].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M. M. Moya-Cabrera, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 859 (2005).
2. A. V. Finestone, US Pat. 2953545 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 4045 (1961).
3. A. V. Finestone, US Pat. 3133108 (1964); *РЖХим*, 20С170П (1965).
4. М. Г. Воронков, Ю. П. Ромадан, *ХГС*, 879 (1966). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **2**, 671 (1966)].
5. В. М. Дьяков, А. Ф. Макаров, А. Н. Кирьянова, С. И. Андросенко, *ЖОХ*, **62**, 352
6. М. Г. Воронков, В. И. Рахлин, Л. П. Петухов, Р. Г. Мирсков, А. Л. Кузнецов, О. Г. Ярош, Б. З. Штеренберг, В. А. Пестунович, в кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. Тез. III Всесоюз. симпоз.*, Иркутск, 1985, с. 141.
7. I. Urtane, G. Zelchans, E. Lukevics, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **520**, 179 (1985).
8. P. Hegyes, S. Foldeak, P. Hencsei, G. Zsombok, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, **251**, 1822

- 289 (1983).
9. Э. Лукевиц, О. А. Пудова, Ю. Попелис, Н. П. Ерчак, *ЖОХ*, **51**, 369 (1981).
 10. A. Kemme, J. Bleidelis, I. Urtane, G. Zelchan, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **202**, 115 (1980).
 11. E. Liepins, J. Popelis, I. Birgele, I. Urtane, G. Zelvans, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **201**, 113 (1980).
 12. И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, Э. Э. Лиепиньш, И. С. Янковска, Э. Лукевиц, в кн. *Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Межвуз. сб. науч. тр. Ленинград. технол. ин-та*, Ленинград, 1979, с. 24.
 13. И. Мажейка, А. П. Гаухман, И. Уртане, Г. Зелчан, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **49**, 1327 (1979).
 14. В. Н. Бочкарев, А. А. Бернадский, А. Н. Поливанов, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, А. Г. Попов, В. В. Антипова, Е. А. Чернышев, *ЖОХ*, **48**, 2700 (1978).
 15. И. Мажейка, Л. Либерт, Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, *ХГС*, 561 (1968). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **4**, 415 (1968)].
 16. А. А. Селина, Дис. канд. хим. наук, Москва, 2005.
 17. J. Y. Corey, N. P. Rath, C. S. John, E. R. Corey, *J. Organomet. Chem.*, **399**, 221 (1990).
 18. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, Н. Ф. Лазарева, в кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. Тез. III Всесоюз. симпоз.*, Иркутск, 1985, с. 139.
 19. И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, И. Б. Мажейка, А. П. Гаухман, Э. Лукевиц, в кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. Тез. III Всесоюз. симпоз.*, Иркутск, 1985, с. 58.
 20. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, Э. Лукевиц, *Журн. структур. химии*, **25**, 165 (1983).
 21. D. Schomburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **493**, 53 (1982).
 22. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, Э. Лукевиц, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 486 (1982).
 23. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, Н. Ф. Лазарева, А. Г. Горшков, *Металлоорг. химия*, **4**, 521 (1991).
 24. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, В. Ю. Витковский, А. Г. Горшков, *Металлоорг. химия*, **3**, 181 (1990).
 25. В. М. Дьяков, А. Ф. Макаров, А. Н. Кирьянова, А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, *ЖОХ*, **58**, 548 (1988).
 26. М. Г. Воронков, В. П. Барышок, Н. Ф. Лазарева, Г. А. Кузнецова, А. Л. Кузнецов, Р. Г. Мирсков, В. И. Рахлин, *Металлоорг. химия*, **2**, 749 (1989).
 27. И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, Э. Э. Лиепиньш, Э. Л. Купче, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **57**, 1110 (1987).
 28. А. И. Гусев, Е. Б. Чукланова, В. М. Дьяков, А. С. Жданов, Н. В. Алексеев, Л. Н. Киреева, А. Н. Кирьянова, *ДАН*, **291**, 608 (1986).
 29. Э. И. Бродская, Д.-С. Д. Торяшинова, Г. А. Кузнецова, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2224 (1985).
 30. В. М. Дьяков, Л. Н. Киреева, А. Н. Кирьянова, А. И. Гусев, Е. Б. Чукланова, в кн. *VI Всесоюзная конференция по химии и применению кремнийорганических соединений. Тез. Всесоюз. конф.*, Рига, 1986, с. 291.
 31. Э. Лукевиц, Л. Либерт, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **38**, 1838 (1968).
 32. J. P. Pometan, C. Dumas, J. V. Fourtillan, P. Courtois, V. Maillard, *Eur. J. Med. Chem.*, **16**, 425 (1981).
 33. В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, в кн. *VI Всесоюзная конференция по химии и применению кремнийорганических соединений. Тез. Всесоюз. конф.*, Рига, 1986, с. 229.
 34. N. V. Timosheva, T. K. Prakasha, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **35**, 3614 (1996).
 35. T. K. Prakasha, S. Srinivasan, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10003 (1995).
 36. R. O. Day, T. K. Prakasha, R. R. Holmes, H. Eckert, *Organometallics*, **13**, 1285 (1994).
 37. S. D. Pastor, J. D. Spivack, L. P. Steinhuebel, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 1285 (1984).
 38. В. М. Дьяков, А. Ф. Макаров, *ЖОХ*, **62**, 359 (1992).
 39. W. Ziche, B. Ziemer, P. John, J. Weis, N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, **521**, 29 (1996).

40. K. Jurkschat, C. Mugge, J. Schmidt, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **287**, C1 (1985).
41. J. J. Daly, F. Sanz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2051 (1974).
42. О. А. Дьяченко, Л. О. Атовмян, С. М. Алдошин, Т. Л. Краснова, В. В. Степанов, Е. А. Чернышев, А. Г. Попов, В. В. Антипова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2648 (1974).
43. О. А. Дьяченко, Л. О. Атовмян, С. М. Алдошин, Н. Г. Комаленкова, А. Г. Попов, В. В. Антипова, Е. А. Чернышев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1081 (1974).
44. И. С. Биргеле, А. А. Кемме, Э. Л. Купче, Э. Э. Лиепиньш, И. Б. Мажейка, В. Д. Шатц, *Кремнийорганические производные аминспиртов. Физико-химические исследования*, под ред. Э. Я. Лукевица, Зинатне, Рига, 1987.
45. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
46. Э. Лиепиньш, И. Биргеле, Г. Зелчан, И. Уртане, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **53**, 1076 (1983).
47. Е. Курсе, Е. Liepins, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **248**, 131 (1983).
48. В. А. Пестунович, Б. З. Штеренберг, С. Н. Тандура, В. П. Барышок, Э. И. Бродская, Н. Г. Комаленкова, М. Г. Воронков, *ДАН*, **264**, 632 (1982).
49. М. Я. Мяги, А. В. Самосон, Э. Т. Липпмаа, В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, М. Г. Воронков, *ДАН*, **252**, 140 (1980).
50. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Э. Лиепиньш, С. Тандура, Г. Зелчан, Э. Лукевиц, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 114 (1978).
51. Э. Л. Купче, Э. Э. Лиепиньш, И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, в кн. *VI Всесоюзная конференция по химии и применению кремнийорганических соединений. Тез. Всесоюз. конф.*, Рига, 1986, с. 314.
52. Э. Лиепиньш, И. Биргеле, Г. Зелчан, И. Уртане, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **50**, 2733 (1980).
53. Е. Курсе, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 67 (1988).
54. Е. Курсе, E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 1084 (1987).
55. Л. В. Клыба, В. Н. Бочкарев, Н. Ф. Лазарева, М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, *ЖОХ*, **68**, 807 (1998).
56. В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, Н. Н. Силкина, А. Н. Поливанов, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *ЖОХ*, **50**, 1080 (1980).
57. I. Mazeika, S. Grinberga, A. P. Gaukhman, G. Zelcans, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **426**, 41 (1992).
58. В. М. Дьяков, А. Н. Кирьянова, Л. Н. Киреева, А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, С. И. Андросенко, *ЖОХ*, **58**, 539 (1988).
59. А. Н. Кирьянова, В. М. Дьяков, А. Ф. Макаров, В. В. Малочкин, в кн. *VI Всесоюзная конференция по химии и применению кремнийорганических соединений. Тез. Всесоюз. конф.*, Рига, 1986, с. 246.
60. М. А. Пудовик, С. А. Терентьева, А. Н. Пудовик, *ЖОХ*, **55**, 2461 (1985).
61. В. Д. Шелудяков, Н. И. Кирилина, Э. Л. Котрикадзе, Л. М. Хананашвили, А. Д. Кирилин, *ЖОХ*, **51**, 489 (1981).
62. E. Lukevics, S. Belyakov, O. Pudova, *J. Organomet. Chem.*, **523**, 41 (1996).
63. Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, О. А. Домброва, С. Н. Тандура, Д. А. Ивашенко, В. С. Никитин, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **55**, 1361 (1985).
64. С. Н. Тандура, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, Н. В. Алексеев, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **53**, 1199 (1983).
65. О. Д. Флид, Т. К. Гар, А. А. Бернадский, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **60**, 2745 (1990).
66. Н. А. Викторов, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, *Металлоорг. химия*, **1**, 715 (1988).
67. R. C. Mehrotra, G. Chandra, *Indian J. Chem.*, **3**, 497 (1965).
68. S. S. Karlov, E. K. Lermontova, M. V. Zabalov, A. A. Selina, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. Y. Antipin, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chem.*, **44**, 4879 (2005).
69. С. С. Карлов, Г. С. Зайцева, *ХТС*, 1451 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 1325 (2001)].
70. D.-H. Chen, H.-C. Chiang, *Polyhedron*, **14**, 687 (1995).
71. H.-C. Chiang, S.-M. Lin, C.-H. Ueng, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 991 (1992).
72. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, О. Д. Фрид, *ЖОХ*, **56**, 638 (1986).
73. R. Chen, L. Liu, Z. Zhang, *Heteroatom Chem.*, **6**, 503 (1995).
74. R. C. Mehrotra, S. Mathur, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 11 (1966).
75. S. S. Karlov, E. K. Yakubova, E. V. Gauchenova, A. A. Selina, A. V. Churakov,

- J. A. K. Howard, D. A. Tyurin, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Z. Naturforsch.*, **58b**, 1165 (2003).
76. И. В. Мажейка, А. П. Гаухман, И. И. Соломенникова, А. Ф. Лапсиня, И. П. Ургане, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, *ЖОХ*, **54**, 123 (1984).
77. А. В. Чураков, С. С. Карлов, Э. Х. Якубова, А. А. Селина, М. В. Забалов, Ю. Ф. Опруненко, Г. С. Зайцева, *Журн. неорг. химии*, **50**, 1622 (2005).
78. X. T. Feng, S. Cui, R. Z. Sao, L. Z. Liu, *Main Group Met. Chem.*, **20**, 213 (1997).
79. M. Dräger, L. Ross, *Chem. Ber.*, **108**, 1712 (1975).
80. D.-H. Chen, H.-C. Chiang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **40**, 373 (1993).
81. С. Н. Гуркова, Н. В. Алексеев, А. И. Гусев, С. Н. Тандура, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **52**, 2136 (1982).
82. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. А. Викторов, *Журн. структ. химии*, **31**, 158 (1990).
83. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, О. А. Домброва, *Журн. структ. химии*, **26**, 185 (1985).
84. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, *Журн. структ. химии*, **25**, 135 (1984).
85. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News.*, **13**, 1 (1998).
86. A. A. Selina, E. Kh. Yakubova, S. S. Karlov, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, in: *Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry. International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS)*. Moscow, Russia, 2004, p. 31.
87. M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 53 (1976).
88. M. Dräger, *Chem. Ber.*, **108**, 1723 (1975).
89. D.-H. Chen, H.-C. Chiang, C.-H. Ueng, *Inorg. Chim. Acta*, **208**, 99 (1993).
90. E. Kupce, E. Lukevics, O. D. Flid, N. A. Viktorov, T. K. Gar, *J. Organomet. Chem.*, **372**, 187 (1989).
91. D.-H. Chen, H.-C. Chiang, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **23**, 383 (1993).
92. A. V. Churakov, S. S. Karlov, E. K. Yakubova, A. A. Selina, G. S. Zaitseva, *Acta Crystallogr.*, **E61**, 52 (2005).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899
sergej@org.chem.msu.ru

Поступило 12.09.2006