

С. С. Карлов, Г. С. Зайцева

**ГЕРМАТРАНЫ И ИХ АНАЛОГИ.
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ***

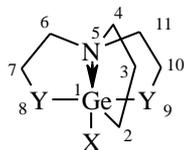
(ОБЗОР)

Обобщены и систематизированы результаты по синтезу герматранов и их аналогов, исследованию химического поведения этих веществ и изучению свойств трансаннулярной связи германий–азот в этих соединениях.

Ключевые слова: азагерматраны, германий, герматраны, гипервалентное взаимодействие

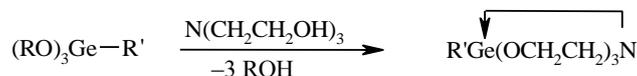
Одной из ключевых проблем химии является исследование природы химической связи. Особый интерес представляют соединения с неклассическими взаимодействиями. В круг веществ, содержащих такие типы связей, входят интенсивно исследуемые в последнее время органические производные кремния, германия и олова с расширенной координационной сферой, в которых осуществляется гипервалентное связывание атомов в молекуле. Многие из этих соединений играют важную роль в изучении общих закономерностей реакций нуклеофильного замещения, а также обладают широким спектром биологической активности. В их ряду особое внимание привлекают циклические пентакоординированные производные элементов 14 группы – металлатраны (M = Si, Ge, Sn). Наиболее систематически исследованы силатраны, которым посвящен ряд обзоров [1–3]. В последнее время появилось значительное число публикаций по синтезу и исследованию строения и свойств герматранов. К сожалению, число обзорных публикаций ограничивается единичными примерами, имеющими дело с определенной областью химии этих соединений [2, 4, 5].

Мы представляем обзор, в котором систематизированы литературные данные по синтезу, исследованию химических свойств этих производных, а также изучению физико-химическими методами трансаннулярной связи германий–азот в герматранах и их аналогах (герматранах, содержащих, углеводородные заместители в атрановом скелете, гомогерматранах, герматранонах, аза-, тиа- и карбагерматранах). Литература проанализирована до сентября 2001 г.



* Посвящается профессору Э. Лукевицу в связи с его 65-летием.

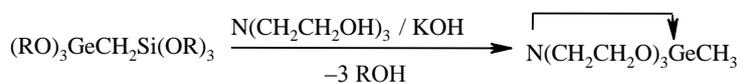
В дальнейшем генерирование герматранового фрагмента реакцией переоалкоксилирования успешно использовалось разными группами исследователей для синтеза 1-замещенных герматранов [10–45].



алкил, циклоалкил, адамантил, аралкил, алкенил, арилалкенил, арил, гетарил, алкинил, галогеноалкил, цианоалкил, амидометил, аминокарбонилметил, аминокарбонил оксиметил, силилалкил, тиоцианато

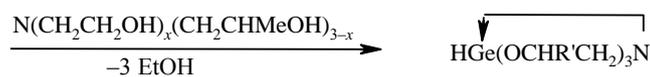
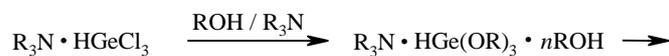
Данным методом были получены и 1-(1-адамантил)герматраны, содержащие метильные заместители в герматрановом фрагменте. Выходы замещенных герматранов ниже, чем в случае незамещенного аналога [13].

Необходимо отметить, что в случае введения в реакцию с ТЭА соединения, содержащего группы $\text{Si}(\text{OR})_3$ и $\text{Ge}(\text{OR})_3$, связь Si–C количественно расщепляется в присутствии каталитических количеств KOH, необходимого для образования силатрана [30].



R = Et, *i*-Pr

Этим же методом были получены 1-гидрогерматраны. В качестве исходных германийсодержащих соединений использовались аминаты триалкоксигерманов [46, 47]. Показано, что наиболее подходящим является комплекс триизопропоксигермана с триэтиламин, образующийся при взаимодействии аминатных комплексов трихлоргермана и спирта, который хорошо растворим в углеводородах и может вводиться в реакцию с триалканоламинами без выделения [47].

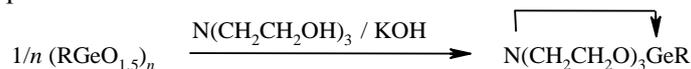


R = Et, *i*-Pr; R' = H, Me; $x = 0-3$; $n \geq 4$

Следует отметить невысокий выход 1-гидрогерматранов (27–44%). Этот факт авторы объяснили образованием полимерных продуктов разложения исходных триалкоксиаминатов.

1.1.2. Взаимодействие полиорганогермесквиоксидов с триалканоламинами

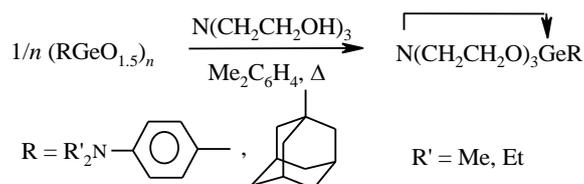
Полиорганогермесквиоксиды, продукты частичного гидролиза органилтрихлоргерманов, впервые для получения герматранов были использованы Воронковым с сотрудниками в 1968 г. [48]. В этой работе были синтезированы с выходами 80–90% неизвестные к тому моменту 1-органилгерматраны.



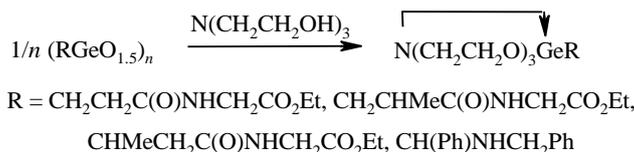
R = Me, Et, Ph, α -Nph

Следует указать, что взаимодействие полиорганогермесквиоксанов с триалканоламинами требует намного более жестких условий (катализ КОН и кипячение в ксилоле), чем реакция переалкоксилирования, что, как и наличие выделяющейся в ходе реакции воды, может способствовать расщеплению связи Ge–С и образованию полимера. Поэтому данный метод применим для синтеза лишь ограниченного числа герматранов, связь Ge–С которых устойчива к нагреванию и гидролизу.

Этот вывод подтверждается и данными других работ [32, 49]. Если в случае *para*-замещенных производных анилина выход составляет около 50% (без использования катализа КОН), то в случае адамантового заместителя он падает до 15% (в присутствии КОН).



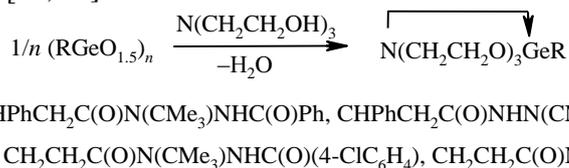
Обработка полиорганогермесквиоксанов ТЭА в среде кипящего этанола или бензола позволяет выделить и ряд других органилгерматранов [36, 50–54].



В работе [55] описано взаимодействие соответствующих полиорганогермесквиоксанов с ТЭА, приводящее к β -(1-герматранил)замещенным пропионовым кислотам, которые в условиях синтеза перегруппировываются в гермоцины (см. раздел 2.2).

Данный метод применим также и к синтезу герматранов, содержащих заместители в атрановом скелете. При кипячении полифенилгермесквиоксана с 2-фенил-, 2,2'-дифенилтриэтаноломином или триизопропаноломином в толуоле в присутствии каталитических количеств КОН образуются замещенные по атрановому фрагменту герматраны с выходами 67, 49 и 34% соответственно (более низкими, чем в случае незамещенного аналога – 89%) [56].

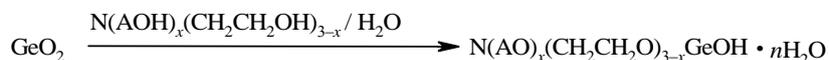
В последнее время был опубликован ряд работ, в которых показана возможность образования 1-замещенных герматранов из гермесквиоксанов при обработке ТЭА в присутствии водоотнимающих средств (P_4O_{10} , молекулярные сита). В данном случае реакция проводится при комнатной температуре [57, 58].



Полиорганогермесквиоксаны в реакции с ТЭА можно с успехом заменить полиорганогермесквисульфидами [59].

1.1.3. Взаимодействие диоксида германия с триалканоламинами

Наиболее широко распространенным методом синтеза 1-гидроксигерматрана и его C-замещенных производных является реакция GeO_2 с водными растворами триалканоламинов. Выходы в этой реакции составляют 80–100%.



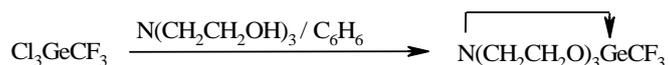
A	x	n	Литература
–	0	1	[60, 61]
CH_2CHMe	1	0,1	[60–62]
CH_2CHMe	2	0	[61, 62]
CH_2CHMe	3	0	[61, 62]
CH_2CHPh	1	0	[61, 62]
SNEtCH_2	1	0	[63]
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$	1	0	[64]
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{Me})$	1	0	[64]

В зависимости от условий синтеза получаемые 1-гидроксигерматраны могут содержать кристаллизационную воду. Гидраты 1-гидрокси- и 1-гидрокси-3-метилгерматрана легко теряют воду при нагревании до 50–60 °C в вакууме [61].

1.1.4. Взаимодействие трихлор- и трис(диметиламино)германов с триалканоламинами

Существуют еще несколько методов генерирования герматранового фрагмента, которые, однако, используются значительно реже описанных выше.

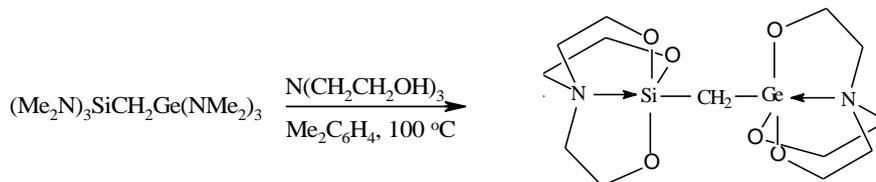
В работе [65] взаимодействием ТЭА и CF_3GeCl_3 с выходом 45% получен 1-трифторметилгерматран. Выделяющийся HCl образует соль с ТЭА.



Аналогичная реакция была недавно использована для синтеза 1-хлоргерматрана [66].

При обработке RGeCl_3 ТЭА или $\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_3$ в присутствии каталитических количеств KOH с высоким выходом образуются 1-замещенные герматраны [67].

Найдено, что связи Ge-N (как и Si-N) в $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{NMe}_2)_3$ достаточно лабильны для расщепления триэтаноломином [30].

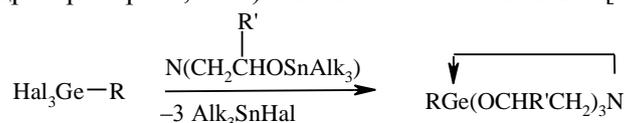


Скорость и глубина протекания реакции зависят от заместителя при атоме германия [68]. Согласно данным спектроскопии ЯМР, если в случае $\text{MeGe}(\text{NMe}_2)_3$ реакция протекает мгновенно, то в случае $t\text{-BuGe}(\text{NMe}_2)_3$ она проходит лишь на 60 % через 44 ч кипячения в C_6D_6 .

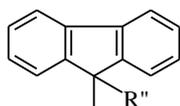
1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С Na, B, Si И Sn ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЛКАНОЛАМИНОВ

Впервые создание атранового фрагмента взаимодействием тригалогенгерманов и триалкилстаниловых эфиров триалканоламинов было использовано для синтеза 1-(5-циклопентадиенил)герматрана [69, 70]. Реакция проводилась в среде *n*-гексана при пониженной температуре; продукт был выделен с выходом 98%. Аналогичным образом были получены также 1-хлор-, 1-винил-, 1-ацетиленил-, 1-фенилацетиленил- и 1-циклогексил-ацетиленилгерматраны. Выходы перекристаллизованных соединений составили 60–70% [71].

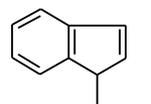
Используя оловоорганический метод, Зайцева с сотрудниками получили широкий набор герматранов с различными заместителями как при атоме германия, так и в атрановом фрагменте. Выходы во всех случаях (кроме 1-гидрогерматрана, 44%) близки к количественным [72–79].



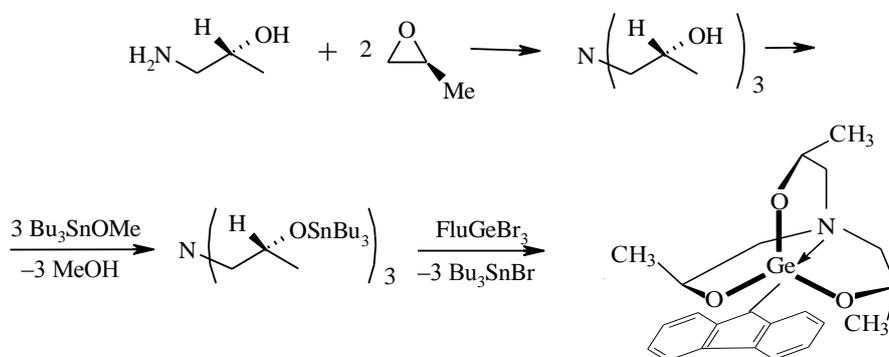
Hal = Cl, Br; Alk = Et, *n*-Bu; R' = H, Me; R = H, All, Ph(Me₃Si)CH, Ph₂CH, MeO₂C(Me₂)C, MeO₂C(Me₃Si)CH, MeO₂C(Ph)CH, EtO₂C(Ph)CH, (EtO₂C)₂CH,



R'' = H, Me₃Si, Me₃Ge



В соответствии с приведенной ниже схемой впервые удалось получить симметричный диастереомер 3,7,10-триметилзамещенного герматрана [77].

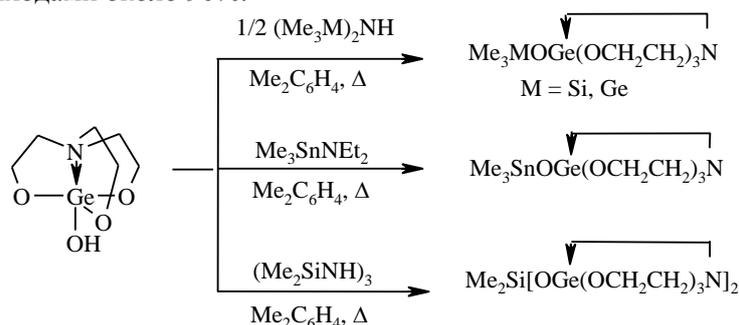


2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАТРАНОВ

2.1. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С СОХРАНЕНИЕМ ГЕРМАТРАНОВОГО ФРАГМЕНТА

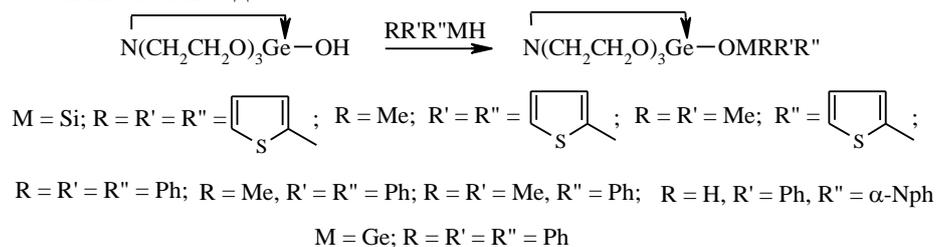
Химическое поведение герматранов к настоящему моменту изучено недостаточно. По-видимому, это связано со спецификой поведения атранового фрагмента под действием различных реагентов. Наиболее изученным соединением среди герматранов является 1-гидроксигерматран.

Нагревание 1-гидроксигерматрана с амидами кремния, германия и олова в ксилоле приводит к количественному расщеплению связи М–N [9, 33, 61] с образованием соответствующих элементоорганических производных с выходами около 90%.

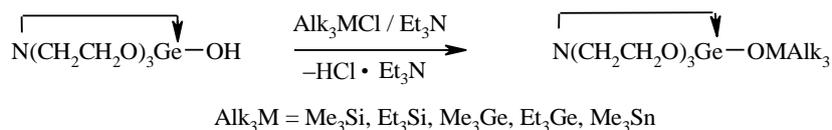


При обработке гексаметилдисилазаном продукта взаимодействия диоксида германия, триизопропаноламина и воды без выделения 1-гидрокси-3,7,10-триметилгерматрана с выходом 87% был получен 1-триметилсиликси-3,7,10-триметилгерматран [85].

1-Гидроксигерматран в кипящем ксилоле расщепляет связь элемент(Si, Ge)–водород. Реакция идет без катализатора, когда при атоме кремния есть 2-тиенильный заместитель. В других случаях необходимо присутствие катализатора ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или Amberlyst 15) [86]. Однако выходы 1- R_3MO -герматранов очень различаются, зависят от катализатора и составляют от 2% до 80%.

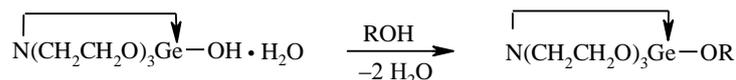


1-(Триалкилэлементокси)герматраны можно также получить конденсацией 1-гидроксигерматрана с Alk_3MCl (M = Si, Ge, Sn) в присутствии триэтиламина при комнатной температуре. Однако выходы в этом случае значительно ниже (30–40%) [9, 33].

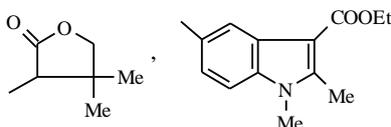


Попытка синтеза $N(CH_2CH_2O)_3GeOGe(OCH_2CH_2)_3N$ конденсацией 1-гидроксигерматрана и 1-хлоргерматрана в кипящем ксилоле к успеху не привела. Из реакционной смеси были выделены только исходные вещества [9, 33]. В дальнейшем бис(герматранил)оксан был получен Миرونным при нагревании (160 °С) в вакууме моногидрата 1-гидроксигерматрана [87].

Конденсация 1-гидроксигерматрана со спиртами, фенолами и нафтолами является удобным препаративным методом синтеза 1-органоксигерматранов [88, 89].



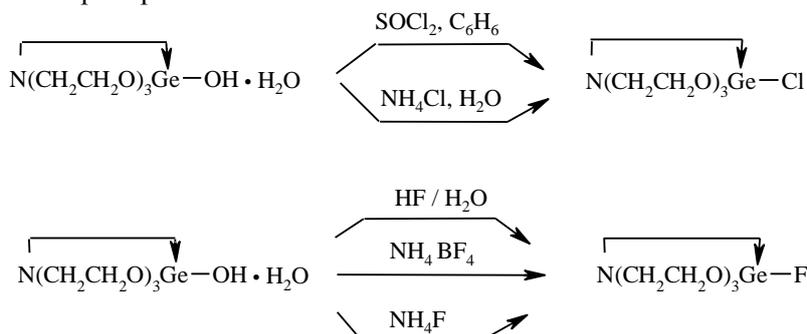
R = CHMe₂, CH₂CHMe₂, CH₂CH₂CHMe₂, cyclohexyl, CH₂Ph, 4-MeC₆H₄, C₆Cl₅, α-Nph, β-Nph,



В случае алифатических спиртов 1-гидроксигерматран кипятят в избытке соответствующего спирта, а в остальных случаях реакцию проводят в кипящем ксилоле. Выходы 1-органоксигерматранов в этой реакции около 90%. При проведении реакции в кипящем бензоле (R = 2-H₂NC₆H₄) выход соответствующего герматрана составил 56% [60].

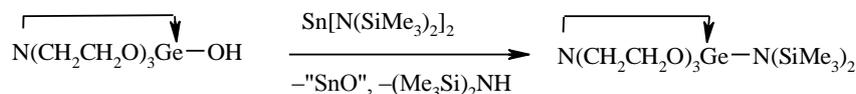
1-Гидроксигерматран является удобным исходным соединением для синтеза 1-галогенгерматранов. 1-Фторгерматран может быть получен при действии на 1-гидроксигерматран HF в воде с выходом 87% [33], NH₄F или NH₄BF₄ в воде с выходами ≈90% [90] или BF₃·Et₂O в ацетонитриле с выходом 82% [91]. 3,7,10-Триметил-1-фторгерматран был получен при действии на соответствующий 1-гидроксигерматран NH₄F или NH₄BF₄ в воде с выходами около 90% [90].

1-Хлоргерматран образуется при действии на 1-гидроксигерматран SOCl₂ в кипящем бензоле с выходом 62% [33] и NH₄Cl в воде с выходами около 90% [90]. Последним методом был получен также и 1-хлор-3,7,10-триметилгерматран.

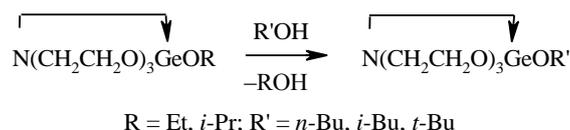


Интересная реакция обмена гидроксигруппы при атоме германия на N(SiMe₃)₂ обнаружена при обработке 1-гидроксигерматрана бис[бис(триметилсилил)амино]станниленом. Выделенный с выходом 77% 1-[бис(три-

метилсилил)амино]герматран является первым представителем герматранов, содержащих группировку N–GeO₃–N [92]. Предложенный авторами механизм включает стадию образования "(Me₃Si)₂N–Sn–O–GeAtr".

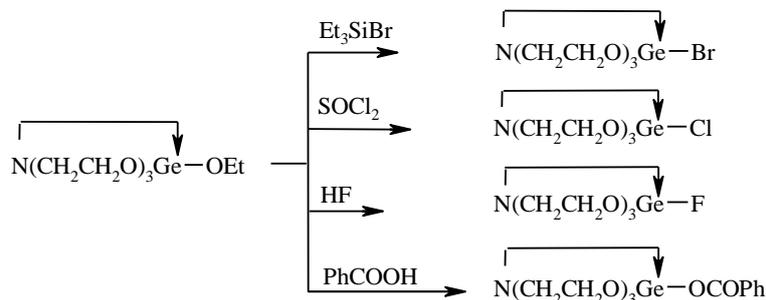


1-Органоксигерматраны и 1-триметилсилоксигерматран обладают свойствами, сходными со свойствами 1-гидроксигерматрана. В первой работе, посвященной герматранам [6], описана реакция переалкоксилирования высшими спиртами алкоксигерматранов.



Авторы работы [9] получили 1-трифенилсилоксигерматран с выходом 95% при кипячении смеси трифенилсиланола и 1-метоксигерматрана в дихлорбензоле, а также 1-ацетоксигерматран с выходом 91% при кипячении смеси уксусного ангидрида, уксусной кислоты и 1-метоксигерматрана в дихлорбензоле.

Свойства 1-этоксигерматрана были подробно исследованы Мироновым с сотрудниками [33].



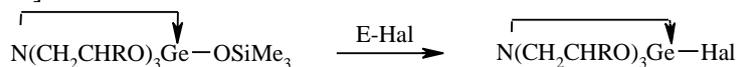
Реакции фторирования и хлорирования проходят при комнатной температуре в изопропиловом спирте и хлороформе соответственно. Выход 1-фторгерматрана составляет 71%, а 1-хлоргерматрана – 73%. Для получения 1-бром- (86%) и 1-бензоилоксигерматранов (85%) реакции проводят при кипячении в *o*-дихлорбензоле и *o*-ксилоле соответственно.

Связь Ge–O в 1-метоксигерматране гладко расщепляется под действием производных серы [93].



В работах [94, 95] изучено взаимодействие 1-этокси- и 1-метоксигерматранов с дифенилкетеном и бис(трифторметил)кетеном, протекающее с образованием производных эфиров карбоновых кислот.

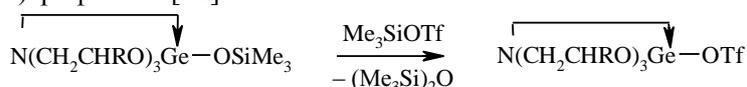
Некоторые галогенирующие реагенты расщепляют апикальную связь Ge–O в 1-триметилсилиоксигерматране с образованием 1-галогенгерматранов [85, 89].



R = H; E-Hal = SOCl₂, Me₃SiBr; R = Me; E-Hal = HF, SOCl₂, Me₃SiBr, Me₃SiI

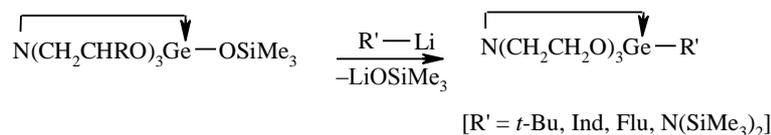
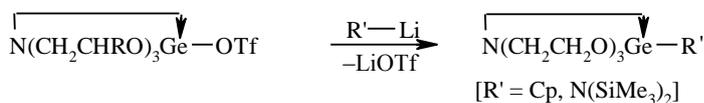
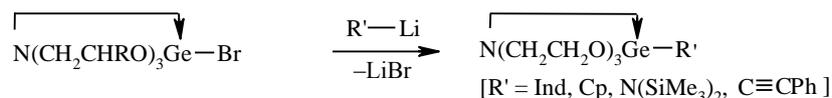
Реакция проводится во всех случаях, кроме триметилбромсилана (кипячение в ксилоле), при комнатной температуре. Выходы 1-галогенгерматранов составляют 60–85%.

Обработка 1-триметилсилиоксигерматрана и его 3,7,10-триметилзамещенного аналога триметилсилилтрифлатом, Me₃SiOTf (Tf = SO₂CF₃) при комнатной температуре с количественным выходом приводит к (1-герматранил)трифлатам [96].



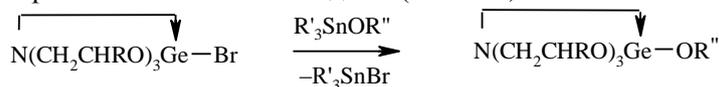
R = H, Me

В отличие от тетракоординированных триалкоксигерманов простейшие герматраны (1-бром-, 1-триметилсилиоксигерматраны и (1-герматранил)трифлаты) реагируют с литиевыми производными в ТГФ, давая с высоким выходом функциональнозамещенные герматраны [96, 97].



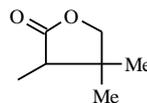
R = H, Me

Связь Ge–Hal в 1-галогенгерматранах более инертна, чем в тетракоординированных производных германия. Однако Насим, Зайцева и др. обнаружили [89, 98], что обработка 1-бромгерматрана или 1-бром-3,7,10-триметилгерматрана триалкоксистаннанами приводит к образованию 1-органоксигерматранов с высокими выходами (85–95%).



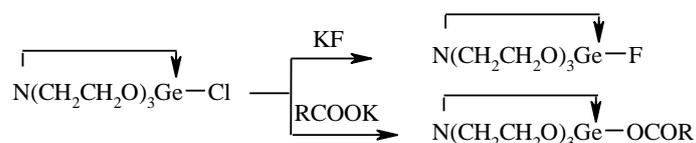
R = H; R'' = Me, Et, Cyclohexyl, (–)-Menth,

R = Me; R'' = Me, (–)-Menth



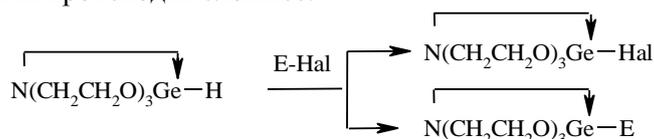
При обработке 1-хлоргерматрана 1-трифенилсиланолом в присутствии триэтиламина получен 1-трифенилсилиоксигерматран с выходом 51% [9].

1-Хлоргерматран может быть переведен в 1-фтор- и 1-ацилоксигерматраны под действием KF и KOC(O)R соответственно [66, 99].



1-Гидрогерматран, в отличие от 1-гидросилатрана, легко реагирующего со спиртами и фенолами в присутствии оснований с образованием 1-органоксисилатранов [100], с *n*-бутанолом не реагирует даже в присутствии катализатора, а с фенолом в присутствии фенолята натрия или коллоидного никеля дает 1-феноксигерматран с выходами 10 и 14% соответственно. Необходимо отметить, что триэтилгерман в этих условиях с фенолом не реагирует. 1-Гидрогерматран не образует идентифицируемых продуктов при взаимодействии с этилакрилатом и акрилонитрилом в присутствии азобис(изобутиронитрила).

Хорошо изучены реакции 1-гидрогерматрана с различными галогенирующими агентами [33]. Обработка 1-гидрогерматрана N-бромсукцинимидом и CHBr_3 дает 1-бромгерматран в мягких условиях с выходами 60 и 98% соответственно. Взаимодействие с другими галогенсодержащими соединениями происходит сложнее.



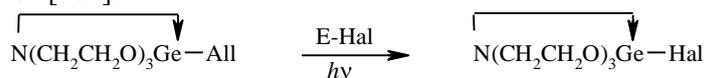
Галогенирующий агент	Растворитель	Выход, %	
		AtrGe-Hal	AtrGe-E
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Ацетонитрил	45	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^*$	Бензол	—	21
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$		—	13
Ph_3CCl	Ацетонитрил	42	43
Ph_3CCl	Бензол	6	8
CDCl_3^{**}		—	45.5

* Катализатор – перекись бензоила.

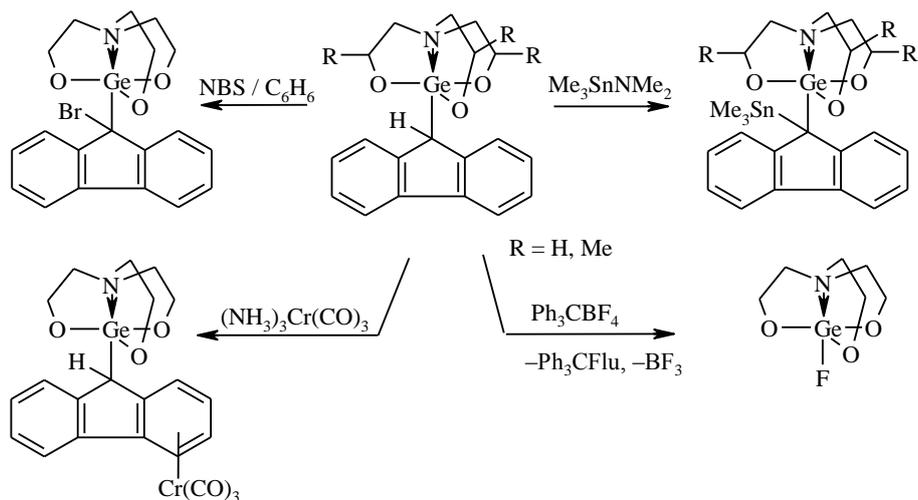
** Катализатор – гидрохинон.

Подробное исследование реакции 1-гидрогерматрана с хлороформом показало, что на выход 1-хлоргерматрана существенно влияет тип катализатора, а количество образующегося 1-дихлорметилгерматрана не зависит от условий реакции (около 30%) [33].

Взаимодействие 1-аллилгерматрана с полигалогеналканами приводит к разрушению связи Ge-C и образованию с высокими выходами 1-галогенгерманов [101].

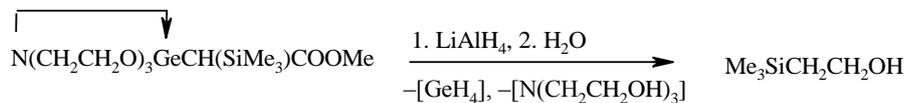


E-Hal = PrI, CCl_4 , CCl_3Br



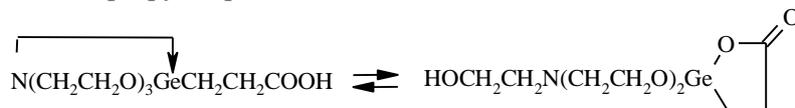
2.2. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К РАЗРУШЕНИЮ АТРАНОВОГО ФРАГМЕНТА

Сведений по реакциям герматранов, приводящим к разрушению атранового фрагмента, в литературе мало. При обработке 1-гидрогерматрана иодформом, диодметаном или бромом атрановый фрагмент расщепляется. К такому же результату приводит взаимодействие 1-аллилгерматрана с I_2 [33]. Восстановление эфира метилового эфира герматранил(триметилсилил)уксусной кислот $LiAlH_4$ [74] приводит к образованию соответствующего кремнийорганического β -спирта.

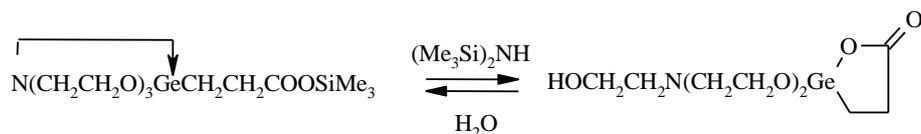


Обработка 1-бромгерматрана и 1-триметилсилокси-3,7,10-триметилгерматрана $n\text{-BuLi}$ и LiNMe_2 приводит к $\text{Ge}(n\text{-Bu})_4$ и $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$, избыток $t\text{-BuLi}$ также расщепляет герматрановый скелет [96].

С разрушением герматранового фрагмента протекает гермоцин-герматрановая перегруппировка.

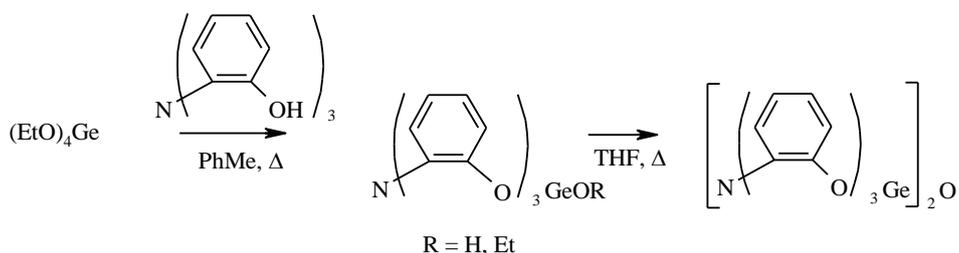


В растворе ДМСО при комнатной температуре существуют обе формы. Повышение температуры сдвигает равновесие в сторону герматрана. Данные масс-спектров говорят о существовании в газовой фазе только герматрановой формы. Гермоцин можно перевести в герматран, химически связав протон карбоксильной группы [12, 55, 103].

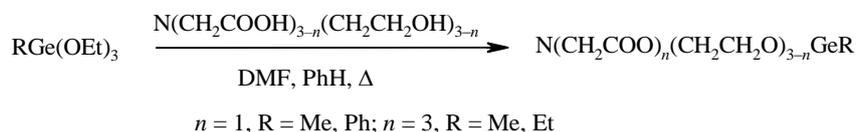


3. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАЛОГОВ ГЕРМАТРАНОВ

Кроме герматранов классического строения, известен ряд их аналогов. В 2001 г. был получен ряд соединений, относящихся к ранее неизвестному классу герматранов, содержащих в качестве лиганда остаток трис-(2-гидроксифенил)амин [104]. Реакция пералкоксилирования привела к смеси соединений, в которой преобладал этоксигерматран (данные ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектров). После растворения этого образца в кипящем тетрагидрофуране и удаления ТГФ в течение нескольких недель удалось отделить кристаллы гермоксана, пригодные для исследования РСА. Однако по данным ЯМР ^1H весь объем образца содержал также этоксигерматран. Авторы полагают, что в обеих смесях присутствует также гидроксигерматран.



В 1980 г. Мироновым с сотрудниками были получены герматраноны – карбонилсодержащие герматраны [105].



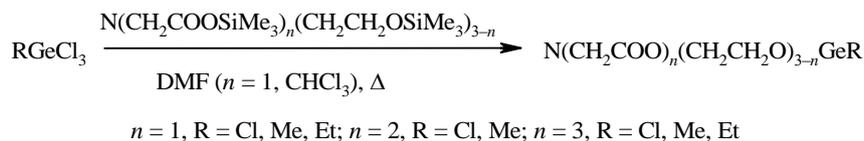
1-Органилгерматран-3,7,10-трионы выделяются в виде комплекса с одной молекулой ДМФА. Выходы в этой реакции составляют 60–87%. В дальнейшем с использованием реакции пералкоксилирования был получен ряд других герматранонов [106]. В случае использования нитрило-триуксусной кислоты в смеси ДМСО–бензол образуются аддукты с ДМСО состава 1:1.

<i>n</i>	R	Лиганд	Выход, %
1	Et	–	69
2	Me	–	54
2	Et	–	70
3	Me	ДМСО	82
3	Ph	ДМСО	97

При нагревании в вакууме комплекс $N(CH_2COO)_3GeMe \cdot DMCO$ теряет ДМСО, количественно образуя 1-метилгерматран-3,7,10-трион.

Исходными германийорганическими соединениями в реакции с нитрилотриуксусной кислотой могут быть и полиорганогермесеквисульфиды [59].

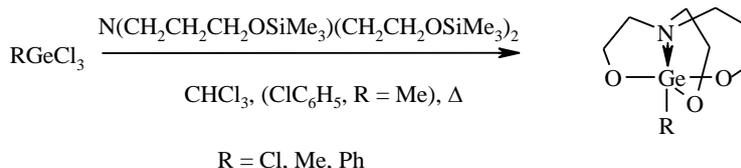
Взаимодействие силиловых эфиров аминоксусных кислот и трихлоргерманов также приводит к образованию герматранонов (аддуктов с ДМФА состава 1:1 в случае 3,7,10-трионов) [107]. Выходы герматранонов составляют 50–85%.



1-Гидроксигерматран-3,7,10-трион в виде тригидрата был получен при обработке $GeCl_4$ горячим насыщенным водным раствором нитрилотриуксусной кислоты (выход не определялся) [108].

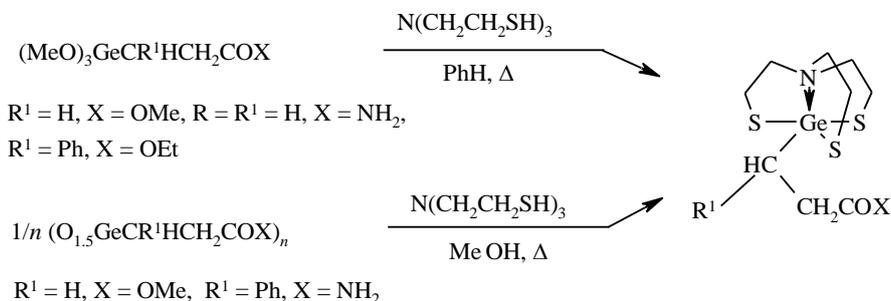
Все известные к настоящему времени герматраноны представляют собой белые тугоплавкие вещества, плохо растворимые в органических растворителях.

В 1982 г. Лукевиц с сотрудниками описали синтез 1-замещенных 3-гомогерматранов [81].

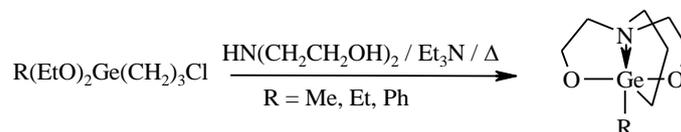


1-Метил-3-гомогерматран был также получен по реакции переоксилирования метилтриэтоксигермана 3-оксипропилбис(2-оксиэтил)амином при кипячении в растворе ксилола в присутствии KOH, а 1-фенил- и α -нафтил-3-гомогерматраны – при обработке соответствующих органогермесеквиоксанов 3-оксипропилбис(2-оксиэтил)амином в тех же условиях.

Акиба с сотрудниками описали синтез еще одного класса аналогов герматранов – 2,8,9-тритагерматранов [109, 110] и отметили высокую устойчивость $N(CH_2CH_2S)_3GeCH_2CH_2CO_2H$ к гидролизу.

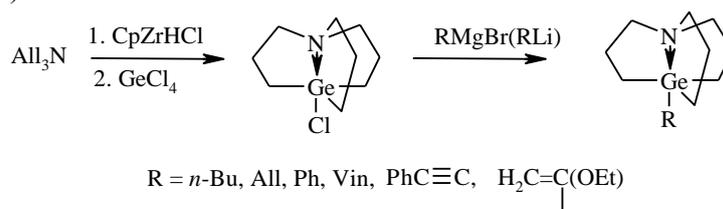


Известны также углеродные аналоги герматранов – карбагерматраны. Миронов с сотрудниками получили 2-карбагерматраны – герматраны, в которых один атом кислорода в атрановом скелете заменен на группу CH₂ [111, 112]. Это легкоплавкие твердые вещества (1-этил-2-карбагерматран – вязкая жидкость), более склонные к гидролизу, чем соответствующие герматраны.

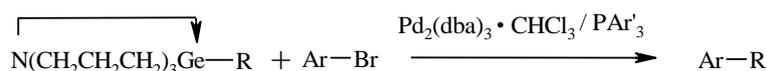


Выходы 2-карбагерматранов малы (20–50%), реакция осложняется образованием большого количества полимера, попытка получения 1-этоксидо-2-карбагерматрана привела к образованию лишь (EtO)₃Ge(CH₂)₃OEt.

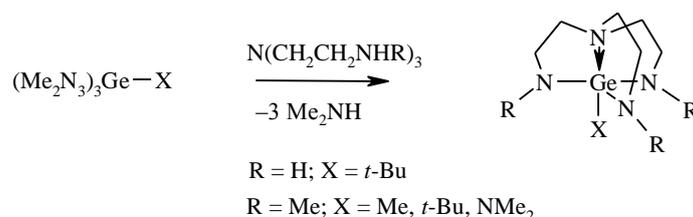
По реакции переметаллирования были получены и 2,8,9-трикарбагерматраны [113]. Выход 1-хлор-2,8,9-карбагерматрана составил 89%. Обработка его магнием или литийорганическими соединениями привела к образованию с высокими выходами (74–98%) 1-органил-2,8,9-трикарбагерматранов (выход 1-фенилацетиленил-2,8,9-трикарбагерматрана составил 11%).



Авторы [113] изучили реакцию кросс-сочетания полученных герматранов с арилгалогенидами. Была отмечена более высокая реакционная способность карбагерматранов по сравнению с соответствующими трибутилгерманами, что авторы объясняют наличием трансаннулярной связи Ge←N в молекулах карбагерматранов.



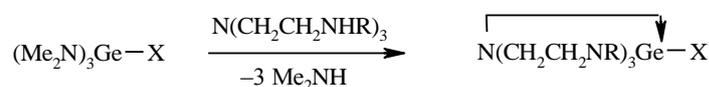
В 1993 г. Веркаде с сотрудниками впервые синтезировали азотистые аналоги герматранов – азагерматраны [68]. Их синтез был осуществлен реакцией переаминирования трис(2-аминоэтил)аминами соответствующих трис(диметиламино)германов, а также тетракис(диметиламино)германа.



Выходы продуктов составили 60–70%, кроме случая, когда R = Me, X = NMe₂ (19%). Азагерматран N(CH₂CH₂NH)₃GeNMe₂ вообще выделить не удалось. Авторы объяснили это образованием олигомеров как результат дальнейшего замещения по связи N–H азагерматрана. При взаимодействии 1-алкилазагерматранов с триэтаноломином проходит количественная замена азаатранового фрагмента на кислородсодержащий аналог.

В последнее время резко увеличилось число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств азаметаллатранов элементов 14 группы. К сожалению, азагерматраны наименее исследованы среди этих весьма привлекательных, как с точки зрения фундаментальной исследований, так и в прикладном плане, соединений [68].

В 1998 г. Зайцева с сотрудниками с использованием реакции переаминирования получили набор 1-аллилазагерматранов [75]. Интересно отметить, что 1-хлор- и 1-бромазагерматраны, в отличие от их кремниевых аналогов [114, 115], также можно получить реакцией переаминирования [116].

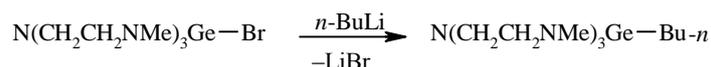


X = Al; R = H, Me, Me₃Si

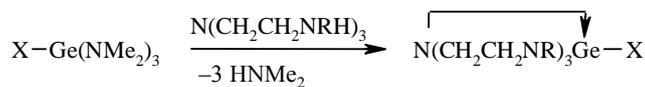
X = Cl, Br; R = H, Me; X = *n*-Bu; R = H

Аналогично с высокими выходами были получены и другие азагерматраны [116]. 1-Галогеназагерматраны, содержащие водороды при экваториальных атомах азота, выделяются в виде аддуктов с диметиламином. Попытка удалить Me₂NH привела к образованию неидентифицируемых продуктов.

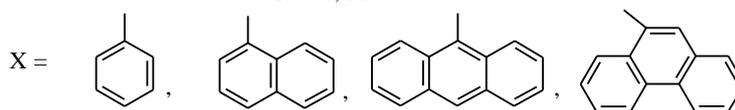
1-*n*-Бутил-*N,N,N'*"-триметилазагерматран был получен при взаимодействии 1-бром-*N,N,N'*"-триметилазагерматрана с *n*-BuLi, причем авторы отметили, что производное пентакоординированного германия менее активно, чем его аналог, содержащий тетракоординированный германий [116].



В 2001 г. также с использованием реакции переаминирования были получены 1-арилазагерматраны – ранее неизвестный класс соединений [45].



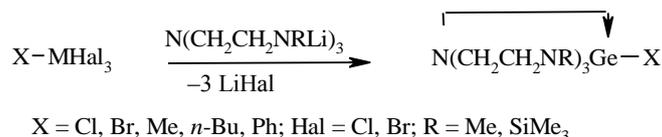
R = H, Me



Выходы во всех случаях превышают 50%. 1-Антраценил-*N,N,N'*"-триметилазагерматран был исследован в реакции с ТЭА. Как и в случае 1-алкилазагерматранов [68] с высоким выходом образуется соответствующий

герматран. Обработка 1-фенилазагерматрана 3 эквивалентами *n*-BuLi и Me₃SiCl позволила получить (с низким выходом) соответствующий трис-Me₃Si-замещенный азагерматран [45].

Таким образом, с использованием реакции переаминирования было получено более 20 азагерматранов, однако этот метод имеет существенный недостаток, а именно, нестабильность исходных трис(диметиламино)германов. Более перспективным подходом к азагерматранам представляется альтернативный метод генерирования азагерматранового фрагмента – взаимодействие тригалогенгерманов с N(CH₂CH₂NRLi)₃ [117].

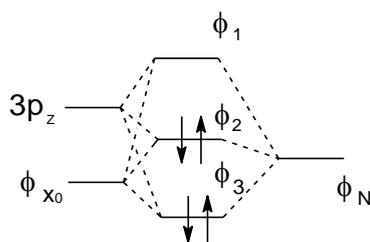


4. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ge←N В ГЕРМАТРАНАХ И ИХ АНАЛОГАХ

Предположение о существовании внутримолекулярной координационной связи Si←N в силатранах было высказано сразу после появления сведений об их синтезе [118]. Оно основывалось на обнаруженной инертности атома азота в этих соединениях по отношению к иодистому метилу, а также большей устойчивости к гидролизу по сравнению с соответствующими триэтоксисиланами. Позже, после проведения ряда теоретических и экспериментальных исследований, Воронков с сотрудниками убедительно доказали, что для силатранов наиболее энергетически выгодной является плоско-вогнутая структура с пентакоординированным атомом кремния и тетракоординированным атомом азота [119]. Это согласуется с данными, полученными при изучении силатранов методом РСА. Подобная структура реализуется и в герматранах [4].

Первым представлением о природе этого взаимодействия стала гипотеза о частичном переносе неподеленной электронной пары атома азота на вакантную 3*d_z*-орбиталь атома кремния [120]. Однако позднее стало очевидно, что это предположение не учитывает влияния как аксиального X, так и экваториальных заместителей при атоме кремния. Кроме того, было показано, что 3*d*-орбитали кремния менее энергетически выгодны и значительно более диффузны, чем 4*s*- и 4*p*-орбитали [121].

В 1977 г. опубликовано сообщение, в котором для объяснения структуры силатранов была представлена модель "гипервалентных связей". В рамках этой модели взаимодействие атома кремния с тремя экваториальными атомами кислорода происходит за счет трех *sp*²-гибридизованных орбиталей, а *p_z*-электрон образует совместно с неподеленной электронной парой азота и валентным электроном заместителя трехцентровую трехорбитальную четырехэлектронную гипервалентную связь [122].



Эта модель объясняет антибатность изменений длин связей Si–X и Si–N. Она также применима и к германиевым аналогам силатранов – герматранам. В терминах гипервалентного взаимодействия германий–азот на примере шести герматранов показано постоянство суммы порядков связей Ge–X и Ge–N, а также предпочтительность неравенства $E_{\text{Ge-N}} > E_{\text{Si-N}}$ перед неравенством $E_{\text{Ge-N}} < E_{\text{Si-N}}$ [123].

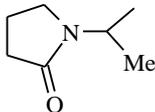
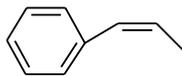
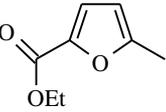
В настоящее время строение металлатранов обычно обсуждается в рамках именно этой теории. Однако, следует упомянуть работу [124], посвященную квантово-химическому исследованию структуры герматранов. Авторами был проведен расчет электронного строения пяти соединений $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}$) методом SCC-DV- X_α . В качестве необходимых структурных параметров использовались длины связей и углы, полученные методом РСА для 1-бромгерматрана, а в качестве длин связей Ge–X ($\text{X} \neq \text{Br}$) – значения, известные для тетракоординированных производных. Сделан вывод, что координационная связь $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ образуется за счет взаимодействия $4s$ -орбитали германия и $2s$ -орбитали азота. Прочность этой связи авторы оценили, как 50% от нормальной ковалентной связи Ge–N. Трехцентровая связь N–Ge–X обладает в основном свойствами σ -связи, однако небольшой вклад в связывание вносит и π -взаимодействие, в котором участвуют $4d$ -орбитали атома германия. Механизм взаимодействия N–M–X ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) аналогичен для силатранов и герматранов. Орбитали, участвующие в связывании, приведены ниже. σ -Взаимодействие в силатранах: (Si) $3sp$ – (N) $2sp$; в герматранах: (Ge) $4s$ – (N) $2s$; π -взаимодействие: (R) np_x – (M) np_x + (M) nd_z – (N) $2p_x$. Варьирование заместителя X при атоме германия влияет не только на свойства связи N–Ge–X, но и на свойства молекулы в целом. Однако, эти представления в определенной степени спорны, так как большая часть структурных параметров, использованных авторами для расчетов, некорректна. Тем не менее, общий вывод о влиянии природы заместителя на прочность связи N–Ge–X не отличается от обсуждавшегося выше.

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕРМАТРАНОВ МЕТОДОМ РСА И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

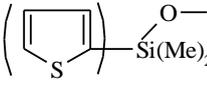
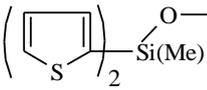
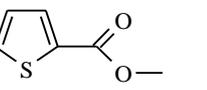
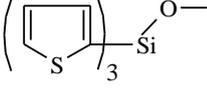
Существование внутримолекулярного координационного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ в герматранах наиболее убедительно доказывается исследованием этих соединений методом РСА. К настоящему моменту этим методом изучено около 60 герматранов и их аналогов. Основные структурные характеристики этих соединений приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Основные структурные характеристики герматранов

Апикальный заместитель при атоме германия	$d(\text{Ge-N})$, Å	$d(\text{Ge-X})$, Å	$\angle(\text{X-Ge-N})$, °	ΔGe , Å	Литература
1	2	3	4	5	6
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeCH}_2$	2.29	1.95	175.5	0.29	[128]
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	2.242	1.845	179.6	–	[92]
Et	2.24	1.97	177.0	0.23	[168]
$\alpha\text{-Nph}$	2.24	1.94	179.0	0.25	[169]
CMe_3	2.238	1.971	180.0	0.27	[171]
$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2$	2.231	1.97	177.0	0.25	[170]
2-MeC ₆ H ₄	2.230	1.94	144.2	0.263	[27, 133]
$\text{C}(\text{Br})=\text{C}(\text{Br})\text{Ph}$	2.228	1.981	178.0	0.24	[97]
	2.223	1.980	177.1	0.24	[172]
$\text{C}(\text{Me}_2)\text{COOMe}$	2.222	2.006	179.0	0.24	[74]
4-MeC ₆ H ₄	2.217	1.946	179.0	0.245	[27, 133]
	2.215	1.939	178.6	0.239	[37]
3-MeC ₆ H ₄	2.214	1.947	176.3	0.253	[133]
Ph	2.212	1.947	177.5	0.238	[27, 133]
$\text{MeOOCCH}(\text{Me})\text{CH}_2$	2.210	–	–	–	[173]
	2.210	–	–	0.23	[174]
$\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{COOMe}$	2.209	1.975	175.72	0.23	[74]
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2.208	1.956	179.4	0.25	[72]
$\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{SnMe}_3)$	2.206	1.964	176.6	0.24	[76]
$\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{SiMe}_3)$	2.202	1.987	178.0	0.22	[76]
$\text{MeOOCCH}_2\text{CH}_2$	2.192	–	–	–	[175]
ICH_2	2.190	1.940	175.6	0.21	[176]
4-Cl-C ₆ H ₄ C(O)NHCH ₂	2.185	1.959	178.2	0.22	[177]
$\text{C}\equiv\text{CPh}$	2.178	1.920	179.4	–	[97]
1-Me- <i>o</i> -CB ₁₀ H ₁₀ C-2	2.171	2.004	177.7	–	[82]
ClCH_2	2.167	1.951	176.7	0.21	[17, 136]
$\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{H})$	2.166	1.991	177.1	0.21	[73]
	2.165	1.937	177.6	0.196	[135]
$\text{C}\equiv\text{CPh} \cdot \text{CHCl}_3$	2.160	1.924	179.1	0.19	[73]

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
CH(Ph)COOMe	2.158	1.999	175.0	0.19	[74]
	2.156	1.774	–	–	[131]
(–)-1-MenthO	2.150	1.767	174.5	0.18	[98]
Cl ₂ CH	2.146	–	–	–	[178]
HO	2.146	1.778	178.7	0.16	[134]
	2.144	1.776	–	–	[131]
Me ₃ SiO	2.128	1.810	–	–	[131]
Ph ₃ SiO	2.126	–	–	–	[86]
	2.12	–	–	–	[99]
F ₃ C	2.108	2.006	179.18	–	[38]
	2.105	1.757	–	–	[131]
Cl	2.096	2.209	179.44	–	[66].
Br	2.09	2.36	179.8	0.11	[132]
SCN	2.081	1.917	179.4	–	[22]
F *	2.011	1.781	179.1	–	[91]
F *	2.104	1.751	179.28	–	[66]

* Два различных исследования.

Т а б л и ц а 2

Основные структурные характеристики аналогов герматранов

Соединение	$d(\text{Ge-N})$, Å	$d(\text{Ge-X})$, Å	$\angle(\text{X-Ge-N})$, °	ΔGe , Å	Ли- тера- тура
Ph-Ge[Me ₃ SiNCH ₂ CH ₂] ₃ N	2.766	1.985	176.4	0.54	[45]
HO ₂ CCH ₂ CH ₂ -Ge(SCH ₂ CH ₂) ₃ N	2.63	–	–	–	[109]
Me-Ge(OCH ₂ CH ₂) ₂ (CH ₂ CH ₂ CH ₂)N	2.436	1.957	174.5	0.37	[129]
Ph-Ge(CH ₃ NCH ₂ CH ₂) ₃ N	2.307	1.984	176.15	0.32	[45]
Cl-Ge[Me ₃ SiNCH ₂ CH ₂] ₃ N	2.278	2.273	179.5	0.25	[117]
C ₁₃ H ₈ (GeMe ₃)-Ge(OCHMeCH ₂) ₃ N	2.268	1.974	177.6	0.27	[179]
C ₁₃ H ₈ (SnMe ₃)-Ge(OCHMeCH ₂) ₃ N	2.247	1.97	175.5	0.25	[179]
[N(<i>o</i> -C ₆ H ₄ O) ₃ Ge] ₂ O	2.247	1.743	–	–	[104]
	2.235	1.750			
C ₆ H ₅ -Ge(OCH ₂ CH ₂) ₂ [OC(O)CH ₂] ₂ N	2.203	1.952	175.0	0.25	[130]
C ₁₃ H ₈ (H)-Ge(OCHMeCH ₂) ₃ N	2.194	1.999	173.6	0.22	[77]
Cl-Ge(MeNCH ₂ CH ₂) ₃ N	2.167	2.2968	180.0	0.22	[117]
HO-Ge(OCH ₂ CH ₂) ₂ [OCH ₂ CHEt] ₂ N	2.166	1.767	178.8	–	[63]
HO-Ge[OC(O)CH ₂] ₃ N·H ₂ O	2.084	1.762	174.4	0.17	[108]

В работе [125] есть упоминание об исследовании методом РСА ряда тиенилгерматранов, однако структурные параметры авторами не приведены. Семь структур тиенилгерматранов ($\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в пределах 2.155–2.190 Å) и бензилгерматранов ($\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ 2.184–2.208 Å) приведены в диссертации Л. Игнатович [125].

Координационное окружение атома германия в исследованных соединениях представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота и заместителя в апикальных положениях. Атом германия смещен из плоскости, образованной тремя экваториальными атомами кислорода, в сторону апикального заместителя. Координационное окружение атома азота – искаженная тригональная пирамида, и атом азота смещен из плоскости, образованной тремя атомами углерода в сторону германия [126, 127]. Расстояние $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в герматранах лежит в пределах 2.011(9) Å (для 1-фторгерматрана [91]) – 2.32(1) Å (для бис-1-герматранилметана [128]). Это расстояние находится между значениями сумм ковалентных радиусов германия и азота (1.92 Å) и ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (3.5 Å). С введением к атому германия более электроотрицательного заместителя расстояние $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ укорачивается. Интересно, что при замене германия на кремний в металлтронах с одинаковым апикальным заместителем расстояние металл–азот уменьшается на 0.03–0.08 Å; исключением являются 1-фторметаллтраны, где длина связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ меньше на 0.03 Å [91] расстояния $\text{Si}\leftarrow\text{N}$.

Замена атомов кислорода в атрановом скелете на атомы серы или группу CH_2 резко увеличивает длину связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$, что связано с уменьшением электронной плотности на атоме германия при введении вместо атомов кислорода менее электроотрицательных CH_2 группы или атомов серы [109, 129]. Замена одной группы OCH_2 в герматрановом скелете на группу $\text{OC}=\text{O}$ или группы NCH_2 на группу $\text{NCH}-\text{Et}$ практически не оказывает влияния на расстояние $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ [63, 130]. При накоплении групп $\text{OC}(\text{O})$ (соединение $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3\text{GeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) происходит заметное укорочение связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ [108].

Важной характеристикой геометрии герматранового фрагмента является расстояние, на которое атом германия смещен в сторону апикального заместителя от плоскости, образованной тремя экваториальными атомами кислорода [$\Delta(\text{Ge})$]. Было высказано предположение, что изменение именно этого структурного параметра является отражением изменения силы взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$, так как значение $\Delta(\text{Ge})$ лежит в пределах от ~ 0 Å (для 1-фторгерматрана [91], в молекуле которого самая короткая связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$) до 0.52 Å (для 1-фенил- N,N,N'' -триметилазагерматрана [45], в молекуле которого самое большое расстояние $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$), а расстояние между атомом азота и экваториальной плоскостью практически неизменно и составляет ~ 2.0 Å [4].

Расстояние $\text{Ge}-\text{X}$ (минимальное – 1.757(4) Å для 1-три-(2-тиенил)силоксигерматрана [131]; максимальное – 2.360(4) Å для 1-бромгерматрана [132]) зависит от природы заместителя и его изменение антибатно изменению расстояния $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$. Введение стерически затрудненного заместителя в апикальное положение к атому германия сильно уменьшает

угол X–Ge–N, обычно равный 175–180°. Так в 1-(*o*-толил)герматране угол C–Ge–N составляет 144.2(8)° [133].

Остальные фрагменты атранового скелета при замене заместителя при атоме германия практически не изменяются. Длины связей Ge–O лежат в пределах 1.74–1.81 Å. Следует отметить, что в 1-органоксигерматранах связи Ge–O_{акс} и Ge–O_{эkv} практически идентичны, хотя, согласно теории гипервалентной связи, Ge–O_{эkv} должны быть короче связи Ge–O_{акс} [63]. Установить влияние заместителя при атоме германия на связи C–C, C–O и C–N герматранового скелета достаточно сложно, так как их значения слабо изменяются от молекулы к молекуле, хотя было отмечено, что более электроотрицательный заместитель несколько удлиняет связи C–C [134].

Все пятичленные циклы атранового скелета, включающие трансаннулярную связь Ge←N [GeOCH₂CH₂N], имеют конформацию конверта, причем заместители при атомах азота и германия находятся в заслоненных положениях, а "клапаны" конверта образованы атомами углерода в положениях 4, 6 и 11 [127]. При введении метильных заместителей в положения 3, 7, 10 герматранового фрагмента "клапаны" конверта образуются углеродами в 3, 7, 10 положениях [102].

Необходимо отметить корреляции, которые существуют для структурных характеристик герматранового скелета. В 1984 г. Лукевиц с сотрудниками показали (для восьми герматранов, исследованных на тот момент методом PCA), что существует взаимосвязь между расстоянием германий–азот [$d(\text{Ge}←\text{N})$] и расстоянием, на которое атом германия выходит из плоскости, образованной тремя экваториальными атомами кислорода Δ (Ge), описываемая нижеприведенным уравнением [135].

$$\Delta(\text{Ge}) = 0.71d(\text{Ge}←\text{N}) - 1.36; \quad r = 0.97 (n = 8).$$

Позднее это выражение было уточнено для 14 соединений [136].

$$\Delta(\text{Ge}) = 0.72d(\text{Ge}←\text{N}) - 1.37; \quad r = 0.960 (n = 14).$$

Аналогичная корреляция существует и в молекулах силатранов. Гринберг и Ву [137] на основании анализа тридцати двух структур нашли, что

$$\Delta(\text{Si}) = 0.61d(\text{Si}←\text{N}) - 1.24; \quad r = 0.970 (n = 32).$$

Найдено также, что значение угла (N–Ge–O) в герматранах линейно зависит от расстояния Ge←N [136].

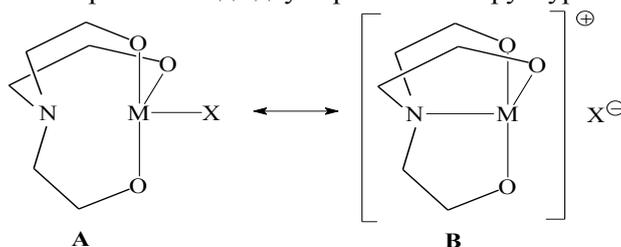
$$\alpha(\text{NGeO}) = -21.1d(\text{Ge}←\text{N}) + 129.3; \quad r = 0.926 (n = 13).$$

В структурах герматранов часто наблюдается систематическая разупорядоченность атомов атранового скелета. Обычно разупорядочены атомы углерода в положениях 3, 7, 10 [131], но бывают и исключения. Так в молекуле 1-[метилди(2-тиенил)силокси]герматрана наблюдалась разупорядоченность тиенильных групп при атоме кремния по двум позициям. Расчет этой молекулы методом CNDO SCF в свободном состоянии показал наличие двух глобальных энергетических минимумов, которые коррелируют с местоположением тиенильных радикалов в кристалле [131].

Лукевиц с сотрудниками нашли, что наиболее оптимальным среди полупирических методов для расчета параметров структур металлатранов ($M = \text{Si}, \text{Ge}$) является метод MNDO [138]. Для 1-гидрогерматрана получена кривая зависимости энергии внутримолекулярного взаимодействия от расстояния $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$. Эта зависимость практически не отличается от аналогичной для 1-гидросилатрана. Рассчитаны основные структурные параметры ($\text{Ge}\leftarrow\text{N}$, $\text{Ge}-\text{O}$, $\text{Ge}-\text{R}$) для $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeX}$ ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{Ph}$). Как и для силатранов, рассчитанное для свободной молекулы расстояние $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ больше найденного экспериментально в кристалле методом PCA на $\sim 0.5\text{--}0.6 \text{ \AA}$; остальные структурные параметры сравнимы со значениями, найденными в кристаллах. По мнению авторов, это свидетельствует о значительном вкладе сил кристаллического поля во внутримолекулярное взаимодействие в металлатранах. Существует линейная зависимость между рассчитанным расстоянием $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ и эффективным зарядом на атоме N (q_N).

$$d(\text{Ge}\leftarrow\text{N}) = 13.589|q_N| - 3.322; \quad r = 0.994 \quad (n = 7).$$

При исследовании металлатранов методом MNDO дано весьма удовлетворительное объяснение близости значений расстояний $\text{Ge}-\text{N}$ и $\text{Si}-\text{N}$ (в герматранах и силатранах соответственно) как для свободных молекул, так и в кристалле [138]. Авторы предложили схематически рассматривать молекулы металлатранов в виде двух граничных структур **A** и **B**.



Расчет для 1-гидрометаллатранов ионных и ковалентных составляющих связей $M-\text{N}$ и $M-\text{H}$ показал, что доля формы **B** для герматранов больше, чем для силатранов. Значения $d(\text{Ge}\leftarrow\text{N})$, найденные методом PCA для широкого набора герматранов, ближе к значению $d(\text{Ge}\leftarrow\text{N})$, рассчитанному для герматранил-катиона (1.959 \AA), чем к значению $d(\text{Ge}\leftarrow\text{N})$, рассчитанному для свободных молекул. Это свидетельствует о том, что удельный вес формы **B** в кристалле выше, чем в свободной молекуле.

В продолжение этой работы авторы [133] провели сравнение структурных и энергетических параметров 1-фенил- и 1-толилгерматранов в кристалле и в изолированном состоянии (рассчитанных методом MNDO SCF). Было показано, что порядок связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в кристалле выше, чем для свободной молекулы, что коррелирует с результатами, полученными ранее [138]. Все длины связей (кроме $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ и $\text{Ge}-\text{C}$) для изолированной молекулы сравнимы с таковыми для кристаллической фазы, т. е. уменьшение расстояния $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в кристалле обусловлено изменением торсионных углов молекул в кристаллической фазе и приводит к изменению углов в атомном скелете (например, $\text{C}-\text{Ge}-\text{O}$). Это подтверждается и тем, что молекулы герматранов в изолированном виде и в кристалле существуют в разных конформациях. Антибатность изменения расстояния $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в кристалле и в свободном состоянии авторы объясняют различными упаковочными коэффициентами для этих соединений.

В то же время расчет геометрических параметров молекул герматранов методом DFT дает более адекватные результаты. Зайцевой с сотрудниками был проведен анализ более чем 40 различных металлатранов, в том числе более 20 герматранов [102, 139]. Рассчитанные длины трансаннулярной связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ отличаются от найденных в твердой фазе методом РСА на 0.25–0.35 Å, что соответствует изменению длины трансаннулярной связи в металлатранах при переходе от твердой фазы к газовой (данные газовой электронографии для силатранов) [140, 141]. Анализ электронной плотности в критических точках трансаннулярной связи в металлатранах элементов 14 группы показал, что сила взаимодействия $\text{M}\leftarrow\text{N}$ увеличивается в ряду: $\text{Si}\leftarrow\text{N} < \text{Ge}\leftarrow\text{N} < \text{Sn}\leftarrow\text{N} < \text{Pb}\leftarrow\text{N}$ [139].

Весьма интересным частным случаем влияния кристаллических сил на структуру герматранов является изменение угла N-Ge-C в 1-(*o*-толил)-герматране [133]. В кристалле, как было сказано выше, он равен 144.2(8)°, хотя стандартное значение этого угла лежит в пределах 175–180°. Расчетное значение этого угла (метод MNDO) составляет 178.4°. Авторы объясняют этот факт тем, что, в связи с уменьшением углов C-Ge-O и $\Delta(\text{Ge})$ в кристалле уменьшаются и расстояния между атомами водорода метильной группы и атомов кислорода, что приводит к уменьшению угла N-Ge-C .

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАТРАНОВ ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

4.2.1. Дипольные моменты

В 1983 г. с использованием векторной схемы были определены дипольные моменты восьми герматранов и трех 2-карбагерматранов [10]. Авторы оценили дипольный момент связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ (направлен от атома азота к атому германия) в 1-замещенных герматранах в 2.6 ± 0.1 Д и в 1-замещенных 2-карбагерматранах в 1.8 ± 0.1 Д, что эквивалентно переносу 0.24 и 0.18 электрона соответственно. Таким образом показано, что при замене атома кислорода в экваториальном положении при атоме германия на группу CH_2 взаимодействие $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в герматранах ослабляется.

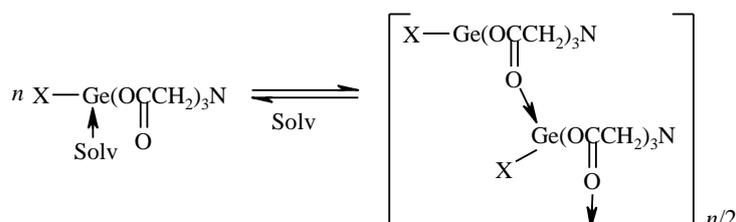
Для связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в силатранах значение дипольного момента составляет 2.2 Д [142, 143]. Разница между дипольными моментами связей $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ объяснена оценочным характером обеих величин [10]. Кроме того, по мнению авторов, увеличение дипольного момента трансаннулярной связи в металлатранах при переходе от кремния к германию закономерно, так как германий находится ниже кремния в Периодической системе элементов.

4.2.2. ИК и УФ спектроскопия

ИК спектры 1-замещенных герматранов впервые были зарегистрированы в 1979 г. [9]. Колебания в области 515–1280 cm^{-1} были приписаны колебаниям герматранового фрагмента, однако полоса поглощения, которую можно было бы отнести к колебанию связи Ge-N , авторами не указана.

При исследовании строения 1-фтор-, 1-хлор- и 1-трифторметилгерматранов методом рамановской спектроскопии было предположено, что слабая полоса в районе 260–270 см⁻¹ отвечает колебанию связи Ge–N, хотя в то же время эта полоса может относиться к деформационным колебаниям фрагмента GeO₃ [38, 66].

Методом ИК спектроскопии установлено наличие равновесия для 1-замещенных 3,7,10-герматранонов, т. е. атом германия в этих соединениях гексакоординирован [106].

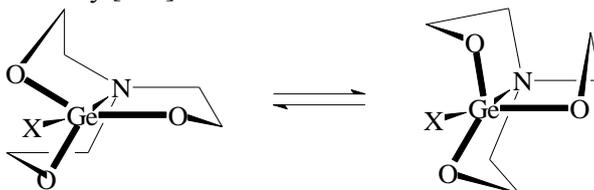


При изучении зависимостей ИК спектра 1-гидрогерматрана от температуры и растворителя показано, что эти зависимости выражены слабее, чем соответствующие для 1-гидросилатрана [144]. Авторы полагают, что это может свидетельствовать об усилении взаимодействия M←N в металлатранах при переходе от кремния к германию.

Необходимо отметить, что этому выводу противоречат данные, полученные при исследовании УФ спектров 1-алкилзамещенных металлатранов [145]. Коротковолновый сдвиг полос поглощения металлатранов (в воде) по сравнению с модельным соединением (Et₃N) авторы объяснили образованием трансаннулярной связи M←N; так как для силатранов сдвиг больше, чем для герматранов, было высказано предположение о большей силе взаимодействия Si←N (хотя это может объясняться также тем, что полосы группы атома германия лежат в более длинноволновой области по сравнению с группой атома кремния).

4.2.3. Спектроскопия ЯМР ¹H

Спектры ЯМР ¹H герматранов впервые были систематически исследованы в 1979 г. Воронковым с сотрудниками [146]. Общий вид спектра ЯМР ¹H атранового остова, N(CH₂CH₂O)₃Ge, представляет собой систему сигналов (AA'XX')₃, проявляющуюся в виде двух уширенных триплетов. В молекулах металлатранов возможны конформационные переходы, которые протекают, как было показано с использованием двухмерной спектроскопии ЯМР ¹H (NOESY), не по синхронному, а по многуступенчатому механизму [147].



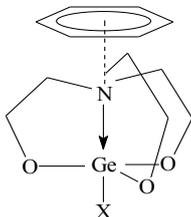
В CDCl_3 центр мультиплета группы OCH_2 лежит в области 3.76–3.97 м. д., а группы NCH_2 – 2.76–2.98 м. д. Различие ХС двух мультиплетов постоянно и составляет ~ 1 м. д. Это свидетельствует о передаче электронного влияния заместителя не только через систему σ -связей атранового скелета, но и через связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$. Следует отметить, что, хотя, согласно данным РСА, при замене одного экваториального атома кислорода на группу CH_2 связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ удлиняется, на передаче электронного влияния заместителя через трансаннулярную связь это не сказывается [111]. Введение заместителей в положения 3, 7, 10 атранового остова сильно усложняет вид спектра ПМР. Анализ подобным систем посвящены работы [13, 148].

Были вычислены [148] корреляционные зависимости между химическими сдвигами протонов атранового скелета и электронными константами заместителя при атоме германия общего вида

$$\delta \text{ } ^1\text{H} = \delta_0 + a\sigma_i + b\sigma_j \text{ (где } \sigma_i = \sigma^*, \sigma_j = 0; \sigma_i = \sigma_l, \sigma_j = \sigma_R^0 \text{ и } \sigma_i = \text{F}, \sigma_j = \text{R}).$$

Видно, что более электроотрицательный заместитель при атоме германия усиливает взаимодействие $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ [149]; центры мультиплетов при этом сдвигаются в слабое поле. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H был предложен ряд, в котором связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в металлатранах $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Z}]$ ослабляется: $\text{Z: O}=\text{V} > \text{O}=\text{Mo}(\text{OH}) > \text{B} \gg \text{CH}_3\text{Ge} \approx \text{CH}_3\text{Si}$ [149].

Сигналы протонов групп NCH_2 в спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном в C_6D_6 , существенно сдвигаются в сильное поле; сигналы протонов групп OCH_2 также смещаются в сильное поле, но в меньшей степени. Сделано предположение о связи этого эффекта с образованием комплекса с переносом заряда за счет положительного заряда на атоме азота в герматранах как следствие трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ [150].



При переходе от герматранов, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeX}$, к герматранонам, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_{3-n}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{GeX}$, замена группы CH_2 в 3, 7, 10 положениях на группу $\text{C}=\text{O}$ усиливает связь германий–азот [107], о чем свидетельствует (согласно [151]) смещение мультиплетов групп $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ в слабое поле (при $n = 1, 2$) по сравнению с незамещенными герматранами.

В 1-замещенных гомогерматранах связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ также более прочная (согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H), чем в соответствующих герматранах [81], хотя для производных кремния наблюдается обратная зависимость.

4.2.4. Спектроскопия ЯМР ^{13}C и ^{17}O

На примере силатранов было показано, что химические сдвиги сигналов атомов ^{13}C атранового остова практически не зависят от природы апикального заместителя при атоме металла, поэтому сделать вывод о степени координационного взаимодействия кремний–азот не представляется

возможным [119, 152]. Однако группы Лукевица с сотрудниками и Миронова, исходя из полученных ими данных спектров ЯМР ^{13}C , полагают, что степень координационного взаимодействия $\text{M}\leftarrow\text{N}$ для 1-замещенных производных уменьшается в ряду [81, 111]

силатраны > *гомосилатраны* > *гомogerматраны* > *герматраны* >
> *2-карбагерматраны*.

Проведена оценка значений индукционных (σ_I) и резонансных (σ_R^0) параметров заместителей $(\text{RO})_3\text{Ge}$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ge}$ в соответствующих фенильных производных. Полученные данные указывают, по мнению авторов [153], на более высокую донорную способность герматранильной группы по сравнению с таковой для триалкоксигермильной группы.

Образование атранового цикла практически не влияет на химические сдвиги атомов ^{17}O герматранового остова [154].

4.2.5. Спектроскопия ЯМР ^{15}N и ^{73}Ge

Спектры ЯМР на ядрах, непосредственно участвующих в образовании связи $\text{Ge}\text{--}\text{N}$, безусловно могут дать полезную информацию о природе этой связи. К сожалению, регистрация спектров ЯМР ^{73}Ge сопряжена с большими техническими сложностями, поэтому экспериментальных данных по химическим сдвигам атома германия в герматранах мало [81, 86, 155]. Методом гетероядерной спектроскопии ЯМР ИНДОП $^1\text{H}\text{--}\{^{73}\text{Ge}\}$ на примере семи герматранов общей формулы $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeOR}$ показано, что константа экранирования атома германия для герматранов выше, чем для тетраалкоксигерманов. Это может свидетельствовать о повышении координации атома германия в герматранах [81, 155].

При исследовании спектров ЯМР ^{15}N были получены данные, которые интерпретировались по-разному. Поскольку сигнал атома азота смещается в слабое поле по сравнению с модельным соединением (триэтиламин), это свидетельствует о существовании связи $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$ [81, 156–158], причем в герматранах с введением каждой следующей группы $\text{C}=\text{O}$ связь упрочняется [156]. Значения химического сдвига атома ^{15}N линейно зависят от электронной константы заместителя σ_X^* . Воронков с сотрудниками [157] на основании данных спектров ЯМР ^{15}N полагают, что связь $\text{M}\text{--}\text{N}$ в металлатранах $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Z}]$ упрочняется в ряду: $\text{Z} = \text{RGe} \approx \text{RSn} < < \text{RSi} < \text{O}=\text{V} \leq \text{B} \approx \text{O}_2\text{Mo}$. Лукевиц с сотрудниками, основываясь на меньшем влиянии замены растворителя на химический сдвиг атома ^{15}N в герматранах по сравнению с силатранами, высказали мнение, что связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ может быть прочнее связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ [158], но позднее, получив больше данных, пришли к заключению о меньшем переносе заряда с атома азота на атом германия [81].

4.2.6. Масс-спектрометрия и другие физико-химические методы

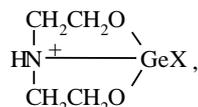
При помощи описанных выше методов структура герматранов исследовалась в кристаллической и жидкой фазах. Очевидно, что строение вещества в газовой фазе может принципиально отличаться от его строения в конденсированной фазе. Для силатранов структура 1-метил- и 1-фтор-

производных была исследована методом газовой электронографии [140, 141]. Длина связи кремний–азот в этих соединениях по сравнению с твердой фазой больше на $\sim 0.2\text{--}0.3$ Å. Герматраны методом газовой электронографии не исследовались, однако косвенные сведения о свойствах связи германий–азот в газовой фазе можно получить из данных масс-спектрометрии электронного удара [29, 56, 71, 159–161].

Распад герматранов $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeX}$ под действием электронного удара может осуществляться двумя путями. Первый тип распада представляет собой последовательный выброс нейтральных молекул CH_2O и частиц $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ из герматранового остова с сохранением связи Ge-X ; второй – отрыв заместителя X с образованием герматранил-катиона, который далее распадается с выбросом нейтральных молекул CH_2O и частиц $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Введение в герматрановый скелет алкильных или арильных заместителей также не меняет путей распада [39]. Герматраноны менее устойчивы в этих условиях, так как в спектрах отсутствует сигнал молекулярного иона; под действием электронного удара они распадаются с выбросом CH_2O или CO_2 [106].

Анализ достаточно большого количества экспериментальных данных позволил [162] предположить отсутствие связи германий–азот в герматранах в газовой фазе. Этот вывод был сделан на основании того, что в отличие от силатранов [163], в масс-спектрах герматранов:

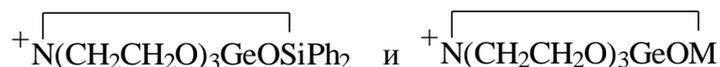
- 1) высок вклад аминного пути распада (образование иона $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O})$),
- 2) практически отсутствует перегруппировочный ион



3) нет аномальной зависимости интенсивности иона $[\text{M}^+ - \text{X}]$ от природы X (т. е. расчетная интенсивность соответствует экспериментальной).

Систематическое исследование распада под действием электронного удара герматранов, содержащих в положении 1 гетарильный заместитель, также показало предпочтительность аминного пути распада [29, 160].

Интересный частный случай распада герматранов $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeOSiPh}_3$, $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ge}]_2\text{CH}_2$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ отметили авторы [164]. Распад протекает с выбросом одной фенильной группы в случае 1-трифенилсилоксигерматрана, и триэтанолламинного остатка – в случае бис(металлатранил)метанов, и образованием в качестве самых интенсивных – ионов с возможной структурой



При исследовании масс-спектров CI (химическая ионизация) [165] и FAB (бомбардировка быстрыми атомами) [166], которые регистрируются в жидкой фазе, аминный путь распада отсутствует, что еще раз подтверждает наличие связи $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ в герматранах в жидкой фазе.

Еще одним изящным доказательством существования этой связи в жидкой фазе являются данные, полученные при исследовании поведения герматранов в условиях ВЭЖ-хроматографии. Разницу экспериментальных и вычисленных значений времени удерживания ($\delta I_{N \rightarrow Ge}$), линейно связанную с $\Delta\mu$ (разница между экспериментальным и вычисленным дипольными моментами) $\delta I = -500 + 231 \Delta\mu$ ($r = 0.93$, $n = 11$), авторы [167] объясняют существованием связи $Ge \leftarrow N$ в изученных условиях.

Таким образом, согласно литературным данным, существование связи $Ge \leftarrow N$ в герматранах в твердой фазе и в растворе можно считать надежно доказанным. В газовой фазе это взаимодействие если и существует (что было показано расчетными методами), то оно весьма незначительно. Вопрос о сравнительной силе связи $M \leftarrow N$ ($M = Ge, Si$) остается открытым, так как литературные данные противоречивы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982).
2. J. K. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 233 (1994).
3. V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Pt 1, 1447, Ed. Z. Rapoport, Y. Apeloig, John Wiley & Sons, 1998.
4. Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, *Металлорг. химия*, **1**, 260 (1988).
5. E. Lukevics, S. Germane, L. Ignatovich, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 543 (1992).
6. R. C. Mehrotra, G. Chandra, *Indian J. Chem.*, **3**, 497 (1965).
7. M. G. Voronkov, G. I. Zelchan, A. Lapsina, W. A. Pestunovich, *Z. Chem.*, **8**, 214 (1968).
8. М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, *Силатраны*, Наука, Новосибирск, 1978.
9. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. В. Сони́на, В. С. Никитин, М. В. Полякова, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **49**, 1516 (1979).
10. Г. Н. Карцев, Г. А. Акиншина, С. И. Игнатьева, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, *ЖОХ*, **53**, 1795 (1983).
11. Н. А. Викторов, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **55**, 1051 (1985).
12. Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, О. А. Домброва, С. Н. Тандура, Д. А. Иващенко, В. С. Никитин, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **55**, 1361 (1985).
13. Т. К. Гар, О. Н. Чернышева, В. Н. Бочкарев, А. Е. Чернышев, С. Н. Тандура, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **55**, 2510 (1985).
14. Т. К. Гар, О. Н. Чернышева, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **57**, 387 (1987).
15. О. А. Домброва, Т. К. Гар, Д. А. Иващенко, В. С. Никитин, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **57**, 392 (1987).
16. В. Ф. Миронов, О. Н. Чернышева, Т. К. Гар, *ЖОХ*, **58**, 2282 (1988).
17. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, *Металлорг. химия*, **4**, 614 (1991).
18. К. В. Павлов, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, *Металлоорг. химия*, **5**, 1130 (1992).
19. Н. А. Викторов, К. В. Павлов, В. Ф. Миронов, В. И. Шипилов, А. И. Дудников, В. В. Михалшин, В. Ю. Савельев, Н. С. Мамков, Р. Л. Алексанян, В. В. Борисов, *Хим.-фарм. журн.*, **26**, № 11–12, 72 (1992).
20. К. В. Павлов, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **64**, 616 (1994).
21. В. В. Щербинин, К. В. Павлов, И. П. Шведов, О. С. Корнева, Л. Г. Менчиков, О. М. Нефедов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1711 (1997).
22. S. P. Narula, S. Soni, R. Shankar, R. K. Chadha, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3055 (1992).
23. M. H. P. Van Genderen, H. M. Buck, *Magn. Res. Chem.*, **25**, 872 (1987).
24. Э. Я. Лукевиц, С. К. Германе, О. А. Пудова, Н. П. Ерчак, *Хим.-фарм. журн.*, **13**, № 10, 52 (1979).
25. Э. Я. Лукевиц, С. К. Германе, А. А. Зидермане, А. Ж. Дауварте, И. М. Кравченко, М. А. Трушуле, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, В. И. Ширяев, *Хим.-фарм. журн.*, **18**, № 2, 154 (1984).

26. Э. Лукевиц, Л. М. Игнатович, Ю. Ю. Попелис, *ЖОХ*, **54**, 129 (1984).
27. Э. Лукевиц, Л. Игнатович, Л. Хохлова, С. Беляков, *ХГС*, 275 (1997).
28. E. Lukevics, L. Ignatovich, N. Porsyugova, S. Germane, *Appl. Organometal. Chem.*, **2**, 115 (1988).
29. Э. Лукевиц, Л. М. Игнатович, С. Розите, И. Зицмане, *Металлоорг. химия*, **3**, 773 (1990).
30. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, В. М. Носова, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **50**, 1764 (1980).
31. Э. Лукевиц, С. К. Германе, М. А. Трушуле, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, О. А. Домброва, Н. А. Викторов, *Хим.-фарм. журн.*, **22**, № 2, 163 (1988).
32. Т. К. Гар, О. А. Домброва, Н. Ю. Хромова, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **54**, 2590 (1984).
33. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, С. Н. Тандура, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **53**, 1800 (1983).
34. N. Kakimoto, K. Sato, T. Takada, M. Akiba, *Heterocycles*, **23**, 1493 (1985).
35. В. Толкунов, *ХГС*, 671 (1998).
36. Z. B. Zhang, L. S. Li, R. Y. Chen, *Heteroat. Chem.*, **10**, 73 (1999).
37. Л. Игнатович, С. Беляков, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *ХГС*, 688 (2000).
38. R. Eujen, A. Roth, D. J. Brauer, *Monatsh. Chem.*, **130**, 1341 (1999).
39. Р. Г. Карпенко, С. П. Колесников, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1198 (1999).
40. В. Ф. Миронов, А. К. Нуридджанян, А. Е. Феоктистов, *Металлоорг. химия*, **4**, 608 (1991).
41. Asai Germanium Research Institute, Japan, Jpn. Pat. 59031784; *Chem. Abstr.*, **101**, 91238 (1984).
42. Z. B. Zhang, R. Y. Chen, *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 989 (1996).
43. Z. B. Zhang, R. Y. Chen, *Heteroat. Chem.*, **7**, 521 (1996).
44. E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, O. Pudova, *Abstr. of Xth Intern. Conf. on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Bordeaux, France, 2001, 2P10.
45. D. A. Sorokin, S. S. Karlov, A. V. Churakov, P. L. Shutov, Yu. F., Oprunenko, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Abstr. of Xth Intern. Conf. on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Bordeaux, France, 2001, 1P32.
46. В. Ф. Миронов, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, *ЖОХ*, **51**, 954 (1981).
47. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, С. Н. Тандура, В. Н. Бочкарев, А. Е. Чернышев, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **52**, 2579 (1982).
48. М. Г. Воронков, Г. И. Зельчан, В. Ф. Миронов, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, *ХГС*, 227 (1968).
49. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, А. В. Кисин, в кн. *Химия элементоорганических соединений (элементы III–V групп)*, Наука, Москва, 1976, 33.
50. J. Ochs, M. Zeldin, R. Gsell, *Inorg. Synth.*, **16**, 229 (1976).
51. Z. B. Zhang, L. S. Li, R. Y. Chen, Q. M. Wang, Q. Zeng, *Chin. Chem. Lett.*, **8**, 9 (1997).
52. R. Y. Chen, L. Liu, Z. B. Zhang, *Heteroat. Chem.*, **6**, 503 (1995).
53. L. J. Mao, R. Y. Chen, W. Zhang, D. Y. He, *Chin. Chem. Lett.*, **6**, 1025 (1995).
54. N. Kakimoto, K. Sato, M. Akiba, T. Takada, Jpn. Pat. 61148186; *Chem. Abstr.*, **106**, 50464 (1987).
55. N. Kakimoto, K. Sato, T. Takada, M. Akiba, *Heterocycles*, **26**, 347 (1987).
56. И. Б. Мажейка, А. П. Гаухман, И. И. Соломенникова, А. Ф. Лапсиня, И. П. Уртане, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, *ЖОХ*, **54**, 123 (1984).
57. Q. Zeng, X. S. Zeng, Q. M. Wang, *Hecheng Huaxue*, **6**, 49 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 41205 (1998).
58. Q. M. Wang, R. Huang, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3153 (2000).
59. M. Z. Bai, L. F. Gen, L. J. Sun, Z. N. Xuan, *Huaxue Xuebao*, **47**, 355 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 118989 (1990).
60. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, О. Д. Фрид, *ЖОХ*, **56**, 638 (1986).
61. М. Г. Воронков, З. А. Овчинникова, В. П. Барышок, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 880 (1987).
62. М. Г. Воронков, З. А. Овчинникова, В. П. Барышок, *ЖОХ*, **57**, 2643 (1987).
63. Ю. Е. Овчинников, Ю. Т. Стручков, В. П. Барышок, З. А. Овчинникова, М. Г. Воронков, *Докл. РАН*, **330**, 464 (1993).
64. С. Тао, К. Zhang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **14**, 230 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 61940 (1984).
65. A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Kruger, *Chem. Ber.*, **122**, 271 (1989).
66. R. Eujen, E. Petrauskas, A. Roth, D. J. Brauer, *J. Organomet. Chem.*, **613**, 86 (2000).

67. L. Bihatsi, P. Hencsei, I. Kovacs, L. Kotai, HU Pat. 56109.
68. Y. Wan, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **32**, 79 (1993).
69. В. С. Шприро, Ю. А. Стреленко, Ю. А. Устынюк, Н. Н. Землянский, К. А. Кочешков, *ДАН*, **226**, 1128 (1976).
70. V. S. Shriro, Yu. A. Strelenko, Yu. A. Ustynyuk, N. N. Zemlyansky, K. A. Kocheshkov, *J. Organomet. Chem.*, **117**, 321 (1976).
71. М. Г. Воронков, Р. Г. Мирсков, А. Л. Кузнецов, В. Ю. Витковский, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, В. А. Пестунович, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1846 (1979).
72. G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, E. S. Alekseyeva, L. A. Aslanov, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Z. Naturforsch.*, **52 b**, 30 (1997).
73. G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Z. anorg. allg. Chem.*, **623**, 1144 (1997).
74. G. S. Zaitseva, L. I. Livantsova, M. Nasim, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Chem. Ber.*, **130**, 739 (1997).
75. G. S. Zaitseva, B. A. Siggelkow, S. S. Karlov, G. V. Pen'kovoy, J. Lorberth, *Z. Naturforsch.*, **53 b**, 1255 (1998).
76. G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, B. A. Siggelkow, E. V. Avtomonov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, J. Lorberth, *Z. Naturforsch.*, **53 b**, 1247 (1998).
77. G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, G. V. Pen'kovoy, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, B. A. Siggelkow, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *Z. anorg. allg. Chem.*, **625**, 655 (1999).
78. Г. С. Зайцева, С. С. Карлов, П. Л. Шутов, Б. А. Зиггельков, Й. Лорберт, *ЖОХ*, **69**, 518 (1999).
79. С. С. Карлов, П. Л. Шутов, Н. Г. Ахмедов, Й. Лорберт, Г. С. Зайцева, *ЖОХ*, **70**, 1053 (2000).
80. К. А. Кочешков, Н. Д. Колосова, Н. Н. Землянский, В. С. Шприро, в кн. *Биологически активные соединения элементов IVB группы*, Иркутск, 1977, 229.
81. Г. И. Зелчан, А. Ф. Лапсиня, И. И. Соломенникова, Э. Лукевиц, Э. Э. Лиепиньш, Э. Л. Купче, *ЖОХ*, **53**, 1069 (1983).
82. С. П. Князев, В. Н. Кирич, Н. В. Алексеев, А. А. Корлюков, И. А. Варнаевская, Е. А. Чернышев, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *ДАН*, **371**, 333 (2000).
83. N. Kakimoto, K. Sato, M. Akiba, T. Takada, Jpn. Pat. 61148185; *Chem. Abstr.*, **106**, 50463 (1987).
84. V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **548**, 295 (1997).
85. М. Насим, Л. И. Ливанцова, Д. П. Крутько, Г. С. Зайцева, В. С. Петросян, *Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия*, **31**, 289 (1990).
86. E. Lukevics, L. Ignatovich, N. Shilina, S. Germane, *Appl. Organometal. Chem.*, **6**, 261 (1992).
87. В. Ф. Миронов, *Металлоорг. химия*, **6**, 243 (1993).
88. М. Г. Воронков, З. А. Овчинникова, Л. С. Романенко, В. П. Барышок, *Металлоорг. химия*, **2**, 1308 (1989).
89. M. Nasim, L. I. Livantsova, G. S. Zaitseva, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **403**, 85 (1991).
90. М. Г. Воронков, З. А. Овчинникова, В. П. Барышок, *Металлоорг. химия*, **4**, 1194 (1991).
91. E. Lukevics, S. Belyakov, P. Arsenyan, J. Popelis, *J. Organomet. Chem.*, **549**, 163 (1997).
92. S. N. Nikolaeva, K. Megges, J. Lorberth, V. S. Petrosyan, *Z. Naturforsch.*, **53b**, 973 (1998).
93. J. Satge, G. Rima, M. Fatome, H. Sentenac-Roumanou, C. Lion, *Eur. J. Med. Chem.*, **24**, 48 (1989).
94. М. Насим, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1991.
95. M. Nasim, G. S. Zaitseva, V. S. Petrosyan, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **35B**, 1257 (1996).
96. S. S. Karlov, P. L. Shutov, N. G. Akhmedov, M. A. Seip, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **598**, 387 (2000).
97. S. S. Karlov, P. L. Shutov, A. V. Churakov, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **627**, 1 (2001).
98. G. S. Zaitseva, M. Nasim, L. I. Livantsova, V. A. Tafenko, L. A. Aslanov, V. S. Petrosyan, *Heteroatom. Chem.*, **1**, 439 (1990).

99. J. Li, Q. Xie, J. Wang, H. Liu, H. Wang, X. Yao, *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*, **5** (2), 26 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 9909 (1999).
100. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, *ХГС*, 43 (1969).
101. В. И. Рахлин, Л. П. Петухов, М. Г. Воронков, В. З. Штеренберг, Р. Г. Мирсков, Н. К. Ярош, В. А. Пестунович, *ЖОХ*, **52**, 2373 (1982).
102. С. С. Карлов, Дис. канд. хим. наук, Москва, 2000.
103. Н. В. Алексеев, С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, С. Н. Тандура, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **52**, 2136 (1982).
104. P. Livant, J. Northcott, T. R. Webb, *J. Organomet. Chem.*, **620**, 133 (2001).
105. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **50**, 1894 (1980).
106. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Д. А. Иващенко, С. Н. Тандура, А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, Н. А. Минаева, В. С. Никитин, Н. В. Алексеев, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **53**, 1324 (1983).
107. E. Kurpe, E. Liepins, A. Lapsina, G. Zelchan, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **251**, 15 (1983).
108. А. Б. Ильяхин, Л. М. Школьникова, И. И. Сейфулина, Т. П. Баталова, Н. М. Дятлова, *Коорд. химия*, **17**, 795 (1991).
109. N. Kakimoto, K. Sato, M. Matsui, T. Takada, M. Akiba, *J. Organomet. Chem.*, **316**, C17 (1986).
110. N. Kakimoto, K. Sato, M. Matsui, T. Takada, M. Akiba, *Heterocycles*, **24**, 3047 (1986).
111. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, С. Н. Тандура, В. М. Носова, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **52**, 622 (1982).
112. Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. Ф. Миронов, *ЖОХ*, **51**, 953 (1981).
113. M. Kosugi, T. Tanji, Y. Tanaka, A. Yoshida, K. Fugami, M. Kameyama, T. Migita, *J. Organomet. Chem.*, **508**, 255 (1996).
114. G. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics*, **8**, 2772 (1989).
115. Y. Wan, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 141 (1995).
116. P. L. Shutov, S. S. Karlov, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Z. Naturforsch.*, **56 b**, 137 (2001).
117. P. L. Shutov, S. S. Karlov, A. V. Churakov, K. Harms, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, in *Abstr. of Xth Intern. Conf. on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Bordeaux, France, 2001, 1P33.
118. C. L. Frey, G. E. Vogel, J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 996 (1961).
119. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, *Усп. химии*, **49**, 789 (1980).
120. S. Gradock, E. A. Ebsworth, J. B. Muiry, *J. Chem. Soc. D*, 25 (1975).
121. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, *Усп. химии*, **45**, 1316 (1976).
122. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, *ДАН*, **235**, 136 (1977).
123. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, Г. К. Балахчи, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 622 (1985).
124. W.-J. Lai, M.-D. Chen, S.-Z. Hu, *Jiegou Huaxue*, **11**, 442 (1992); *Chem. Abstr.*, **120**, 270596 (1994).
125. a) L. Ignatovich, S. Belyakov, E. Lukevics, *Abstr. of XII FECEM Conf. Organometallic Chemistry*, Prague, Czech Republic, 1997, PA 51. b) L. Ignatovich, Dissertation Dr. habil. chem., Riga, 1998.
126. Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, *ХГС*, 617 (1973).
127. S. N. Gurkova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, N. V. Alekseev, T. K. Gar, N. J. Chromova, *J. Organomet. Chem.*, **268**, 119 (1984).
128. С. Н. Гуркова, С. Н. Тандура, А. В. Кисин, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Р. И. Сегельман, *Журн. структур. химии*, **23** (4), 101 (1982).
129. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, И. Р. Сегельман, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **22** (6), 156 (1981).
130. Н. В. Алексеев, С. Н. Гуркова, С. Н. Тандура, В. М. Носова, А. Н. Гусев, Т. К. Гар, Р. И. Сегельман, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **22** (6), 135 (1981).
131. E. Lukevics, S. Belyakov, L. Ignatovich, N. Shilina, *Bull. Soc. Chim. France*, **132**, 545 (1995).
132. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, И. Р. Сегельман, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **24** (2), 83 (1983).
133. E. Lukevics, L. Ignatovich, S. Belyakov, *J. Organomet. Chem.*, **588**, 222 (1999).

134. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **26** (2), 154 (1985).
135. А. А. Кемме, Л. М. Игнатович, Э. Я. Лукевиц, Я. Я. Блейделис, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 96 (1984).
136. P. Hencsei, L. Parkanyi, V. F. Mironov, *Main Group Met. Chem.*, **14**, 13 (1991).
137. A. Greenberg, G. Wu, *Struct. Chem.*, **1**, 79 (1990).
138. S. Belyakov, L. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **577**, 205 (1999).
139. S. S. Karlov, D. A. Tyurin, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Abstr. of Xth Intern. Conf. on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Bordeaux, France, 2001, 2P3.
140. Q. Shen, R. L. Hildebrandt, *J. Mol. Struct.*, **64**, 257 (1980).
141. G. Forgacs, M. Kolonits, I. Hargittai, *Struct. Chem.*, **1**, 245 (1990).
142. М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан, *ХГС*, 58 (1965).
143. Э. И. Шимаева, О. А. Самарина, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков, А. М. Пудовик, *ДАН*, **222**, 876 (1975).
144. М. Г. Воронков, Д.-С. Д. Торяшинова, Э. П. Бродская, Е. Е. Шестаков, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1758 (1985).
145. В. А. Петухов, Л. П. Гудович, Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, *ХГС*, 968 (1969).
146. М. Г. Воронков, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, А. Л. Кузнецов, Р. Г. Мирсков, Г. И. Зельчан, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, В. А. Пестунович, *ДАН*, **248**, 134 (1979).
147. Э. Л. Купче, Э. Э. Лиепиньш, Э. Лукевиц, *ХГС*, 129 (1987).
148. А. Ю. Червинский, М. Ю. Зубрицкий, Л. М. Капкан, *Укр. хим. журн.*, **60**, 440 (1994).
149. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, А. Ф. Лапсиня, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, в кн. *Химия гетероциклических соединений*, Сб. 2, Зинатне, Рига, 1970, 348.
150. Э. Э. Лиепиньш, И. С. Биргеле, Э. Л. Купче, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **57**, 1723 (1987).
151. С. Н. Тандура, В. А. Пестунович, Г. И. Зельчан, В. П. Барышок, Ю. А. Лукина, М. С. Сорокин, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 295 (1981).
152. С. Н. Тандура, М. Г. Воронков, А. В. Кисин, Н. В. Алексеев, Е. Е. Шестаков, З. А. Овчинникова, В. П. Барышок, *ЖОХ*, **54**, 2012 (1984).
153. В. И. Глухих, М. Г. Воронков, О. Г. Ярош, С. Н. Тандура, Н. В. Алексеев, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, *ДАН*, **258**, 387 (1981).
154. Э. Лиепиньш, И. Цицмане, Г. Зелчан, Э. Лукевиц, *ЖОХ*, **53**, 245 (1983).
155. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, Б. З. Штеренберг, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 959 (1980).
156. E. Kurse, E. Liepins, A. Lapsina, I. Urtane, G. Zelchan, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **279**, 343 (1985).
157. В. А. Пестунович, Б. З. Штеренберг, С. Н. Тандура, В. П. Барышок, М. Г. Воронков, Н. В. Алексеев, Н. Ю. Хромова, Т. К. Гар, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2179 (1980).
158. Э. Э. Лиепиньш, А. Ф. Лапсиня, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, **371** (1980).
159. M. Zeldin, J. Ochs, *J. Organomet. Chem.*, **86**, 369 (1975).
160. С. Х. Розите, И. Б. Мажейка, А. П. Гаухман, Н. П. Ерчак, Л. Игнатович, Э. Лукевиц, *Металлоорг. химия*, **2**, 1389 (1989).
161. А. А. Азизов, П. И. Захаров, Ю. А. Устынюк, В. С. Шриро, Н. Д. Колосова, Н. Н. Землянский, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1430 (1976).
162. А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, *ЖОХ*, **57**, 154 (1987).
163. А. Е. Чернышев, В. Н. Бочкарев, В. Ю. Витковский, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **55**, 1354 (1985).
164. В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, А. Н. Поливанов, Н. Н. Силкина, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Б. М. Золотарев, *ЖОХ*, **50**, 2145 (1980).
165. S. Rozite, I. Mažeika, A. Gaukhman, N. P. Erchak, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **384**, 257 (1990).
166. I. Mažeika, S. Grinberga, A. P. Gaukhman, G. I. Zelchan, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **426**, 41 (1992).
167. V. D. Shatz, V. A. Belikov, G. I. Zelchan, I. I. Solomennikova, N. P. Yerchak, O. A. Pudova, E. Lukevics, *J. Chromatogr.*, **200**, 105 (1980).

168. Л. О. Атовмян, Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме, Р. П. Шибаяева, *Журн. структур. химии*, **11**, 318 (1970).
169. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Р. П. Шибаяева, *Журн. структур. химии*, **14**, 103 (1973).
170. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, *Журн. структур. химии*, **25** (3), 135 (1984).
171. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, И. Р. Сегельман, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **24** (1), 162 (1983).
172. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. А. Викторов, *Журн. структур. химии*, **26** (1), 144 (1985).
173. P. Hencsei, L. Parkanyi, V. F. Mironov, *Z. Kristallogr.*, **209**, 632 (1994).
174. Э. Лукевиц, Л. М. Игнатович, *XTC*, 725 (1992).
175. P. Hencsei, L. Parkanyi, V. F. Mironov, *Z. Kristallogr.*, **209**, 630 (1994).
176. С. Н. Гуркова, А. Н. Гусев, И. Р. Сегельман, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, *Журн. структур. химии*, **24** (3), 181 (1983).
177. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, О. А. Домброва, Т. К. Гар, *Журн. структур. химии*, **28** (2), 189 (1987).
178. L. Ignatovich, S. Belyakov, E. Lukevics, *Abstr. of 9th IUPAC Symp. on Organometallic Chemistry*, Göttingen, Germany, 1997, P30.
179. А. В. Чураков, Л. Г. Кузьмина, С. С. Карлов, П. Л. Шутов, Г. С. Зайцева, *Коорд. химия*, **25**, 870 (1999).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва 119899, Россия
e-mail: SSK.SSK@mail.ru.com

Поступило в редакцию 14.09.2001