

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. Ломоносова

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ
УДК 547.245'246:547.26'127

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии



Селина Анастасия Александровна

**Соединения кремния, германия и бора с расширенной координацией
на основе алканоломинов**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Москва – 2005

Работа выполнена в лаборатории координационных металлоорганических соединений
кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Научный руководитель:

к.х.н., доц. Зайцева Галина Степановна

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Иоффе Сема Лейбович (Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН)

д.х.н., гл.н.с. Ковалев Владимир Васильевич
(Химический факультет МГУ)

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита состоится "21" декабря 2005 года в 11 часов на заседании Диссертационного
совета Д.501.001.69 по химическим наукам при Московском государственном университете
им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический
факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан "21" ноября 2005 года.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
доктор химических наук



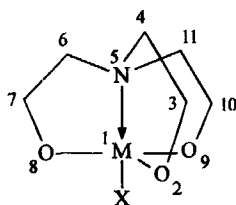
Т. В. Магдеснева

2006-4
22829

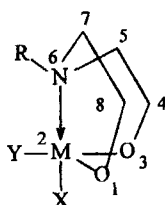
2219082

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Соединения, содержащие атом элемента главной подгруппы с расширенной координационной сферой, являются объектами интенсивных исследований. В этих соединениях за счет образования гипервалентного связывания координационная сфера элемента содержит формально большее число электронов, чем необходимо для формирования конфигурации инертного газа. К настоящему времени исследовано огромное количество подобных производных, однако перспективы их использования в прикладных областях в большинстве случаев не рассматривались. Исключением являются циклические эфиры пентакоординированных элементов 14 группы – металлатраны и металлоканы ($M = \text{Si}, \text{Ge}$), для которых обнаружен широкий спектр биологической активности. В то же время даже для наиболее исследованных производных



А



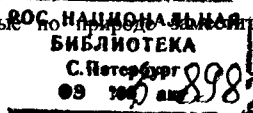
Б

триэаноламина (тип А) имеющиеся в литературе сведения по химии соединений, содержащих заместители в каркасе молекулы, весьма ограничены и носят отрывочный характер. При этом очевидно, что накопление заместителей при атомах углерода атранового фрагмента должно оказать существенное влияние как на

структуру, так и на реакционную способность молекулы в целом. Малоисследованными на сегодняшний день остаются ближайшие аналоги металлатранов – металлоканы (тип Б, $M = \text{Ge}$), содержащие в качестве лиганда тридентатный остаток диалканоламина. Особенностью структуры металлоканов является предоставление более широких возможностей для варьирования заместителей как при атоме элемента, так и непосредственно при атоме азота, выступающем в качестве донора электронной плотности. Введение разнообразных заместителей в молекулы атранов и оканов позволяет изменять степень гипервалентного связывания, а от соединений с различной силой трансаннулярного взаимодействия можно ожидать проявления принципиально разных полезных свойств.

В связи с вышеизложенным **актуальным** является целенаправленный синтез ранее неизвестных металлатранов и металлоканов, содержащих различные по своим стерическим и электронным свойствам заместители при атомах металла, атомах углерода атранового и оканового скелетов, а в случае металлоканов и при атоме азота. В ходе последующего изучения их структуры и химического поведения можно обоснованно рассчитывать на получение новых данных о природе связи $M \leftarrow N$, а также о влиянии этой связи на свойства элементоорганического производного в целом.

Целью настоящей работы являлся синтез металлатранов ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}$) и металлоканов ($M = \text{Ge}$), содержащих различные по своим стерическим и электронным свойствам заместители, в том числе



фенильные группы при атомах углерода атранового и оканового скелетов; систематическое исследование структурных особенностей полученных соединений и их реакционной способности.

Научная новизна и практическая значимость работы. Получены данные о строении, реакционной способности, возможностях синтетического применения силатранов, герматранов и боратранов, содержащих фенильные группы при атомах углерода атранового скелета. Показано, что эффективными методами синтеза указанных соединений являются реакция переоокислирования и функционализация простых и относительно легкодоступных 1-замещенных металлатранов $N(CH_2CH_2O)_2(CHR^3CR^1R^2O)M$ X (X = Br, OSiMe₃, OSO₂CF₃)

Проведено систематическое исследование широкого набора элементзамещенных ацетиленов, содержащих при тройной связи как пентакоординированный (атранильный), так и тетракоординированный (Alk₃M, (AlkO)₃M, Ph₃M) атом элемента, в реакциях с различными электрофильными реагентами (Br₂, *n*-Bu₄NBr₃, KICl₂). Показано, что электронные свойства заместителя определяют путь протекания реакции по одному из двух возможных направлений: с разрывом связи M–C или с образованием аддукта. В случае присоединения к тройной связи основное влияние на геометрию получающегося дигалогенида оказывает стерический объем элементсодержащей группы.

Синтезировано 12 новых гермоканов $RN(CH_2CH_2O)(CHR^3CR^1R^2O)GeX_2$ (R = Me, Ph; R¹, R², R³ = H, Ph; X = Me, Hal, Flu), являющихся представителями малоисследованного класса соединений. Изучено химическое поведение дигалогенгермоканов в реакциях с литиевыми и оловоорганическими реагентами. Рентгеноструктурное исследование полученных соединений показало, что определяющее влияние на силу трансаннулярного взаимодействия Ge←N в этих производных оказывает природа заместителей X при атоме германия.

Структуры 25 полученных в настоящей работе металлатранов и гермоканов, а также тетракоординированных элементоорганических соединений исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Строение 3- и 4-фенилзамещенных металлатранов в растворе установлено с помощью двумерной спектроскопии ЯМР 2D NOESY, COSY.

Публикации и апробация работы. Основное содержание работы изложено в восьми статьях и трех тезисах докладов. Отдельные результаты исследования были представлены и докладывались на XXXV Международной конференции по координационной химии (Хайдельберг, Германия, 2002 г.) и на Международной конференции «Современные тенденции в химии элементоорганических и высокомолекулярных соединений» (Москва, 2004 г.).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных по синтезу, физико-химическому исследованию и реакционной способности соединений оканового типа кремния и германия, обсуждения результатов собственного исследования, описания подробностей экспериментов, выводов и списка цитируемой литературы

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

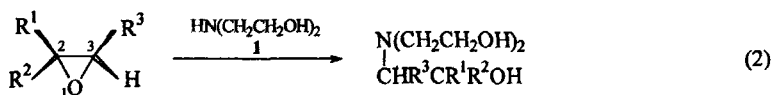
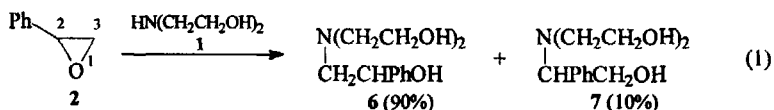
1. Металлатраны (M = Si, Ge, B) с фенильными заместителями в атрановом остове

Наиболее широко применяемым и разработанным методом генерирования атранового фрагмента является реакция переоалкоксилирования – взаимодействие триалкоксипроизводных кремния, германия и бора с *трис*(2-гидроксиалкил)аминами (триалканоламинами). Алкоксиды кремния, германия и бора являются сравнительно легкодоступными соединениями, поэтому реакция переоалкоксилирования с успехом может быть использована для синтеза производных атранового ряда всех трех рассматриваемых элементов. Этот метод, преимуществами которого являются простота выделения и высокие выходы продуктов, и был выбран нами в качестве оптимального при получении большого набора фенилзамещенных металлатранов.

В связи с этим важным разделом нашей работы было осуществление синтеза исходных триалканоламинов с различным числом и расположением фенильных заместителей

1.1. Синтез триалканоламинов

Для синтеза триалканоламинов, содержащих фенильные заместители, мы использовали взаимодействие диэтанолamina (1) с набором оксиранов 2-5. Реакция диэтанолamina (1) с окисью стирола (2) протекает по двум направлениям. В случае 2,2-дифенилоксирана (5) обнаружен только один продукт, образованный путем раскрытия цикла по связи C₃–O.



3: R¹ = H; R² = R³ = Ph (*рац*-)

4: R¹ = R³ = Ph; R² = H

5: R¹ = R² = Ph; R³ = H

8: R¹ = H, R² = R³ = Ph (*эритро*-)

9: R¹ = R³ = Ph; R² = H (*мезо*-)

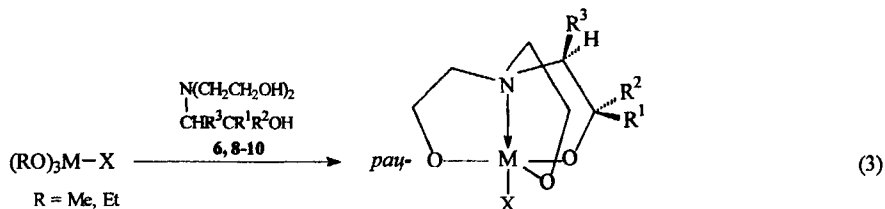
10: R¹ = R² = Ph; R³ = H

1.2. Синтез металлатранов с использованием реакции переоалкоксилирования

Выбор заместителей при атоме кремния и германия в целевых продуктах был не случаен. Силатраны, содержащие хлорметильную группу, например, хорошо известное соединение N(CH₂CH₂O)₃SiCH₂Cl («мивал»), обладают широким спектром биологической активности. В то же время известно, что введение фенильной группы в атрановый остов (но не непосредственно к атомам кремния и германия) уменьшает токсичность металлатранов. Можно ожидать, что аналоги мивала с различным взаимным расположением фенильных групп в атрановом фрагменте будут представлять интерес как потенциально биологически

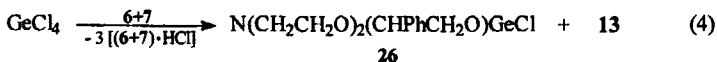
активные соединения 1-(Фенилэтинил)металлатраны привлекательны возможностью дальнейшей функционализации заместителя, а также тем, что часто дают кристаллы, пригодные для исследования методом РСА.

Нами получен ряд новых металлатранов **13-25**, содержащих одну и две фенильные группы с различным взаимным расположением. Взаимодействие (фенилэтинил)алкоксидов кремния и германия, а также триметилбората с триалканоламинами проходит в отсутствие катализатора. Напротив, (хлорметил)триметоксисилан реагирует только в присутствии каталитических количеств КОН. При получении соединений **13** и **14** из смеси **6 + 7** (9 : 1) реакционные смеси содержат также соответствующие 4-фенилизомеры (данные спектров ЯМР), однако образцы 3-фенилзамещенных соединений удастся выделить в аналитически чистом виде.

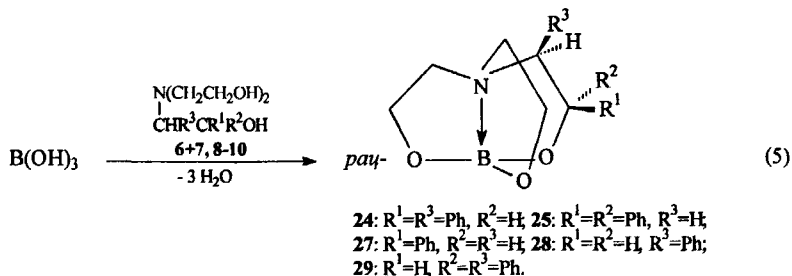


- 13.** M = Ge, X = Cl, R¹=Ph, R²=R³=H; **14.** M = Ge, X = C≡CPh, R¹=Ph, R²=R³=H;
15. M = Ge, X = C≡CPh, R¹=R³=Ph, R²=H; **16.** M = Ge, X = C≡CPh, R¹=H, R²=R³=Ph;
17. M = Ge, X = C≡CPh, R¹=R²=Ph, R³=H; **18.** M = Si, X = C≡CPh, R¹=R³=Ph, R²=H;
19. M = Si, X = C≡CPh, R¹=H, R²=R³=Ph; **20.** M = Si, X = C≡CPh, R¹=R²=Ph, R³=H;
21. M = Si, X = CH₂Cl, R¹=R³=Ph, R²=H; **22.** M = Si, X = CH₂Cl, R¹=H, R²=R³=Ph;
23. M = Si, X = CH₂Cl, R¹=R²=Ph, R³=H; **24.** MX = B, R¹=R³=Ph, R²=H;
25. MX = B, R¹=R²=Ph, R³=H

Использование для синтеза герматрана **13** другого подхода – взаимодействия тетрахлорида германия с избытком смеси триалканоламинов **6 + 7** (9 : 1) – также привело к смеси изомерных 1-хлор-3-фенилгерматрана (**13**) и 1-хлор-4-фенилгерматрана (**26**). В этом случае мы смогли выделить в качестве аналитически чистого образца незначительное количество 4-фенилпроизводного **26**; преимущественный изомер **13** не удалось отделить от гидроклорида триалканоламина и примеси **26**.



Боратраны были получены с высокими выходами и при взаимодействии борной кислоты с триалканоламинами, однако эта реакция требует достаточно жестких условий и более трудоемкой процедуры выделения продуктов.

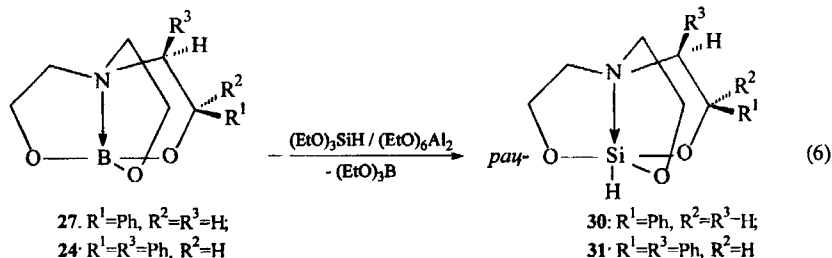


Для боратрана **29** получены данные РСА. Необходимо отметить, что это второе соединение бора на основе триалканоламина, охарактеризованное структурными данными. Синтетическая полезность этих соединений была продемонстрирована их использованием в «боратрановом» методе синтеза функциональных металлатранов (см. ниже).

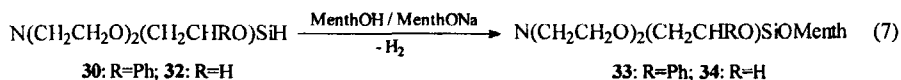
1.3. Взаимные превращения металлатранов

Как уже упоминалось, реакция переоксилирования является одним из наиболее применяемых методов генерирования атранового фрагмента. Однако для ряда металлатранов более удобным, а иногда и единственным способом получения является путь, основанный на последовательной функционализации простого и легко доступного соединения, уже обладающего атрановой структурой. В нашем случае такой подход особенно оправдывает себя для получения 3- и 4-фенилзамещенных металлатранов в индивидуальном виде. Для изомерных монофенилтриалканоламинов **6 + 7** реакция переоксилирования дает смеси 3- и 4-фенилметаллатранов, которые трудно и не всегда возможно разделить. В то же время, однажды получив на основе алканоламинов **6 + 7** простейший, способный к трансформации металлатран и выделив 3-, а по возможности и 4-изомер в виде индивидуальных соединений, можно использовать их в дальнейших превращениях для получения новых 3- и 4-фенилзамещенных металлатранов; при этом необходимость в каждом случае разделять смеси региоизомеров отпадает.

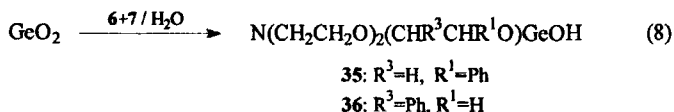
Для синтеза атрановых производных кремниевого ряда такими простыми исходными соединениями могут служить боратраны, синтетическая доступность которых была продемонстрирована выше. Исходя из выделенного в чистом виде 3-фенилборатрана (**27**) и эритро-3,4-дифенилборатрана (**24**), с высокими выходами были получены 1-гидросилилатраны **30** и **31**.



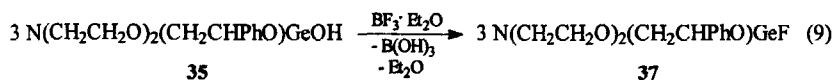
Реакцией 1-гидро-3-фенилсилатрана (30), а также его незамещенного аналога 32 с L(-)-ментолом в присутствии ментолята натрия нам удалось получить неописанные ранее 1-ментокси-3-фенилсилатран (33) и 1-ментоксисилатран (34).



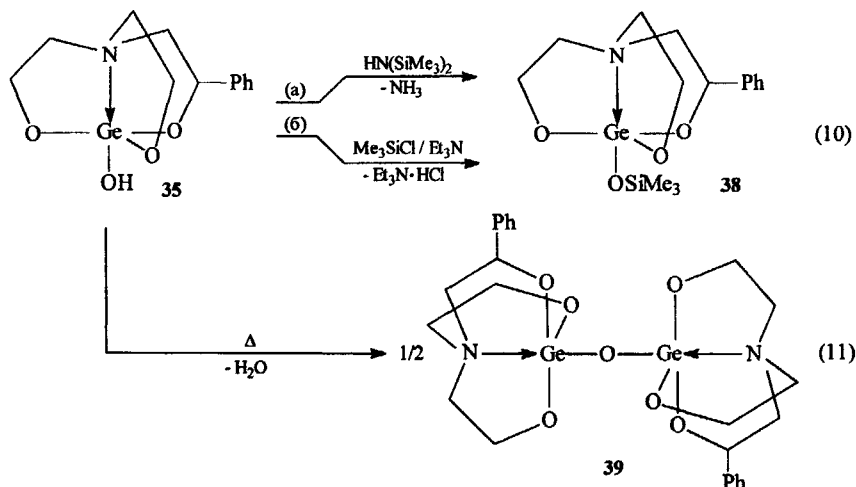
Для синтеза разнообразных 1-замещенных герматранов наиболее привлекательными являются легко доступные 1-гидроксигерматраны. Для получения 1-гидрокси-3-фенилгерматрана (35) мы изучили реакцию двуокиси германия со смесью триалканоламинов 6 + 7 (9 : 1) в присутствии воды и нашли, что из реакционной смеси в чистом виде можно выделить 3-фенилизомер. Тем не менее, образование 4-фенилпроизводного (36) было подтверждено методами спектроскопии ЯМР и РСА.



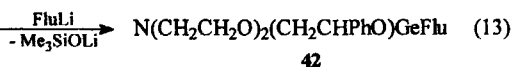
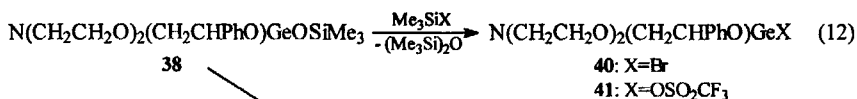
Реакция 1-гидроксигерматрана 35 с эфиром трехфтористого бора прошла в мягких условиях и привела к 1-фтор-3-фенилгерматрану (37) с высоким выходом. По данным РСА, полученное соединение, как и его незамещенный аналог, имеет одну из самых коротких длин связи Ge—N в герматранах.



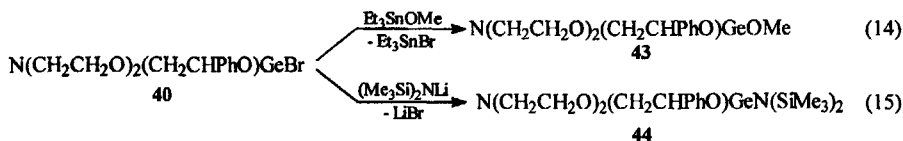
При обработке герматрана 35 избытком гексаметилдисилазана (кипящий ксилол) с выходом 16% получен 1-триметилсилокси-3-фенилгерматран (38) (реакция 10(a)). Поскольку образование аналогичного незамещенного продукта в тех же условиях протекает с практически количественным выходом, низкий выход соединения 38 может объясняться относительной легкостью образования в условиях исследованной реакции инертного по отношению к $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ германоксана 39. Это предположение было подтверждено независимым экспериментом (реакция 11): соединение 39 получено при кипячении суспензии 35 в ксилоле с удалением образующейся воды азеотропной отгонкой, а также продолжительным нагреванием 35 в вакууме при 180°C. Следует отметить, что германоксан 39 чрезвычайно неустойчив к воздействию влаги и уже при контакте с воздухом легко вновь превращается в гидроксипроизводное 35. Чтобы избежать затруднений, связанных с образованием при повышенной температуре германоксана 39, мы провели силилирование 1-гидрокси-3-фенилгерматрана (35) в более мягких условиях (реакция 10(б), комнатная температура, выход 65%).



На основе 1-триметилсилиоксигерматрана **38** нам удалось получить синтетически перспективные герматраны **40** и **41**, а также флуоренилпроизводное **42**.



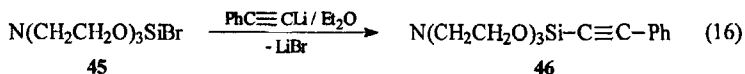
Герматран **40** мы протестировали в реакциях с Et_3SnOMe и бис(триметилсилил)амидом лития. Взаимодействие с Et_3SnOMe привело к 1-метокси-3-фенилгерматрану (**43**) с практически количественным выходом. Необходимо отметить, что попытка синтеза 1-этоксигерматрана реакцией $(\text{EtO})_4\text{Ge}$ со смесью триалканоломинов **6** + **7** (9 : 1) дала смесь неидентифицированных продуктов.



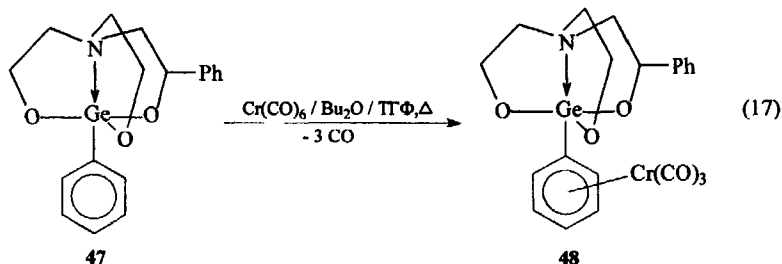
В спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей при взаимодействии **38** и **40** с литийорганическими реагентами возможных здесь продуктов разрушения агранового фрагмента не обнаружено. Герматраны **42** и **44** выделены с удовлетворительными выходами.

Возможность распространения метода функционализации герматранов при помощи литиевых реагентов на соответствующие соединения кремния исследована нами на примере

незамещенного 1-бромсилатрана (45) Реакция с фенилацетиленидом лития привела к 1-(фенилэтинил)силатрану (46) с выходом 44%.



При взаимодействии герматрана 47, содержащего фенильную группу как при атоме германия, так и в атрановом остоле, с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в качестве единственного продукта образуется хромтрикарбонильный комплекс 48.



Таким образом, проведенное нами исследование показало, что присутствие одной или двух фенильных групп в атрановом остоле не сказывается существенным образом на реакционной способности С-фенилзамещенных металлатранов по сравнению с их незамещенными аналогами. Следует отметить, однако, более медленное протекание реакций перееалкокислирования с участием замещенных триалканолламинов.

1.4. Изучение металлатранов физико-химическими методами

Состав и строение описанных выше соединений устанавливалось на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{11}B , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурное исследование

Одной из целей данной работы являлось определение возможного влияния фенильных заместителей в положениях 3 и 4 атранового остола на степень трансаннулярного взаимодействия $\text{M}\leftarrow\text{N}$ и на пространственную структуру молекулы металлатрана в целом. В ходе работы металлатраны 14-17, 21, 22, 29, 30, 34, 36-38 и 46 были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Необходимо отметить, что соединения 14-17, 21, 22, 29, 30, 36-38 являются первыми металлатранами, содержащими фенильные заместители в атрановом скелете, структурные характеристики которых в твердой фазе были изучены методом РСА.

Во всех исследованных металлатранах ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) координационный полиэдр атома металла представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (ТБП) с тремя атомами кислорода в экваториальных позициях и атомами азота и заместителя X в аксиальных положениях В Таблице 1 приведены основные параметры, описывающие состояние координационного узла $\text{N}\rightarrow\text{MO}_3\text{-X}$ атома M : угол $\text{N}\rightarrow\text{M-X}$, длины связей в гипервалентном

фрагменте N→M-X, величина выхода атома М из плоскости трех экваториальных атомов кислорода в сторону апикального заместителя (ΔM). Последний параметр характеризует степень связывания атома М с аксиальными атомами N и X гипервалентного фрагмента и, таким образом, определяет отклонение реальной ТБП, образованной окружением атома М, от идеальной. Также в Таблице 1 приведены величины выхода атома N из плоскости, образованной тремя атомами углерода, связанными с N, в сторону атома М (ΔN), длины связей М-О незамещенных полуколец атранового остова и длина связи М-О замещенного полукольца

Таблица 1 Ключевые структурные параметры соединений 14-17, 21, 22, 29, 30, 34, 36-38, 46.

Параметр ^a	d (M-N)	d (M-X)	ΔM	ΔN	d (M-O)		$\angle N-M-X$
					незамещ.	замещ.	
14 (Ge/C≡CPh) ^b	2.166(6)	1.914(7)	0.21	0.38	1.787(3) 1.775(4)	1.789(4)	176.9(2)
15 (Ge/C≡CPh)	2.166(4)	1.898(6)	0.19	0.35	1.774(4) 1.780(3)	1.785(3)	177.4(2)
16 (Ge/C≡CPh)	2.210(4)	1.927(5)	0.21	0.34	1.791(4) 1.793(4)	1.791(4)	179.6(2)
17 ^c (Ge/C≡CPh)	2.138(3)	1.918(4)	0.18	0.39	1.794(3) 1.796(3)	1.783(3)	177.1(2)
	2.140(3)	1.924(4)	0.19	0.38	1.788(3) 1.794(3)	1.786(3)	176.0(2)
21 (Si/CH ₂ Cl)	2.136(4)	1.874(6)	0.17	0.35	1.643(3) 1.659(3)	1.659(3)	177.4(2)
22 (Si/CH ₂ Cl)	2.124(1)	1.894(2)	0.17	0.38	1.662(1) 1.665(1)	1.666(1)	173.8(2)
29 ^c (B/-)	1.684(3)		0.32	0.32	1.425(3) 1.436(3)	1.446(3)	
	1.687(3)	-	0.31	0.34	1.423(3) 1.429(3)	1.437(4)	-
30 (Si/H)	2.135(2)	1.50(2)	0.18	0.38	1.659(2) 1.654(2)	1.660(2)	176.6(8)
34 (Si/OMenth)	2.130(3)	1.657(2)	0.18	0.38	1.654(2) 1.651(2) 1.657(3)	-	176.4(1)
36 (Ge/OH)	2.187(2)	1.767(2)	0.20	0.36	1.773(2) 1.781(2)	1.805(2)	178.4(1)
37 (Ge/F)	2.108(2)	1.749(2)	0.12	0.38	1.765(2) 1.766(2)	1.774(2)	179.4(1)
38 (Ge/OSiMe ₃)	2.170(4)	1.776(3)	0.18	0.36	1.789(2)	1.793(3)	176.1(1)
46 (Si/C≡CPh)	2.094(2)	1.884(3)	0.14	0.38	1.665(2) 1.667(2) 1.667(2)	-	178.0(1)

^a длины связей и расстояния между атомами приведены в Å, углы – в градусах

^b в скобках приведены атом металла и заместитель при атоме металла (M/X)

^c две независимые молекулы

Длины связей металл-азот лежат в интервале 2 108(2)-2 210(4) Å для герматранов и 2 094(2)-2 136(4) Å для силатранов. Эти значения несколько больше длин ковалентных связей Ge–N (1.80-1.90 Å) и Si–N (1.70-1.80 Å), однако существенно меньше соответствующих сумм ван дер Ваальсовых радиусов азота и элемента (3.75 Å и 3 65 Å), что однозначно свидетельствует в пользу наличия трансаннулярного взаимодействия M←N в исследованных соединениях. Расстояние B–N в *трео*-3,4-дифенилборатране **29** (1 684(3), 1 687(3) Å) очень близко к сумме ковалентных радиусов атомов бора и азота (1.65 Å).

Геометрия боратрана **29** принципиально отличается от структуры металлатранов элементов 14 группы (Si, Ge), что является следствием различной природы трансаннулярного взаимодействия M←N в этих соединениях. Атом бора «втянут» внутрь полости атранового остова, а его координационный полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр, в вершинах которого находятся атом азота и три атома кислорода.

Наиболее стабильным параметром координационного узла атомов Si и Ge являются расстояния M–O_{ср}, изменения которых (в пределах 0.04 Å для герматранов и 0.02 Å для силатранов) невелики как при введении заместителей в атрановый скелет, так и при варьировании заместителей при атоме элемента.

Сравнение полученных нами структурных данных для металлатранов, содержащих фенильные заместители при атомах углерода атранового фрагмента, с известными ранее для соответствующих незамещенных аналогов показало, что степень воздействия фенильных групп на длину трансаннулярной связи M←N зависит от силы трансаннулярного связывания:

- в случае сильного трансаннулярного взаимодействия металл-азот (фторгерматран **37**, боратран **29**) введение фенильных заместителей в атрановый остов практически не изменяет длину связи M←N по сравнению с незамещенными аналогами;
- при ослаблении трансаннулярного связывания влияние введения фенильных групп на расстояние M←N возрастает, причем в основе этого влияния лежат главным образом стерический фактор и эффекты кристаллической упаковки.

Спектральные исследования металлатранов (M = Si, Ge, B)

Все полученные соединения были охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Для большинства боратранов и силатранов зарегистрированы также спектры ЯМР на ядрах ¹¹B и ²⁹Si.

По сравнению со спектрами ЯМР ¹H металлатранов, не содержащих заместителей в атрановом остове, в которых резонансные сигналы метиленовых протонов атранового скелета проявляются в виде двух уширенных триплетов, образующих систему (AA'XX')₂, спектры ЯМР ¹H 3-, 4-, 3,3- и 3,4-замещенных металлатранов значительно усложняются. Введение фенильных заместителей в атрановый остов приводит к магнитной неэквивалентности всех протонов атранового скелета, в результате чего резонансные сигналы проявляются в виде сложного набора мультиплетов, соответствующих двум спиновым системам ABXY фрагмента

$N(CH_2CH_2O)_2$ и спиновой системе АВХ группы NCH_2CHO либо $NCHCH_2O$ (в случае 3- и 4-замещенных производных, соответственно). Сигнал метиленовых протонов группы $NCH_2C(Ph)_2O$, образующих систему АВ, проявляется в виде слегка уширенного синглета или мультиплета, а метиновые прогоны фрагмента $NCH(Ph)CH(Ph)O$ проявляются в спектрах как два дублета спиновой системы АХ.

Для установления структуры фенилзамещенных металлатранов в растворе два соединения – 1-хлор-4-фенилгерматран (26) и 1-триметилсилокси-3-фенилгерматран (38) были исследованы более подробно с использованием методов двумерной спектроскопии ЯМР 2D NOESY, COSY (H–H корреляция) и COSY (C–H корреляция). Полученные данные позволяют заключить, что фенилзамещенные герматраны 26 и 38 в растворе имеют жесткую структуру, в которой конформационные переходы пятичленных циклов атранового остова затруднены. Герматран 38 в растворе сохраняет основные черты геометрии, определенные методом РСА для твердой фазы. Соединение 26 в растворе имеет структуру, аналогичную молекулярной структуре родственного 1-гидрокси-4-фенилгерматрана (36) в твердой фазе.

Сложная структура спектров ЯМР 1H фенилзамещенных металлатранов зачастую не позволяет адекватно установить состав реакционной смеси, строение и чистоту образующихся продуктов. Для этой цели более информативными оказываются спектры ЯМР ^{13}C . В случае 3- и 4-фенилзамещенных, а также 3,4-дифенилзамещенных металлатранов в спектрах присутствует шесть сигналов, соответствующих атомам углерода атранового остова. Спектры ЯМР ^{13}C 3,3-дифенилпроизводных содержат четыре сигнала углеродов металлатранового фрагмента, два из которых удвоенной интенсивности принадлежат атомам углерода незамещенных циклов $N(CH_2CH_2O)_2M$.

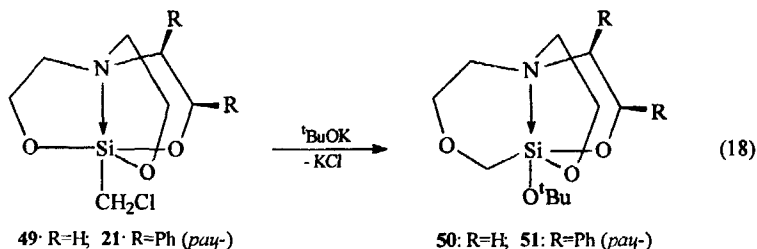
В спектрах ЯМР ^{11}B соединений 24, 25, 27, 29 химический сдвиг атома бора изменяется в узком диапазоне от 14.0 до 15.0 м. д. Эти значения являются характерными для тетраординированного состояния атома бора. Химические сдвиги $\delta^{29}Si$ изученных в настоящей работе силатранов 18-23, 30, 31, 33 лежат в интервале $-79.6 \div -96.5$ м. д., что соответствует значениям, обычно наблюдаемым для соединений кремния атрановой структуры ($-64.4 \div -100.5$ м. д.), и свидетельствует о пентакоординации атома кремния в этих производных.

1.5. Реакции металлатранов, связанные с трансформациями атранового остова

Реакции, проходящие с участием атомов самого атранового цикла и приводящие к его трансформации, могут протекать под действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов.

Одной из реакций, затрагивающих атрановый фрагмент, является взаимодействие 1-хлорметилсилатрана с алкоголями щелочных металлов, приводящее к 1-алкокси-2-карба-3-оксагомосилатранам. Впервые используя в качестве нуклеофильного реагента *трет*-

бутилат калия, мы исследовали в аналогичной реакции как незамещенный **49**, так и *эритро*-3,4-дифенилзамещенный **21** хлорметилсилатраны.



Оказалось, что в случае дифенилзамещенного силатрана **21** расширение цикла проходит исключительно в незамещенном полукольце атранового скелета. Строение полученных продуктов было установлено с помощью спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C АРТ и ^{13}C без развязки спин-спинового взаимодействия углеродов с протонами путем сравнения спектральных данных соединений **50** и **51** между собой, с уже описанным 1-этоксид-2-карба-3-оксагомосилатраном (**52**), а также с данными для исходных 1-хлорметилсилатранов **49** и **21**.

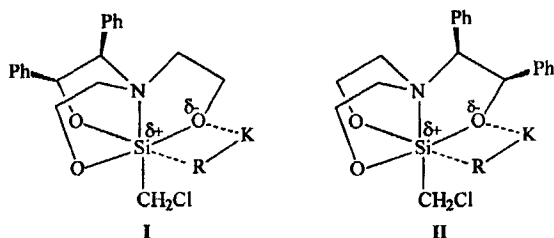
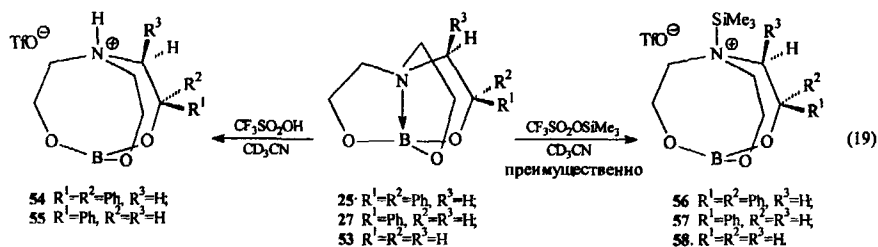


Схема образования гомосилатранов включает на первой стадии нуклеофильную атаку *трет*-бутилат-аниона по атому кремния, приводящую к интермедиатам **I** или **II**. Далее следует разрыв связи Si–O и внутримолекулярное нуклеофильное замещение у атома углерода хлорметильной группы, результатом которого является расширение цикла. В случае 3,4-дифенилсилатрана **21** строение продукта реакции свидетельствует о предпочтительном образовании интермедиата **I**.

При исследовании взаимодействия боратранов **25**, **27** и **53** с такими электрофильными реагентами как трифторметансульфоновая кислота и триметилсилилтрифлат найдено, что атака по атому азота в случае $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ является единственным, а в случае $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$ – преимущественным направлением реакции. Оба процесса протекают с достаточно высокой скоростью и завершаются в течение 5-10 минут. Строение продуктов было установлено на основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Следует отметить гидролитическую неустойчивость образующихся солеобразных продуктов **54-58**.



2. Реакции бромирования и подхлорирования 1-(фенилэтинил)металлатранов (M = Si, Ge) и их тетракоординированных аналогов

Химия функциональнозамещенных металлатранов практически неразвита. Публикации, посвященные достаточно сложным трансформациям в заместителе X, связанном с атомом металла, исчерпываются единичными примерами. В то же время очевидно, что своеобразный по своим стерическим и электронным свойствам атрановый фрагмент может оказывать существенное влияние как на легкость, так и на направление протекания разнообразных химических превращений в аксиальном заместителе. Мы исследовали взаимодействие элементзамещенных фенилацетиленов с такими галогенирующими реагентами как Br_2 , $n-Bu_4NBBr_3$ (TBAT), $KICl_2$ и $NBS/DMCO$.

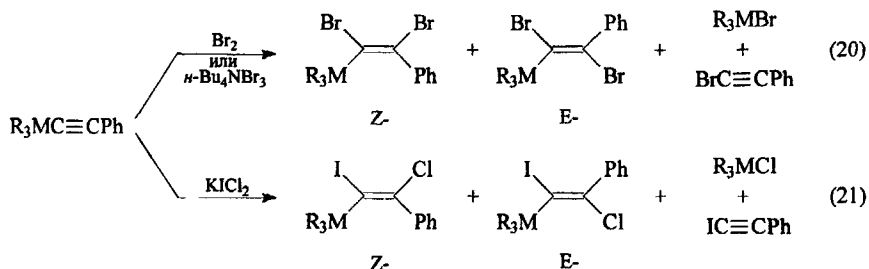
2.1. Синтез элементзамещенных фенилацетиленов $R_3MC\equiv CPh$ (M = Si, Ge)

1-(Фенилэтинил)герматран (59), а также 1-(фенилэтинил)-3,7,10-триметилгерматран (61), необходимый для дальнейшего исследования в реакциях бромирования и подхлорирования как стерически более нагруженный субстрат, были получены с высокими выходами по реакции переоокислирования. Неописанный ранее (фенилэтинил)триэтоксигерман (62) выделен с выходом 94% при обработке (фенилэтинил)трихлоргермана (63) этиловым спиртом в присутствии триэтиламина. Кремниевый аналог соединения 62 – (фенилэтинил)триметоксисилан 64 – синтезирован аналогично обработкой трихлорпроизводного 65 метанолом в присутствии мочевины в качестве основания. Выход продукта 64 составил 61%. Для синтеза элементзамещенных ацетиленов $R_3MC\equiv CPh$ (66, M = Si, R = Me; 67, M = Si, R = Et; 68, M = Si, R = Ph; 69, M = Ge, R = Et) в качестве наиболее удобного нами был выбран метод, основанный на взаимодействии фенилацетиленда лития с соответствующими триалкилгалогенсиланами и -германами, а также с трифенилхлорсиланом. Соединения 66-69 получены с выходами 60-70%.

Триалкоксипроизводные 62 и 64 были интересны нам как ближайшие аналоги металлатранов (M = Ge, Si), содержащие тетракоординированные атомы германия и кремния. В случае (фенилэтинил)трифенилсилана (68) мы надеялись получить кристаллы, пригодные для исследования методом РСА.

2.2. Реакции бромирования и иодхлорирования элементзамещенных фенилацетиленов $R_3MC\equiv CPh$ ($M = Si, Ge, Sn$)

Ранее в нашей лаборатории было показано, что бромирование 1-(фенилэтинил)герматрана (59) бромом гладко дает единственный продукт – *Z*-дибромалкен. Это достаточно редкий пример образования исключительно *цис*-изомера в реакциях бромирования алкинов. Представлялось интересным расширить круг элементзамещенных ацетиленов и галогенирующих реагентов. В общем случае реакция может давать *цис*- и *транс*-аддукты, а также продукты распада по связи $M-C$ (уравнения 20, 21).



В случае реакции с $KICl_2$ региохимия выделенных иодхлоридов была установлена методами РСА и спектроскопии ЯМР. Результаты исследования приведены в Таблице 2.

Таблица 2 Бромирование и иодхлорирование соединений 14, 46, 59, 61, 62, 64, 66-70

Фенилацетилен $R_3MC\equiv CPh$	$Br_2 / CHCl_3 / CCl_4$		ТВАТ / $CHCl_3$		$KICl_2 / CHCl_3$	
R_3M	Z / E *	Продукты распада	Z / E	Продукты распада	Z / E	Продукты распада
$N(CH_2CH_2O)_3Ge$ (59)	100/0	–	100/0	–	100/0	–
(60)	–	–	(60)	–	(83)	–
$N(CH_2CHMeO)_3Ge$ (61)	100/0	–	100/0	–	100/0	–
(71)	–	–	(71)	–	(84)	–
$N(CH_2CH_2O)_2-$ $(CH_2CHPhO)Ge$ (14)	100/0	–	Реакция не проводилась		Реакция не проводилась	
(72)	–	–	–	–	–	–
$N(CH_2CH_2O)_3Si$ (46)	100/0	$N(CH_2CH_2O)_3SiBr$	100/0	$N(CH_2CH_2O)_3SiBr$	100/0	$N(CH_2CH_2O)_3SiCl$
(73)	$BrC\equiv CPh$	(следы)	(73)	$BrC\equiv CPh$	(86)	$IC\equiv CPh$
(74)	–	–	(следы)	–	(следы)	–
$(EtO)_3Ge$ (62)	75/25	–	Не реагирует		Реакция не проводилась	
(74)	–	–	–	–	–	–
$(MeO)_3Si$ (64)	85/15	–	Реакция не проводилась		Реакция не проводилась	
(75)	–	–	–	–	–	–
Et_3Ge (69)**	100/0	Et_3GeBr	100/0	Et_3GeBr	Реакция не проводилась	
(76)	$BrC\equiv CPh$	(следы)	(76)	$BrC\equiv CPh$	–	
Me_3Si (66)	90/10	–	10/90	–	85/15	–
(77)	–	–	(77)	–	(87)	–
Et_3Si (67)	90/10	–	10/90	–	Реакция не проводилась	
(78)	–	–	(78)	–	–	
Ph_3Si (68)	100/0	–	Не реагирует		100/0	–
(79)	–	–	–	–	(85)	–
$n\text{-Bu}_3Sn$ (70)	–	$n\text{-Bu}_3SnBr$	–	$n\text{-Bu}_3SnBr$	Реакция не проводилась	
	–	$BrC\equiv CPh$	–	$BrC\equiv CPh$	–	

* - соотношение *цис*- и *транс*-продуктов присоединения по тройной связи;

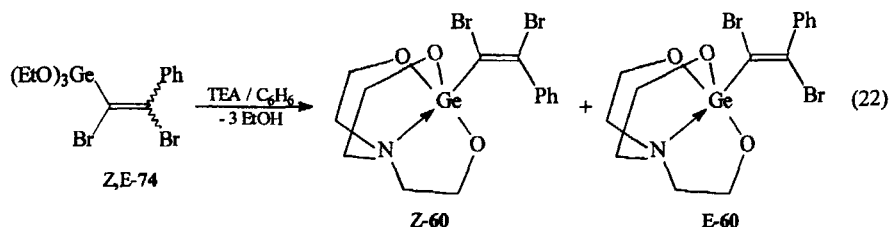
** - реакция с бромом приводит к смеси продуктов присоединения и расщепления связи германий-углерод

Обобщая полученные результаты, отметим, что найденный нами факт исключительного образования *Z*-дигалогенаддуктов в реакциях бромирования и иодхлорирования фенилэтиленов 14, 59, 61 и 68 указывает на важную роль стерических препятствий из-за наличия объемистых герматрианильной и трифенилсилильной групп при тройной связи. Меньшие стерические препятствия в случае триалкилсилильных, а также триалкоксисилильных и -гермилльных групп, по-видимому, являются причиной образования наряду с *Z*-аддуктами также и *E*-изомеров.

Особое место в ряду изученных фенилэтиленов занимают 1-(фенилэтинил)силатран (46) и (фенилэтинил)триэтилгерман (69), для которых преимущественным направлением реакций оказывается расщепление связи металл-углерод. Разрыв может происходить либо за счет прямой атаки галогена по связи М-С, либо в результате присоединения галогена с последующим β-распадом дигалогенаддукта.

На основании найденных результатов можно заключить, что в фенилэтинильных производных тетракоординированных элементов 14 группы склонность связи М-С к разрыву под действием брома и ТВАТ возрастает в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$. Для производных пентакоординированных кремния (пример силатрана 46) и германия (примеры герматранов 14, 59 и 61) наблюдается обратный порядок: расщепление связи Si-C в силатранах происходит гораздо легче, чем разрыв связи Ge-C в герматранах.

Наличие в полученной смеси продуктов 74 заметного количества *E*-изомера позволило нам осуществить синтез *транс*-дибромаддукта *E*-60.



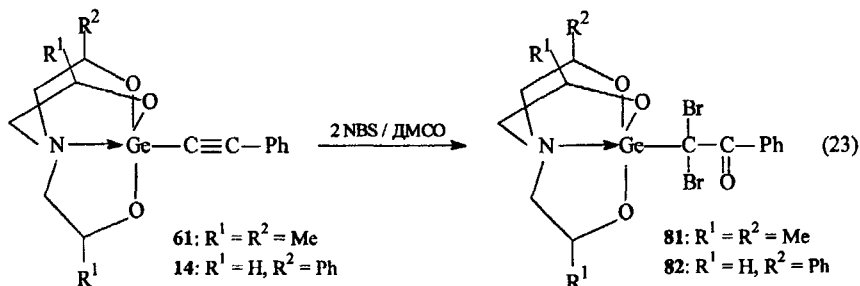
Попытка использовать тот же подход для получения соответствующих производных силатрана не дала положительных результатов. Лишь следовые количества ожидаемых дибромаддуктов *Z*,*E*-73 были найдены в реакционной смеси.

Мы исследовали термическую стабильность дибромалкенов 60 и 77. Нагревание смеси *цис*-, *транс*-изомеров 77 ($Z/E = 9/1$) при 180°C в течение 3-х часов приводит к увеличению содержания *транс*-дибромиды *E*-77 в смеси ($Z/E = 7/3$), причем образования каких-либо других продуктов обнаружено не было. В отличие от этого при нагревании *цис*-дибромиды *Z*-60 наблюдается образование главным образом 1-бромгерматрана – продукта разрыва связи Ge-C. Необходимо отметить, что нагревание в тех же условиях *транс*-аддукта *E*-60 также приводит к образованию $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeBr}$, но в значительно меньшей степени. Очевидно,

только *цис*-изомер **Z-60** может подвергаться β -элиминированию с образованием 1-бромгерматрана. Присутствие последнего в продуктах нагревания **E-60** может объясняться $E \rightarrow Z$ изомеризацией с последующим β -распадом **Z-60**.

Для полученных дибромаддуктов **Z-60**, **77** и **79** была исследована возможность снятия R_3M -группы с образованием дибромстирола. Для этого превращения нами был использован один из стандартных методов – нагревание с раствором Bu_4NF в тетрагидрофуране, содержащем ~5% воды. В случае герматранилпроизводного **Z-60** реакция привела к образованию в основном *цис*-дибромстирола с примесью небольшого количества (15-20%) бромфенилацетилена. Бромфенилацетилен оказался единственным продуктом превращения в аналогичных условиях трифенилсилилзамещенного **Z**-дибромалкена **79**. Смесь триметилсилильных дибромаддуктов **Z,E-77** ($Z/E = 9/1$), полученная при взаимодействии фенилацетилена **66** с бромом, в реакции с Bu_4NF также дает бромфенилацетилен в качестве основного продукта реакции. Однако наряду с ним примерно 15% смеси составляют **Z,E**-изомеры дибромстирола, причем преобладающим изомером в смеси продуктов становится *транс*-дибромид. По всей видимости, различный механизм расщепления связи $M-C$ под действием фторид-аниона и обуславливает наблюдаемое отличие в составе продуктов.

Обработка 3,7,10-триметил- и 3-фенилзамещенных герматранов **61** и **14** двумя эквивалентами NBS в ДМСО гладко приводит к образованию дибромкетонов **81** и **82**. В продуктах реакции нами не было замечено ни дицетопроизводных $R_3GeC(O)C(O)Ph$, ни дибромаддуктов $R_3GeC(Br)=C(Br)Ph$, образование которых в аналогичных условиях наблюдалось в случае алкилфенилацетилсенов.



Взаимодействие NBS в среде ДМСО с 1-(фенилэтинил)силатраном (**46**), а также с тетракоординированными кремний- и германийзамещенными ацетиленами **66-69** протекает неоднозначно и приводит к сложной смеси трудно идентифицируемых соединений. Введение в реакцию (фенилэтинил)трибутилстаниана (**70**) дает продукты расщепления связи олово-углерод (Bu_3SnBr и $PhC \equiv CBr$).

Структура полученных в ходе настоящей работы дигалогенаддуктов и дибромкетонов устанавливалась на основании данных элементного анализа, ИК спектроскопии,

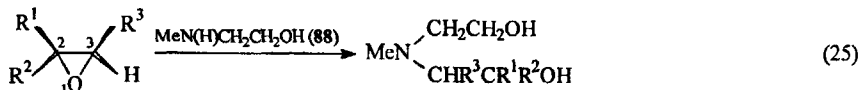
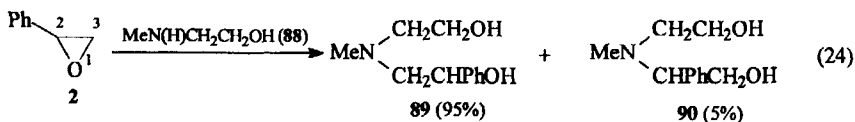
спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии. Строение и конфигурация соединений **E-60**, **Z-71**, **Z-79**, **81**, **Z-83**, **Z-84** и **Z-85** подтверждены методом РСА.

3. Гермоканы

В качестве исходных реагентов для создания гермоканового остова нами были использованы диалканоламины и их триметилсилиловые эфиры. Синтез лишь некоторых из них был описан ранее; для подавляющего большинства веществ впервые получены данные элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

3.1. Синтез диалканоламинов и их триметилсилиловых эфиров

Для получения диалканоламинов, содержащих фенильные заместители, изучено взаимодействие *N*-метилэтанолamina (**88**) с набором оксиранов **2-5**. Реакция окиси стирола (**2**) с этаноламином (**88**) протекает по двум направлениям (реакция **24**). Диалканоламины **91-93** образуются в качестве единственных продуктов.



3: $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ (*рау-*)

4: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}$

5: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{H}$

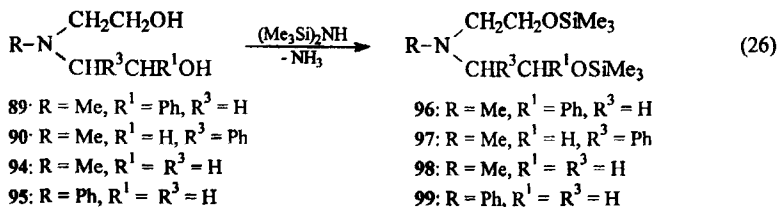
91: $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ (*эрипро-*)

92: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}$ (*трео-*)

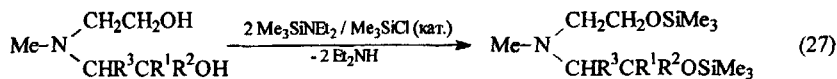
93: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{H}$

Кроме соединений **89-93** в качестве исходных аминоспиртов нами были использованы *N*-метилдизетаноламин (**94**), полученный обработкой $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**1**) смесью формальдегида и муравьиной кислоты, и коммерчески доступный *N*-фенилдизетаноламин (**95**)

Силирование *N*-метилдизетаноламина (**94**), *N*-фенилдизетаноламина (**95**) и смеси диалканоламинов **89 + 90** (**95 : 5**) было осуществлено кипячением с избытком гексаметилдисилазана.



Для получения силиловых эфиров дифенилзамещенных диалканоламинов **100-102** более эффективным оказалось использование (диэтиламино)триметилсилана с добавлением 10% Me_3SiCl .



91: $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ (*эрипто*-)

92: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}$ (*мрео*-)

93: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{H}$

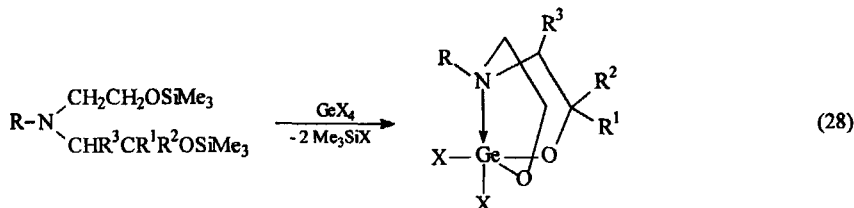
100: $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ (*эрипто*-)

101: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}$ (*мрео*-)

102: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{H}$

3.2. Синтез гермоканов

Реакции силиловых эфиров диалканоламинов **96** + **97**, **98-102** с тетрагалогенгерманами привели к целевым дигалогенгермоканам **103-109** с выходами 12-83%.



98: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

99: $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

96: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

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

101: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$ (*мрео*-)

102: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{H}$

103: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{X} = \text{Cl}$

104: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$

105: $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$

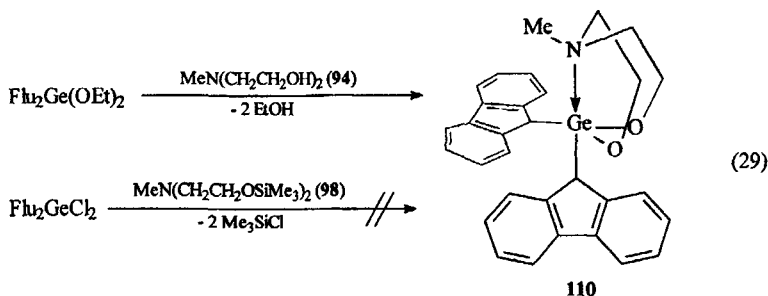
106: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$

107: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}, \text{X} = \text{Br}$ (*эрипто*-)

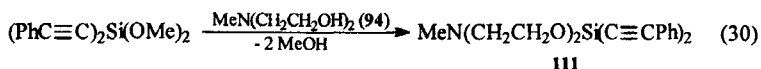
108: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$ (*мрео*-)

109: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$

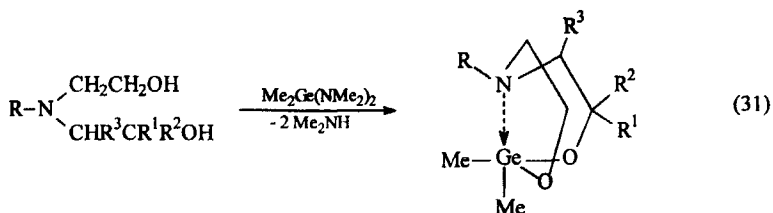
Мы нашли, что данный метод генерирования оканового фрагмента дает положительные результаты только для синтеза гермоканов, содержащих акцепторные заместители у атома германия. Гермокан **110** с донорными флуоренильными группами удалось получить, используя в качестве альтернативного подхода реакцию перееалкокислирования.



Тем же методом получен ранее неописанный 2,2-бис(фенилэтинил)-6-метилсилокан (**111**) В отличие от синтеза большинства алкил-, винил- и фенилзамещенных силоканов реакция не требует нагревания и легко проходит в отсутствии щелочного катализатора.

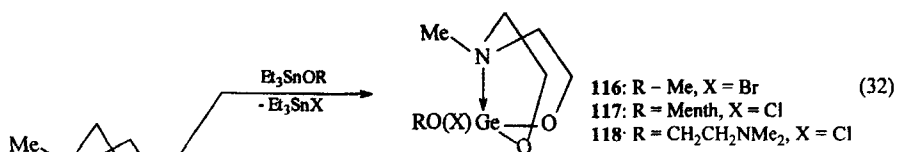


Для получения ранее неизвестных диметилгермоканов мы использовали новый метод взаимодействие бис(диметиламино)диметилгермана с диалканаминами. Продукты 112-115 выделены с практически количественными выходами.

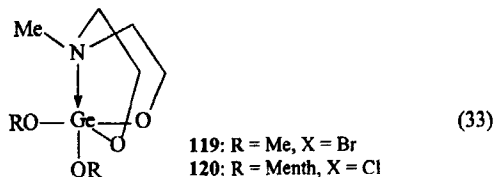


- 112: R = Me, R¹ = R² = R³ = H
 113: R = Ph, R¹ = R² = R³ = H
 114: R = Me, R¹ = Ph, R² = R³ = H
 115: R = Me, R¹ = H, R² = R³ = Ph (эрипто-)

Мы протестировали пригодность 2,2-дигалогенпроизводных для синтеза новых функциональнозамещенных гермоканов. Взаимодействие триалкилалкоксистаннанов с дигалогенгермоканами в зависимости от соотношения реагентов приводит гладко и с высокими выходами к алкоксигалогенгермоканам 116-118 или диалкоксигермоканам 119, 120.



- 103: X = Cl
 104: X = Br



Гермоканы 103 и 104 исследованы нами также в реакциях с литиевыми реагентами, успешное использование которых для синтеза соответствующих металлатранов было описано выше. При взаимодействии 104 с двумя эквивалентами PhC≡CLi единственным продуктом, содержащим фенилэтинильную группу, оказался (PhC≡C)₄Ge. Обработка 103 флуорениллитием приводит к гермокану 110, однако с незначительным выходом.

3.3. Изучение гермоканов физико-химическими методами

Строение полученных гермоканов устанавливалось на основании данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурное исследование

В задачи настоящего исследования входило определение влияния природы заместителей в различных положениях гермоканового скелета на силу трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge}-\text{N}$. В ходе работы структуры гермоканов **104**, **105**, **107**, **110** и **113** в твердой фазе были изучены методом РСА. В Таблице 3 представлены значения наиболее существенных геометрических параметров указанных соединений.

Таблица 3 Ключевые структурные параметры гермоканов **104**, **105**, **107**, **110**, **113**.

	104	105	107	110	113
$\text{Ge}-\text{N}$	2.166(5)	2.202(4)	2.217(2)	2.739(1)	3.182(1)
$\text{Ge}-\text{O}$	1.784(4)	1.775(4)	1.771(2)	1.776(1)	1.781(1)
	1.789(4)	1.777(3)	1.788(2)	1.785(1)	1.781(1)
$\text{Ge}-\text{X}_{\text{ax}}$	2.4148(8)	2.3848(6)	2.3790(4)	1.994(2)	1.926(2)
$\text{Ge}-\text{X}_{\text{eq}}$	2.3215(9)	2.3200(7)	2.3282(4)	1.982(1)	1.925(2)
$\Delta\text{Ge}^{\text{a}}$	0.062	0.086	0.103	0.346	0.553
$\Delta\text{N}^{\text{b}}$	0.458	0.442	0.468	0.451	0.148
$\text{N}-\text{Ge}-\text{X}_{\text{ax}}$	170.3(1)	170.9(1)	169.10(6)	168.32(5)	165.37(6)
$\text{N}-\text{Ge}-\text{X}_{\text{eq}}$	94.2(1)	93.4(1)	94.40(6)	88.47(5)	79.22(6)
$\text{N}-\text{Ge}-\text{O}$	85.8(2)	84.4(2)	83.15(8)	74.51(4)	68.68(4)
	85.0(2)	84.8(1)	84.11(8)	74.70(5)	69.12(4)

^a - смещение атома германия из плоскости, образованной двумя атомами кислорода и атомом заместителя X_{eq} , в направлении атома X_{ax} ;

^b - смещение атома азота из плоскости, образованной тремя атомами углерода, в сторону атома германия

В 2,2-дибромгермоканах **104**, **105** и **107** координационный полиэдр атома германия представляет собой слегка искаженную тригональную бипирамиду (ТБП). Атом азота и один из атомов брома находятся в аксиальных позициях, а атомы кислорода $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ и второй атом брома занимают экваториальные положения. Малые значения ΔGe , соответствующие лишь небольшому искажению ТБП, свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия $\text{Ge}-\text{N}$. Расстояния германий-азот в **104**, **105** и **107** изменяются в диапазоне 2.166(5)-2.217(2) Å, что несколько превышает значения, найденные ранее для гермоканов с заместителями, содержащими атомы кислорода при атоме германия.

Несмотря на наличие в соединении **105** возможности взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота с ароматической системой бензольного кольца, длина связи $\text{Ge}-\text{N}$ в гермокане $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeBr}_2$ (**105**) практически не отличается от таковой в $\text{McN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeBr}_2$ (**104**). В гермокане **107**, содержащем две фенильные группы в окановом остове, наблюдается лишь незначительное увеличение расстояния $\text{Ge}-\text{N}$ ($\Delta = 0.051(5)$ Å) по сравнению со значением в гермокане **104**. Это обусловлено, вероятно, стерическими препятствиями для сближения атомов германия и азота, создаваемыми фенильными заместителями.

Переход от дибромгермокана **104** к производному **110** с двумя электронодонорными и объемными флуоренильными группами сопровождается значительным удлинением расстояния $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ ($\Delta = 0.573(5) \text{ \AA}$). В гермокане **110** координационный полиэдр атома германия представляет собой сильно искаженную ТБП с атомом азота и одним из атомов углерода в аксиальных позициях и атомами кислорода и вторым атомом углерода в экваториальных положениях. Хотя расстояние $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ в **110** ($2.739(1) \text{ \AA}$) меньше, чем сумма ван дер Ваальсовых радиусов атомов азота и германия ($3.75 \text{ \AA}$), очевидно, что это соединение имеет лишь очень слабую связь $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$. Величина ΔGe в **110** ($0.346 \text{ \AA}$), как и следует ожидать, превышает аналогичные значения в дигалогенгермоканах **104**, **105** и **107** ($0.062\text{--}0.103 \text{ \AA}$).

В гермокане **113**, содержащем электроноакцепторную фенильную группу при атоме азота и две донорные метильные группы при атоме германия, взаимодействие $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ отсутствует. Расстояние $\text{Ge} \cdots \text{N}$ составляет $3.182(1) \text{ \AA}$, а координационный полиэдр атома германия представляет собой слегка искаженный тетраэдр.

Таким образом, варьирование заместителей в различных положениях молекулы позволяет получить гермоканы с сильным (**104**, **105**, **107**) или слабым (**110**) трансаннулярным взаимодействием германий–азот, а также без такового (**113**).

В дигалогенгермоканах **104**, **105** и **107** со значительной степенью трансаннулярного связывания $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ расстояния $\text{Ge} \cdots \text{X}_{\text{ак}}$ заметно удлинены по сравнению со значениями для $\text{Ge} \cdots \text{X}_{\text{eq}}$. По мере ослабления взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ в соединениях **110** и **113** различие в длинах связей $\text{Ge} \cdots \text{X}_{\text{ак}}$ и $\text{Ge} \cdots \text{X}_{\text{eq}}$ практически нивелируется. Длины связей $\text{Ge} \cdots \text{O}$ ($1.771(2)\text{--}1.789(4) \text{ \AA}$) близки во всех изученных гермоканах **104**, **105**, **107**, **110** и **113**, что можно объяснить одновременным влиянием двух факторов: усиление взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$ должно приводить к увеличению расстояния $\text{Ge} \cdots \text{O}$, тогда как присутствие в аксиальном положении при атоме германия более акцепторного заместителя, обеспечивающего такое усиление взаимодействия, должно укорачивать длины связей $\text{Ge} \cdots \text{O}$.

Окружение атома азота в гермоканах **104**, **105**, **107** и **110** имеет геометрию слегка искаженного тетраэдра. Атом азота смещен на $0.442\text{--}0.468 \text{ \AA}$ из плоскости, образованной тремя атомами углерода, в направлении атома германия. Аналогичная величина ΔN в соединении **113** имеет гораздо меньшее значение ($0.148 \text{ \AA}$), т. е. атом азота практически лежит в плоскости, образованной его заместителями.

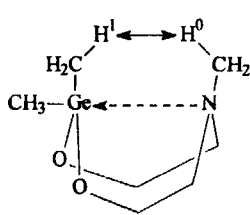
Исследование гермоканов методом спектроскопии ЯМР

Гермоканы, не содержащие заместителей при атомах углерода оканового скелета, можно разделить на две группы в соответствии с внешним видом резонансных сигналов в спектре ЯМР ^1H . К первой группе относятся соединения **105**, **110**, **112**, **113**, для которых характерно наличие в спектре двух триплетов группы $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, образующих систему $\text{AA}'\text{XX}'$. Такой вид сигналов свидетельствует о нежесткости оканового скелета указанных соединений в растворе. Во вторую группу входят галогензамещенные гермоканы **103**, **104**, **116–118**, протоны групп

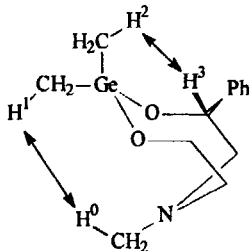
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ которых образуют систему ABXY и проявляются в спектрах ЯМР ^1H в виде набора трех мультиплетов, что позволяет сделать вывод о нахождении этих соединений в растворе при комнатной температуре в виде одной «замороженной» конформации. Производные **119** и **120** с двумя алкоксильными заместителями при атоме германия занимают промежуточное положение между двумя указанными группами. Их спектры содержат один триплет групп OCH_2 и один или два мультиплета групп NCH_2 , что соответствует образованию протонами оканового скелета системы AA'XY. Таким образом, на основании внешнего вида спектров ЯМР ^1H незамещенных гермоканов можно судить о наличии или отсутствии конформационных переходов в растворе, однако эти данные не позволяют сделать однозначное заключение о силе трансаннулярного взаимодействия $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$.

Как и в случае герматранов, введение заместителей к атомам углерода приводит к неэквивалентности всех протонов оканового остова в гермоканах **106-109**, **114**, **115** и, как следствие, к усложнению спектров ЯМР ^1H .

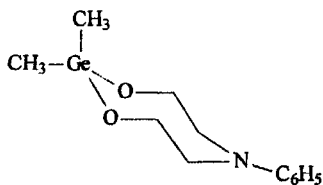
Для гермокана $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeMe}_2$ (**112**) мы обнаружили наличие сильного эффекта Овехаузера (NOE) между протонами H^0 группы N-Me и протонами H^1 групп Ge-Me . Отсюда следует, что молекулы этого соединения в растворе находятся преимущественно в конформации «ванна-ванна» (III), что обеспечивает наличие короткого контакта между атомами германия и азота, а следовательно и возможность образования трансаннулярной связи $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$.



III



IV



V

Введение фенильных заместителей к атомам углерода оканового остова приводит к существованию молекул в растворе в виде одной «замороженной» конформации. Это обуславливает наличие в спектре ЯМР ^1H соединения $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CHPhO})\text{GeMe}_2$ (**114**) двух сигналов, соответствующих протонам двух неэквивалентных метильных групп при атоме германия. Для протонов H^1 одной из групп Ge-Me наблюдается слабый NOE с протонами H^0 группы N-Me , тогда как протоны H^2 второй группы Ge-Me дают отклик с протоном H^3 группы OCHPh . Эти факты свидетельствуют о том, что молекулы **114** в растворе при комнатной температуре имеют конформацию «ванна-кресло» (IV), при которой если и возможно, то только слабое взаимодействие $\text{Ge} \leftarrow \text{N}$. Отсутствие NOE между протонами фенильного кольца группы N-Ph и протонами Ge-Me позволяет предположить существование соединения $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeMe}_2$ (**113**) в растворе преимущественно в конформации «корона» (V).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез широкого набора новых синтетически полезных С-фенилзамещенных силатранов, герматранов и боратранов:
 - $N(CH_2CH_2O)_2(CHR^3CR^1R^2O)MX$ ($M = Si, Ge, B$; $X = Cl, C\equiv CPh, CH_2Cl$, $R^1, R^2, R^3 = H, Ph$) (13 соединений) получены с использованием реакции переалкоксилирования;
 - $N(CH_2CH_2O)_2(CHR^3CR^1R^2O)MX$ ($M = Si, Ge$; $X = H, OMe, OMent, OSiMe_3, F, Br, OSO_2CF_3, Flu, N(SiMe_3)_2$, $R^1, R^2, R^3 = H, Ph$) (10 соединений) получены на основе доступных 1-гидрокси-3-фенилгерматрана и фенилзамещенных боратранов.
2. Методом РСА изучена структура 11 металлатранов, содержащих фенильные заместители при атомах углерода атранового фрагмента, $N(CH_2CH_2O)_2(CHR^3CR^1R^2O)MX$ ($M = Si, Ge, B$; $X = H, OSiMe_3, OH, F, C\equiv CPh, CH_2Cl$; $R^1, R^2, R^3 = H, Ph$). Впервые показано, что при ослаблении трансаннулярного связывания $M \leftarrow N$ влияние введения фенильных групп на изменение расстояния металл-азот по сравнению с незамещенными аналогами возрастает. В основе этого влияния лежит эффект кристаллической упаковки.
3. Методами двумерной спектроскопии ЯМР исследовано строение 3- и 4-фенилзамещенных герматранов в растворе. Установлено, что при комнатной температуре указанные соединения не подвержены конформационным переходам и сохраняют структуру, аналогичную найденной для твердой фазы.
4. Проведено систематическое исследование широкого набора пента- и тетраординированных элементзамещенных фенилацетиленов $R_3MC\equiv CPh$ в реакциях с Br_2 , $n-Bu_4NBBr_3$, $KICl_2$. Показано протекание процессов как с разрывом, так и с сохранением связи металл-углерод. Найдено, что в реакциях электрофильного присоединения к тройной связи основное влияние на геометрию аддукта оказывает стерический объем элементсодержащей группы.
 Реакция герматранов с $NBS/DMCO$ гладко приводит к образованию продуктов окислительного бромирования – $N(CH_2CHRO)_2(CH_2CHR^1O)GeCBr_2C(O)Ph$ ($R = R^1 = Me$; $R = H, R^1 = Ph$).
5. Исследованы реакции металлатранов, приводящие к трансформации атранового фрагмента.
 - При взаимодействии с *трет*-BuOK расширение цикла 1-хлорметил-3,4-дифенилсилатрана протекает исключительно по группе NCH_2CH_2O .
 - Реакция боратранов $N(CH_2CH_2O)_2(CH_2CHR^1R^2O)B$ с CF_3SO_2OH и $CF_3SO_2OSiMe_3$ дает продукты электрофильной атаки по атому азота.
6. Синтезировано 12 новых гермоканов, $RN(CH_2CH_2O)(CHR^3CR^1R^2O)GeX_2$ ($R = Me, Ph$; $R^1, R^2, R^3 = H, Ph$; $X = Me, Flu, Hal$), с различными по электронным и стерическим свойствам заместителями. В результате исследования полученных соединений методами РСА и спектроскопии ЯМР сформулированы закономерности изменения силы трансаннулярного взаимодействия $Ge \leftarrow N$ при варьировании природы заместителей. Показано, что определяющее влияние на степень этого взаимодействия оказывают заместители при атоме германия.
7. Разработан метод получения моноалкокси- и диалкоксигермоканов с использованием реакции алкоксидов олова с дигалогенгермоканами, открывающий принципиально новый путь синтеза недоступных другими методами гермоканов $RN(CH_2CH_2O)_2Ge(X)Y$ с двумя различными заместителями при атоме элемента.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Gauchenova E. V., Karlov S. S., Selina A. A., Chernyshova E. S., Churakov A. V., Howard J. A. K., Troitsky N. A., Tandura S. N., Lorberth J., Zaitseva G. S. Synthesis and characterization of 3- and 4-phenylgermatranes. X-Ray crystal structures of $N(CH_2CH_2O)_2(CH_2CHPhO)GeZ$ ($Z = F, OSiMe_3, C \equiv CPh$) and $N(CH_2CH_2O)_2(CHPhCH_2O)GeOH$. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 676. P. 8-21
2. Selina A. A., Karlov S. S., Harms K., Tyurin D. A., Oprunenko Yu. F., Lorberth J., Zaitseva G. S. Synthesis and crystal structure of $E-N(CH_2CH_2O)_3GeC(Br)=C(Br)Ph$. // Z. Naturforsch. 2003. Bd. 58b. S. 613-619.
3. Karlov S. S., Yakubova E. Kh., Gauchenova E. V., Selina A. A., Churakov A. V., Howard J. A. K., Tyurin D. A., Lorberth J., Zaitseva G. S. Synthesis and Characterization of N-Methyl-Substituted Germocanes. Crystal Structure of $MeN(CH_2CH_2O)_2GeBr_2$. // Z. Naturforsch. 2003. Bd. 58b. S. 1165-1170.
4. Selina A. A., Karlov S. S., Gauchenova E. V., Churakov A. V., Kuz'mina L. G., Howard J. A. K., Lorberth J., Zaitseva G. S. Bromination of silatranyl-, germatranyl-, silyl- and germlyphenylacetylenes. // Heteroatom Chemistry. 2004. Vol. 15. N. 1. P. 43-56.
5. Selina A. A., Zhachkina A. E., Karlov S. S., Churakov A. V., Zaitseva G. S. Iodochlorination of Silyl- and Germly-phenylacetylenes // Heteroatom Chemistry. 2004. Vol. 15. N. 2. P. 169-174.
6. Селина А. А., Карлов С. С., Зайцева Г. С., Бромирование и иодхлорирование ацетиленов (Обзор) // Вестн. Мос. Ун-та. Сер. хим. 2004. Т. 45. № 3. С. 147-171.
7. Churakov A. V., Karlov S. S., Yakubova E. Kh., Selina A. A., Zaitseva G. S. Tetrakis(phenylethynyl)germanium(IV) // Acta Cryst. 2005. Vol. E61. P. m52-m54.
8. Karlov S. S., Selina A. A., Chernyshova E. S., Zabalov M. V., Churakov A. V., Howard J. A. K., Tafeenko V. A., Zaitseva G. S. X-Ray diffraction studies of three 1-phenylethynylgermatranes with two phenyl groups in atrane skeleton // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 740. P. 1-8.
9. Selina A. A., Karlov S. S., Churakov A. V., Lorberth J., Zaitseva G. S. The influence of hypervalent interaction in metallatranes on reactivity of these compounds. In: XXXVth Intern. Conference on the Coordination Chemistry. Heidelberg, Germany. 2002. P6.072
10. Selina A. A., Yakubova E. Kh., Karlov S. S., Churakov A. V., Zaitseva G. S. New germocanes with phenyl groups in ocane skeleton Synthesis and structural investigation. In: Modern trends in organoelement and polymer chemistry. International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Science Moscow, Russia. May 30-June 4. 2004. P31.
11. Selina A. A., Chernyshova E. S., Karlov S. S., Churakov A. V., Tafeenko V. A., Zaitseva G. S. New phenyl substituted atranes of boron, silicon and germanium. Synthesis and structural investigation. In: Modern trends in organoelement and polymer chemistry. International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Science. Moscow, Russia. May 30-June 4. 2004. P106.

Подписано к печати 18. 11.05
Тираж 100 экз. Заказ № 180

ООП МГУ

№ 2 2 4 4 4

РНБ Русский фонд

2006-4

22829