

Посвящается профессору Э. Лукевицу

**М. Хуан, М. М. Киреенко, К. В. Зайцев, Ю. Ф. Опруненко,
А. В. Чураков^а, С. С. Карлов*, Г. С. Зайцева**

**ГЕРМИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ДИОЛОВ:
РЕАКЦИИ С ДИФЕНИЛФОСФОРИАЗИДОМ
И 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНОМ**

Изучено поведение мономерных гермиленов на основе пиридинсодержащих диолов в реакциях с дифенилфосфориазидом и 9,10-фенантренхиноном. Найдено, что в этих реакциях атом германия увеличивает свою степень окисления до 4+. Структура продукта реакции с 9,10-фенантренхиноном подтверждена данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым в продукте наблюдается трансаннулярное взаимодействие германий–азот.

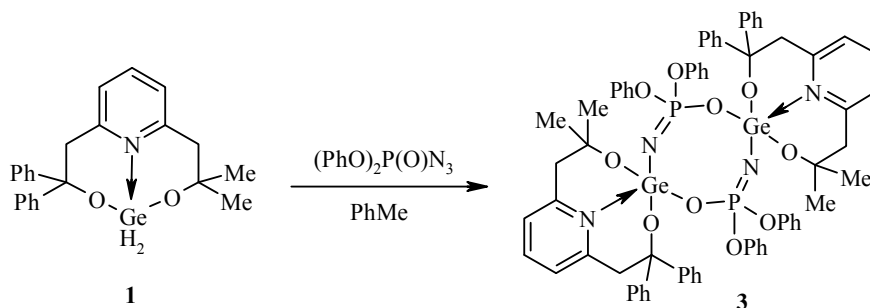
Ключевые слова: гермилены, гипервалентный германий, пиридинсодержащие диолы, окисление, рентгеноструктурный анализ, 1,4-циклоприсоединение.

В настоящее время изучение производных двухвалентных элементов IVA группы (Si, Ge, Sn, Pb) является одним из быстро развивающихся направлений химии металлоорганических соединений [1–3]. Долгое время эти соединения, так называемые "тяжёлые карбены", считались нестабильными, однако пионерские работы М. Лапперта с сотр. послужили отправной точкой для активного исследования этих необычных соединений [4, 5]. В настоящее время "тяжёлые карбены" являются исходными веществами для синтеза разнообразных неорганических и металлоорганических соединений.

Станнилены нашли применение в качестве интермедиатов для различных вариантов реакции Стилле [6]. Кроме того, найдены примеры возможного прикладного применения станниленов как катализаторов полимеризации с раскрытием цикла в синтезе полилактида и сходных биоразлагаемых полимеров [7], а гермиленов – в качестве исходных соединений для создания наноматериалов на основе германия [8].

Существуют два подхода к стабилизации электрононенасыщенного атома элемента IVA группы: кинетическая стабилизация – введение в молекулу стерически объёмных инертных групп, блокирующих доступ к атому металла, и термодинамическая стабилизация – введение в молекулу групп, способных к дополнительному донированию электронной плотности на вакантную орбиталь атома металла [1]. Недавно нами было показано, что пиридинсодержащие диолы являются эффективными лигандами для синтеза стабильных гермиленов и станниленов [9]. Найдено также, что синтезированные гермилены легко окисляются бромом, давая соответствующие дибромиды германия (4+) [9]. В продолжение этих исследований мы провели реакции гермилена **1** с дифенилфосфориазидом и гермилена **2** с 9,10-фенантренхиноном.

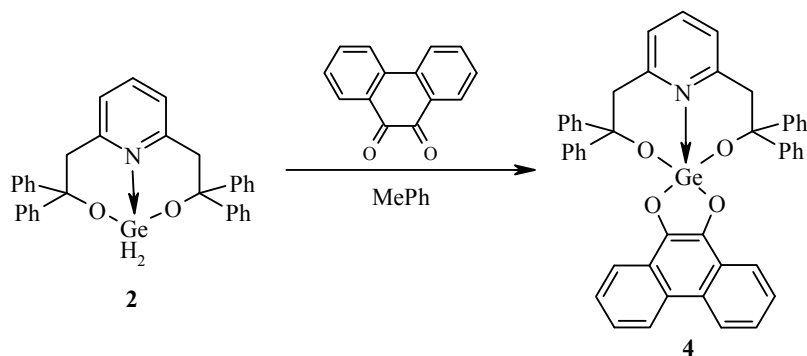
При взаимодействии гермиленов с азидами в зависимости от структуры "тяжёлого карбена", азида и условий проведения реакций могут быть получены различные производные германия (2+) или (4+): азиды, гермолы, имины [1, 10, 11]. Сравнительно малоизученное взаимодействие гермиленов с дифенилфосфорилазидом приводит к продуктам окисления, содержащим атом германия (4+) [11, 12]. Мы нашли, что обработка гермилена **1** дифенилфосфорилазидом приводит к образованию соединения **3**, данные элементного анализа которого указывают на соответствие брутто-формуле $[C_{35}H_{33}GeN_2O_5P]_n$.



Мы предполагаем, что структурная формула соединения **3** представляет собой димер, содержащий 8-членный неорганический цикл. Данные ЯМР 1H и ^{31}P спектроскопии не противоречат этому предположению. Ранее нами было найдено, что мономерный станилен $PhCH_2N(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ [12], содержащий дополнительное трансаннулярное взаимодействие, согласно данным РСА, в этой реакции даёт продукт родственной структуры. Также соединение с аналогичным восьмичленным неорганическим циклом было синтезировано при взаимодействии дифенилфосфорилазида с мономерным гермиленом $[2,4,6-Me_3C_6H_2(Me_3Si)N]_2Ge$. В этом случае структура продукта также была подтверждена методом РСА [11]. В то же время димерные гермилен $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ и станилен $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ на основе диалканоламинов приводят в этой реакции к смеси трудноидентифицируемых продуктов [12, 13]. Необходимо отметить, что в этой реакции очень важна степень олигомерности (мономер или димер) "тяжёлого карбена". Ключевым интермедиатом данной реакции, вероятнее всего, является нестабильный металлоимин $(PhO)_2P(O)-N=Ge$, который после образования немедленно димеризуется.

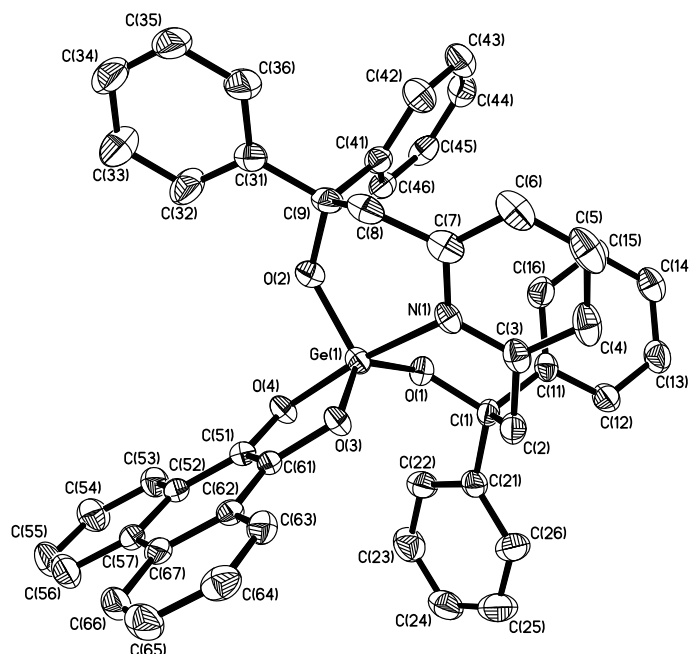
Взаимодействие гермиленов и станиленов с 1,2-дикарбонильными соединениями известно давно и является одной из классических реакций "тяжёлых карбенов" [1]. Наиболее часто используемым в этой реакции субстратом является бензил $PhC(O)C(O)Ph$. Поведение 1,2-хинонов в этой реакции изучено меньше [14]. Мы нашли, что при взаимодействии гермилена **2** с 9,10-фенантренхиноном образуется соединение **4** – продукт реакции 1,4-циклоприсоединения.

Структура соединения **4** изучена методом РСА (рис., табл. 1). Соединение характеризуется наличием прочного внутримолекулярного трансаннулярного взаимодействия между атомом германия и атомом азота пиридинового кольца. Следовательно, атом германия в этом соединении должен рассматриваться как гипервалентный. Координационный полиэдр



атома германия представляет собой искажённую тригональную бипирамиду, в которой аксиальные положения занимают атом азота и один из атомов кислорода O(4), связанный с фенантреновой системой. Второй атом кислорода O(3), связанный с фенантреновой системой, а также два атома кислорода O(1) и O(2) пиридинсодержащего диола занимают экваториальные положения. Атом германия смещён из плоскости, образованной тремя экваториальными атомами кислорода в сторону атома кислорода, занимающего аксиальную позицию.

Атом германия ковалентно связан с 4 электроноакцепторными заместителями (4 атома кислорода), что ожидается приводит к образованию прочного координационного взаимодействия германий–азот. Длина связи Ge←N в спироцикле **4** (2.057(3) Å) существенно короче ранее найденных длин связей в родственных соединениях на основе диалканоламинов: MeN(CH₂CH₂O)₂Ge[–OCPh₂C(O)O–] (2.080(3) Å) [15], HN(CH₂CH₂O)₂Ge(OH)₂ (2.123(4) Å) [16], MeN(CH₂CH₂O)₂Ge[–OCH₂CH₂O–] (2.159(7) Å) [17], MeN(CH₂CH₂O)₂GeBr₂ (2.166(5) Å) [18], PhN(CH₂CH₂O)₂GeBr₂ (2.202(4) Å) [19]. Такая повышенная прочность связи Ge←N в соединении **4** отвечает



Молекулярная структура соединения **4**. Атомы водорода не показаны

Основные структурные параметры соединения 4

Связь	Длина, Å	Валентный угол	ω , град	Валентный угол	ω , град
Ge(1)–O(1)	1.773(2),	O(2)–Ge(1)–O(1)	112.1(1)	O(2)–Ge(1)–N(1)	94.8(1)
Ge(1)–O(2)	1.759(2)	O(2)–Ge(1)–O(3)	116.3(1)	O(1)–Ge(1)–N(1)	86.7(1)
Ge(1)–O(3)	1.820(2)	O(1)–Ge(1)–O(3)	131.3(1)	O(3)–Ge(1)–N(1)	84.7(1)
Ge(1)–O(4)	1.850(2)	O(2)–Ge(1)–O(4)	92.3(1)	O(4)–Ge(1)–N(1)	171.9(1)
Ge(1)←N(1)	2.057(3)	O(1)–Ge(1)–O(4)	94.2(1)		

более высокой нуклеофильности атома азота пиридинового кольца по сравнению с алкиламинными центрами. Связь во фрагменте N→Ge–O(4) следует рассматривать как трёхцентровое четырёхэлектронное взаимодействие, что подтверждается удлинением связи Ge–O(4) по сравнению со связью Ge–O(3). Связь Ge←N в спироцикле **4** короче, чем аналогичная в гермилене **1** (2.110(1) Å), изученном ранее [9]. Следовательно, прочность гипервалентного взаимодействия может превышать прочность классической донорно-акцепторной связи Ge←N, реализующейся в гермиленах за счёт донирования неподелённой электронной пары атома азота на вакантную *p*-орбиталь атома германия.

Пентакоординация атома германия в соединении **4** сохраняется и в растворе, что подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹³C четырнадцати неэквивалентных сигналов атомов углерода фенантреновой группы. Фенильные заместители в группе CPh₂ диастереотопны.

Таким образом, в ходе данной работы исследованы химические свойства гермиленов на основе пиридинсодержащих диолов в реакциях с дифенилфосфорилазидом и 9,10-фенантренхиноном. Структура одного из продуктов подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P зарегистрированы при 20–25 °C на спектрометре Bruker Avance 400 (400, 100 и 162 МГц соответственно). Химические сдвиги указаны относительно ТМС (для ¹H и ¹³C) и 85% H₃PO₄ в H₂O (для ³¹P). Все реакции с производными германия проводились в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Данные элементного анализа получены на CHN-анализаторе vario MICRO cube. Гермилены **1** и **2** были синтезированы по описанным в литературе методикам [9].

Рентгеноструктурное исследование соединения **4** выполнено на автоматическом дифрактометре Bruker smart APEX II при температуре 173 К с использованием MoK α -излучения ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллографические данные и экспериментальные подробности приведены в табл. 2. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [20]. Все атомы водорода были помещены в рассчитанные позиции и уточнены по схеме "наездника". Полные данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 836175).

Взаимодействие гермилена 1 с (PhO)₂P(O)N₃. К раствору 0.17 г (0.41 ммоль) соединения **1** в 15 мл толуола прибавляют раствор 0.11 г (0.41 ммоль) (PhO)₂P(O)N₃ в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивают при 20–25 °C в течение 4 сут. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре толуолом (3 × 3 мл). Выход продукта **3** 0.16 г (59%) в виде белого порошка.

Основные параметры рентгеноструктурного эксперимента соединения 4

Параметр	4	Параметр	4
Брутто-формула	C ₄₇ H ₃₅ NO ₄ Ge	$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0.899
Молекулярная масса	750.35	$F(000)$	1552
Сингония	моноклинная	Интервал по θ , град.	2.11–25.50
Пространственная группа	$P2_1/n$	Предельные значения индексов	$-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 20$, $-18 \leq l \leq 19$
Температура, К	173(2)	Всего отражений	9321
a, Å	13.748(5)	Независимых отражений, (R_{int})	6701 (0.0862)
b, Å	17.334(6)	Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4292
c, Å	15.698(5)	Переменных уточнения	478
β , град.	105.670(7)	$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0496
Z	4	wR_2 (все данные)	0.0933
V, Å ³	3602(2)	Добротность по F^2	0.960
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.384	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$, e · Å ⁻³	0.355 / -0.402

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ , м. д. (J , Гц): 0.36 (6H, с, CH₃); 1.71 (6H, с, CH₃); 2.42 (2H, д, $J = 15.1$), 3.64 (2H, д, $J = 15.1$), 4.39 (2H, д, $J = 15.1$) и 4.79 (2H, д, $J = 15.1$, AM системы протонов CH₂OСPh₂ и CH₂OСMe₂ групп); 6.34–6.39 (12H, м, H Ar); 6.47–6.51 (12H, м, H Ar); 6.73–6.93 (8H, м, H Ar); 6.98–7.07 (8H, м, H Ar); 7.37–7.43 (2H, м, H Ar); 7.76–7.82 (2H, м, H Ar); 8.15–8.21 (2H, м, H Ar). Спектры ЯМР ¹³C не регистрируют вследствие плохой растворимости соединения 3 в C₆D₆, CDCl₃ и TГФ-d₈. Спектр ЯМР ³¹P (C₆D₆), δ , м. д.: -9.7 (2P, с). Найдено, %: С 63.34; Н 4.89; N 4.11. C₇₀H₆₆Ge₂N₄O₁₀P₂. Вычислено, %: С 63.19; Н 5.00; N 4.21.

Взаимодействие гермилена 2 с 9,10-фенантренхиноном. К раствору 0.22 г (0.41 ммоль) производного 2 в 15 мл толуола прибавляют раствор 0.08 г (0.41 ммоль) 9,10-фенантренхинона в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивают при 20–25 °С в течение 1 сут. Летучие компоненты удаляют в вакууме. Остаток промывают 10 мл эфира. Выход соединения 4 0.18 г (60%) в виде жёлтого порошка. Аналитически чистый препарат получают после перекристаллизации из толуола. Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы соединения 4 получают из концентрированного раствора в толуоле при -20 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.81 (2H, д, $J = 15.0$); 4.02 (2H, д, $J = 15.0$, AM система протонов CH₂CPh₂O групп); 7.03–7.07 (4H, м, H Ar); 7.08–7.12 (4H, м, H Ar); 7.14–7.21 (4H, м, H Ar); 7.28–7.35 (4H, м, H Ar); 7.38–7.45 (6H, м, H Ar); 7.58–7.67 (6H, м, H Ar); 7.86–7.95 (1H, м, H Ar); 8.43–8.51 (1H, м, H Ar); 8.59–8.68 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 46.1 (CH₂); 82.0 (CPh₂); 124.4; 125.1; 125.3; 125.6; 125.7; 125.8; 125.9; 126.2; 126.4; 126.5; 126.6; 126.9; 127.4; 127.9; 128.0; 128.1; 128.2; 129.1; 140.9; 144.4; 147.8; 150.2; 154.8; 156.0 (C Ar). Найдено, %: С 75.41; Н 4.78; N 1.69. C₄₇H₃₅GeNO₄. Вычислено, %: С 75.23; Н 4.70; N 1.87.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, грант № 09-03-00536-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **109**, 3479 (2009).
2. N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **210**, 251 (2000).
3. W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **91**, 311 (1991).

4. D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 895 (1974).
5. P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2268 (1976).
6. A. Herve, A. L. Rodriguez, E. Fouquet, *J. Org. Chem.*, **70**, 1953 (2005).
7. O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **104**, 6147 (2004).
8. H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chem. Commun.*, 1914 (2005).
9. M. Huang, E. Kh. Lermontova, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, Yu. F. Oprunenko, J. A. K. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3828 (2009).
10. J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *J. Organomet. Chem.*, **570**, 163 (1998).
11. A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, M. Noltemeyer, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **47**, 162 (1992).
12. М. Хуан, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 2010.
13. М. Хуан, М. М. Киреев, Э. Х. Лермонтова, А. В. Чураков, Ю. Ф. Опруненко, К. В. Зайцев, С. С. Карлов, Д. А. Леменовский, Г. С. Зайцева, *Бутлеровские сообщения*, **24**, 26 (2011).
14. D. Matioszek, N. Katir, N. Saffon, A. Castel, *Organometallics*, **29**, 3039 (2010).
15. D.-H. Chen, H.-C. Chiang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **40**, 373 (1993).
16. H.-C. Chiang, S.-M. Lin, C.-H. Ueng, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 991 (1992).
17. S. N. Gurkova, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, T. K. Gar, N. A. Viktorov, *Zh. Strukt. Khim.*, **31**, 158 (1990).
18. S. S. Karlov, E. K. Yakubova, E. V. Gauchenova, A. A. Selina, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, D. A. Tyurin, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **58**, 1165 (2003).
19. E. Kh. Lermontova, A. A. Selina, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, Yu. F. Oprunenko, M. Yu. Antipin, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5710 (2006).
20. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **64**, 112 (2008).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва 119992, Россия
e-mail: sergej@org.chem.msu.ru

Поступило 2.09.2011

^a Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН,
Ленинский пр., 31, Москва 117907, Россия
e-mail: churakov@igic.ras.ru