

- тва и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
22. Козин Л.Ф., Волков С.В. // Тез. XI Международ. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных материалов. ICMS". -Ялта-Крым-Украина, август 25-31, 2009. -Киев: АНЕУ, 2009. -С. 926-929.
 23. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
 24. Пат. України № 35192, МПК C01B 3/012. -Опубл. 10.09.2008.
 25. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3.
 26. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Тез. цільової комплексної програми (ЦКП) наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". -Наукова звітна сесія, 2008. -Київ, 2008. -С. 28.
 27. А.с. 785371 СССР, С 22 С 21/00 // Открытия. Изобрет. -1980. -№ 45. -С. 112.
 28. А.с. 1104896 СССР, С 22 С 21/00. // Там же. -1984. -№ 27.
 29. Pat. 4240829 USA, Int. Cl. C22C 21/06. -Publ. 23.12.1980.
 30. Pat. 1142778 Canadian, Int. Cl. C22C 21/00. -Publ. 15.03.1983.
 31. Обзор рынка алюминиевых раскислителей в России. -М.: ИнфоЛайн, 2009.
 32. А.с. 1358329, МКИ С 01 F 7/04 // Открытия. Изобрет. -1985. -№ 45. -С. 245.
 33. А.с. 1192280, МКИ С 01 F 7/04 // Там же. -1985. -№ 42. -С. 258.
 34. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 3. -С. 542.
 35. Haughton J.L. Constitution of alloys bibliography. -London: J. Inst. Metals, 1956.
 36. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. -New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963.
 37. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высоко-чистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
 38. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
 39. Zintl E., Husemann E.Z. // Z. Phys. Chem. -1933. -21. -P. 138.
 40. Swanson H.E., Tatge E. // Natl. Bur. Stand (U.S.). -1953. -11, № 1. -P. 539.
 41. Smith D., Penn Yu. // State Univ., University Park, 1975 PA, USA. ICDD Grant-in-Acd.
 42. Thornton D.G., Kinniburgh G., Pullen A.S., Christopher G.G. // Clays Clay Miner, Proc. Conf. -1979. -27. -P. 81.
 43. Schaufelberger Ph., Merx H., Contre M. // High Temp. Pressures. -1973. -5. -P. 221.
 44. Лудин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
 45. Лякышев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 2.
 46. Manas Paliwal, In-Ho Jung. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. -2010. -34. -P. 51.
 47. Desgranges L., Calvarin G., Chevirie G. // Acta Crystallogr., Sec. B. Structural Science. -1996. -52. -P. 82.
 48. Лукашев Р.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 2008.
 49. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2010

УДК 546.18+546.289+54-142

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

РЕАКЦІЇ СІРКИ З ПРОДУКТАМИ 1,2-ПРИЄДНАННЯ АЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ТА N,N,N'-ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)АМІДУ ІМІДОФОСФЕНИСТОЇ КИСЛОТИ

Показано, що при взаємодії сполук складу $R_2NP(OR)NRGe(OR')_3$ ($R = SiMe_3$; $R' = Me, Et$) з сіркою в бензені на першому етапі відбувається приєднання сірки з утворенням чотиричленного гетероцикла, замкнутого містковим атомом сірки. Ці сполуки в розчині перегруповуються у гетероцикли, що замкнуті нітрогеном амідної групи, з відщепленням $R'OSiMe_3$. Подібні сполуки можна одержати альтернативним методом при взаємодії алкоксидів германію зі сполукою $R_2NP(S)NCMe_3$.

© О.А. Брусиловець, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловець, 2010

ВСТУП. Раніше [1] нами було показано, що при взаємодії алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR}')_4$, де $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$, зі сполукою R_2NPNR , де $\text{R} = \text{SiMe}_3$, утворюються чотиричленні германійвмісні гетероцикли $\text{R}_2\text{NP}(\text{OR}')\text{NRGe}(\text{OR}')_3$, що замкнуті містковим атомом кисню алкокси-групи. Через те, що ці сполуки містять у своєму складі трикоординований тривалентний фосфор, вони повинні мати високу реакційну здатність [2—4], тому представляло інтерес вивчити реакції за їх участю. В даній роботі приведені результати вивчення взаємодії сполук $\text{R}_2\text{NP}(\text{OR}')\text{NRGe}(\text{OR}')_3$, де $\text{R}' = \text{Me}(\text{I}), \text{Et}(\text{II})$, з сіркою, а також тетраалкоксидів германію з N,N -біс(триметилсиліл)амід- N' -трет-бутилідом тіофосфенової кислоти (III).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Всі експериментальні дослідження проводили при використанні стандартних методів роботи Шленка в середовищі аргону. ЯМР-спектроскопічні дослідження виконували на приладі Warian Mercury з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався C_6D_6 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до SiMe_4 , як внутрішнього стандарту ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$) і 85 % H_3PO_4 — як зовнішнього стандарту (^{31}P). Розчинники були абсолютовані за стандартними методиками.

Було показано, що при кімнатній температурі в середовищі бензену сполуки II та III швидко реагують з сіркою з утворенням сполук IV та V як це приведено на схемі 1.

Висновки про такий перебіг реакції можна зробити на основі даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P ,

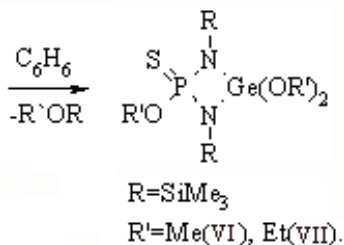
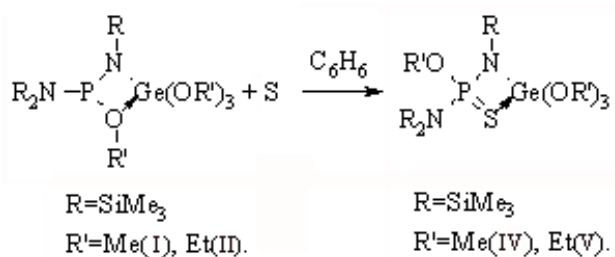


Схема 1.

^{13}C та ^1H (таблиця). Дійсно, хімічний зсув фосфору, який для сполук I та II становить 158.4 та 154.9 м.ч. відповідно, зміщується в сильне поле і становить 74.56 та 70.24 м.ч. відповідно для сполук IV і V. Було встановлено, що сполука IV в бензольному розчині при кімнатній температурі досить швидко перетворюється в сполуку VI (схема 1) з виділенням MeOSiMe_3 . Повне перетворення сполуки IV в сполуку VI відбувається за 1.5—2 доби. Подібним чином поводить себе і сполука V в розчині, але її повне перетворення в сполуку VII відбувається значно повільніше, а саме близько десяти діб. Обидва ці перетворення сполук IV та V проходять з деякими труднощами і супроводжуються утворенням $\approx 10\%$ побічних продуктів невстановленої природи. Але це не стало на перешкоді ідентифікації будови даних сполук методом ЯМР-спектроскопії (таблиця).

Ми спробували знайти альтернативний метод одержання подібних сполук у чистому стані. Для цього ми скористалися методом, який нами був розроблений раніше для одержання подібних титанвмісних гетероциклів, будова яких була підтверджена даними рентгеноструктурних досліджень [5].

Дійсно, як виявилось, між алкоксидами германію складу $\text{Ge}(\text{OR}')_4$, де $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$, та сполукою III протікають реакції 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку з утворенням сполук VIII та IX, як це приведено на схемі 2.

Ці сполуки можуть бути виділені в чистому вигляді шляхом відгонки бензолу одразу після закінчення реакції. Вони представляють собою безбарвні маслянисті рідини.

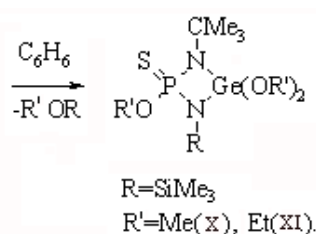
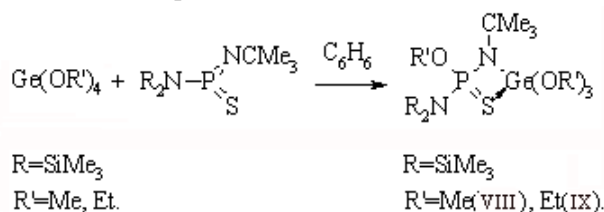


Схема 2.

Дані ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу для сполук IV—XI

Сполука	Бруто-формула	Розраховано , % Знайдено			ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч., J, Гц)
		C	H	N	
IV	C ₁₃ H ₃₉ N ₂ GeSi ₃ O ₄ PS	$\frac{30.83}{29.71}$	$\frac{7.70}{6.97}$	$\frac{5.53}{4.96}$	³¹ P 74.56 (кв, ³ J _{PH} =14.4); ¹ H 0.42 (с, 9H, N(Si(CH ₃) ₃), 0.45 (с, 18H, (N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 3.57 (д, 3H, POCH ₃ , ³ J _{PH} =14.4), 3.72 (с, 9H, GeOCH ₃); ¹³ C 3.08 (д, ³ J _{PC} =2.0, GeNSi(CH ₃) ₃), 4.15 (д, ³ J _{PC} =2.0, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 50.79 (д, ² J _{PC} =4.0, POCH ₃), 52.74 (с, Ge(OCH ₃) ₃)
V	C ₁₇ H ₄₇ N ₂ GeSi ₃ O ₄ PS	$\frac{36.29}{35.31}$	$\frac{8.36}{7.64}$	$\frac{4.98}{4.51}$	³¹ P 70.24 (т, ³ J _{PH} =8.2); ¹ H 0.40(м, 27H, (N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 1.08 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.17 (т, 9H, Ge(OCH ₂ CH ₃) ₃), 4.09 (кв, 6H, Ge(OCH ₂ CH ₃) ₃), 4.26 (м, 1H, POCH ₂ CH ₃), 4.33 (м, 1H, POCH ₂ CH ₃); ¹³ C 3.61 (д, ³ J _{PC} =2.0, GeNSi(CH ₃) ₃), 4.42 (д, ³ J _{PC} =2.0, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 15.21 (д, ³ J _{PC} =10.0, POCH ₂ CH ₃), 18.21 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 60.53 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 61.10 (д, ² J _{PC} =4.0, POCH ₂ CH ₃)
VI	C ₉ H ₂₇ N ₂ GeSi ₂ O ₃ PS	$\frac{26.86}{25.98}$	$\frac{6.71}{6.22}$	$\frac{6.96}{6.51}$	³¹ P 69.85 (кв, ³ J _{PH} =15.20); ¹ H 0.27 (с, 18H, (N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 3.57 (д, 3H, POCH ₃ , ³ J _{PH} =15.20), 3.60 (с, 3H Ge(OCH ₃)), 3.67 (с, 3H Ge(OCH ₃)); ¹³ C 0.28 (д, ³ J _{PC} =3.0, (N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 52.76 (с, Ge(OCH ₃)), 52.80 (с, Ge(OCH ₃)), 53.89 (д, ² J _{PC} =6.0, POCH ₃)
VII	C ₁₂ H ₃₃ N ₂ GeSi ₂ O ₃ PS	$\frac{32.43}{31.48}$	$\frac{7.43}{6.92}$	$\frac{6.30}{5.87}$	³¹ P 66.04 (т, ³ J _{PH} =11.0); ¹ H 0.33 (с, 18H, (N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 0.14 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.20 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 1.21 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 3.99 (м, 2H, POCH ₂ CH ₃), 4.07 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 4.09 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)); ¹³ C 0.48 (д, ³ J _{PC} =2.0, (NSi(CH ₃) ₃) ₂), 15.81 (д,д, ³ J _{PC} =9.0, POCH ₂ CH ₃), 17.97 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 18.12 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 61.18 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 61.20 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 63.71 (д, ² J _{PC} =7.0, POCH ₂ CH ₃)
VIII	C ₁₄ H ₃₉ N ₂ GeSi ₂ O ₄ PS	$\frac{34.28}{34.06}$	$\frac{7.95}{7.87}$	$\frac{5.71}{5.64}$	³¹ P 73.81 (кв, ³ J _{PH} =14.60); ¹ H 0.32 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 0.56 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.58 (с, 9H, NC(CH ₃) ₃), 3.61 (д, 3H, POCH ₃ , ³ J _{PH} =14.60), 3.75 (с, 9H, Ge(OCH ₃) ₃); ¹³ C 3.95 (д, ³ J _{PC} =1.0, NSi(CH ₃) ₃), 4.08 (д, ³ J _{PC} =2.0, NSi(CH ₃) ₃), 31.84 (д, ³ J _{PC} =4.0, NC(CH ₃) ₃), 50.92 (д, ² J _{PC} =4, POCH ₃), 52.56 (с, Ge(OCH ₃) ₃), 59.00 (д, ² J _{PC} =6, NC(CH ₃) ₃)
IX	C ₁₈ H ₄₇ N ₂ GeSi ₂ O ₄ PS	$\frac{39.56}{39.28}$	$\frac{8.60}{8.49}$	$\frac{5.12}{5.03}$	³¹ P 71.28 (т, ³ J _{PH} =6.50); ¹ H 0.34 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 0.62 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.19 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.32 (т, 9H, Ge(OCH ₂ CH ₃) ₃), 1.66 (с, 9H, NC(CH ₃) ₃), 4.11 (м, 6H, Ge(OCH ₂ CH ₃) ₃), 4.28 (м, 1H, POCH ₂ CH ₃), 4.37 (м, 1H, POCH ₂ CH ₃); ¹³ C 4.19 (д, ³ J _{PC} =1.0, NSi(CH ₃) ₃), 4.33 (д, ³ J _{PC} =2.0, NSi(CH ₃) ₃), 15.07 (д, ³ J _{PC} =10, POCH ₂ CH ₃), 18.28 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 59.18 (д, ² J _{PC} =6, NC(CH ₃) ₃), 60.30 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 61.40 (д, ² J _{PC} =3, POCH ₂ CH ₃)
X	C ₁₀ H ₂₇ N ₂ GeSiO ₃ PS	$\frac{31.08}{30.91}$	$\frac{6.99}{6.87}$	$\frac{7.25}{7.16}$	³¹ P 68.93 (кв, ³ J _{PH} =14.70); ¹ H 0.28 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.31 (с, 9H, NC(CH ₃) ₃), 3.57 (д, 3H, POCH ₃ , ³ J _{PH} =14.70), 3.60 (с, 3H, Ge(OCH ₃) ₂), 3.67 (с, 3H, Ge(OCH ₃) ₂); ¹³ C 0.52 (д, ³ J _{PC} =3.0, NSi(CH ₃) ₃), 30.85 (д, ³ J _{PC} =6.0,

Сполука	Бруто-формула	Розраховано Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч., J, Гц)
		C	H	N	
X					NSi(CH ₃) ₃ , 52.69 (с, Ge(OCH ₂) ₂), 52.72 (с, Ge(OCH ₂) ₂), 52.80 (д, ² J _{PC} =2, NC(CH ₃) ₃), 53.85 (д, ² J _{PC} =6, POCH ₂)
XI	C ₁₃ H ₃₃ N ₂ GeSiO ₃ PS	36.44 36.21	7.71 7.55	6.54 6.46	³¹ P 67.39 (т, ³ J _{PH} =9.80); ¹ H 0.35 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.39 (с, 9H, NC(CH ₃) ₃), 1.40 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 1.20 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.21 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 3.99 (д,к, 2H, POCH ₂ CH ₃), 4.07 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 4.12 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)); ¹³ C 0.77 (д, ³ J _{PC} =3.0, NSi(CH ₃) ₃), 15.76 (д, ³ J _{PC} =9, POCH ₂ CH ₃), 17.93 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 18.06 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 31.04 (д, ³ J _{PC} =6, NC(CH ₃) ₃), 52.95 (д, ² J _{PC} =2, NC(CH ₃) ₃), 61.03 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 63.75 (д, ² J _{PC} =7, POCH ₂ CH ₃)

Сполуки VIII та IX були ідентифіковані за даними елементного аналізу і ЯМР-спектроскопічних досліджень (таблиця). Сполуки VIII та IX в бензолному розчині також зазнають перетворень, які приводять до утворення сполук X та XI (схема 2). Ці процеси протікають без утворення побічних продуктів і тому сполуки X та XI можуть бути виділені в чистому стані, як це вказано в попередніх випадках. Дані їх хімічного аналізу та ЯМР-спектроскопічних досліджень, які підтверджують їх індивідуальність, приведені в таблиці.

ВИСНОВКИ. На основі даних ЯМР-спектрів ¹³C, ³¹P, ¹H нами були зроблені висновки, що взаємодія сірки з продуктами 1,2-приєднання алкоксидів германію та N,N,N'-трис(триметилсиліл)аміду імідофосфенистої кислоти приводить до утворення нових гетероциклічних сполук германію, що замкнуті нітрогеном амідної групи. Встановлено, що подібні сполуки можна одержати в більш чистому стані, якщо використовувати як вихідні речовини N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-третбутиллід тіофосфенової кислоти та відповідні тетраалкоксиди германію.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при взаємодії сполучених R₂NP(OR')NRGe(OR')₃ (R=SiMe₃; R'=Me, Et)

с серой в бензоле на первом этапе происходит присоединение серы с образованием четырехчленного гетероцикла, замкнутого мостиковым атомом серы. В растворе эти соединения перегруппировываются в гетероциклы, замкнутые атомом азота амидной группы, с отщеплением R'OSiMe₃. Подобные соединения можно получить альтернативным методом при взаимодействии алкоксидов германция с соединением R₂NP(S)NCMe₃.

SUMMARY. Adjusted, that R₂NP(OR')NRGe(OR')₃ (R=SiMe₃; R'=Me, Et) react with sulfur in benzene solution. The result these interactions are germanium heterocycles, that contain sulfur. In the first case heterocycles have sulfur of bridging, after some time and transposition they have coordinate sulfur P=S. We also showed alternative approach, that based on interaction of germanium tetra-alcoxides with R₂NP(S)NCMe₃.

1. Брусиловець О.А., Вінченко О.В., Брусиловець А.І., Лампека Р.Д. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 11—15.
2. Брусиловець А.І. // Журн. общ. химии. -1989. -**12**, № 12. -С. 2789—2790.
3. Брусиловець А.І., Бджола В.Г. // Доп. НАН України. -1998. -№ 4. -С. 1109—1111.
4. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* / Ed. M. Regitz and O.J. Scherer. -New York: Georg Thieme Verlag Thieme Med. Publ. Inc. Stuttgart, 1990.
5. Брусиловець А.І., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. // Журн. общ. химии. -1989. -**59**, № 8. -С. 1893—1894.