

ЛІТЕРАТУРА

1. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
2. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). -Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 1959.
3. Kuzmina. N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. et al. // J. Alloys and Compounds. -2000. -**308**. -P. 158—162.
4. Ліціс О.О., Овчинников В.А., Слива Т.Ю., Амірханов В.М. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2008. -**47**. -С. 4—7.
5. Ovchinnikov V.A., Amirkhanov V.M., Timoshenko T.P. et al. // Z. Naturforsch. Teil B. -1998. -**53**. -С. 481—484.
6. Ліціс О., Овчинников В., Амірханов В., Слива Т. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2006. -**43**. -С. 44—46.
7. Ovchinnikov V.A., Timoshenko T.P., Amirkhanov V.M. et al. // Z. Naturforsch. -2000. -**55b**. -P. 262—268.
8. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -P. 81—122.
9. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремін Е.Н. и др. Курс физической химии / Под общ. ред. Я.И.Герасимова. -М.: Химия, 1966. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.06.2011

УДК 546.18+546.824+541.48

М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець

РЕАКЦІЇ АЛКОКСИХЛОРИДІВ ГЕРМАНІЮ З N,N-БІС(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)-АМІД-N'-ТРЕТ-БУТИЛІМІДОМ ТІОФОСФЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутилїміду тіофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}; x = 1-3$). Продуктами реакції є 1,3,2 $\sigma^4\lambda^5,4\sigma^5\lambda^4$ -тіазафосфагерметидини, що у розчині перетворюються на 1,3,2 $\sigma^4\lambda^5,4\sigma^4\lambda^4$ -діазафосфагерметидини з відщепленням триметилхлорсилану. Висновки про будову сполук та перебіг реакцій зроблено на основі даних ЯМР ^{13}C , ^1H , ^{31}P та елементного аналізу.

ВСТУП. Раніше нами було показано, що N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутилїміду тіофосфенової кислоти (I) легко реагує з алкоксидами та алкоксихлоридами титану [1–3] та тетраалкоксидами германію[4] і стануму[5], утворюючи при цьому чотиричленні металовмісні гетероцикли. В продовження циклу робіт по вивченню особливостей протікання реакцій за участю сполуки I було досліджено її взаємодію з алкоксихлоридами германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}; x = 1-3$). Взаємодія між компонентами вивчалась в органічних розчинниках (бензен, толуен).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Усі експерименти були проведені у середовищі аргону з використанням стандартних методів роботи Шленка. ЯМР-спектроскопічні дослідження виконані на приладі Varian "Mercury" з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовували C_6D_6 , CDCl_3 та

CD_2Cl_2 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до SiMe_4 як внутрішнього стандарту (^1H , ^{13}C) і 85 % H_3PO_4 як зовнішнього стандарту (^{31}P). Елементний аналіз був проведений на приладі PerkinElmer 2400. Розчинники були ретельно абсолютовані за стандартними методиками. Використовувані алкоксихлориди германію були синтезовані за методиками, наведеними в статтях [6, 7]. При додаванні до розчину алкоксихлоридів германію у бензені бензенового розчину сполуки I за кімнатної температури відбувається реакція 1,2-приєднання за подвійним зв'язком фосфор–нітроген (схема 1).

1,3,2 $\sigma^4\lambda^5,4\sigma^5\lambda^4$ -тіазафосфагерметидини, що утворились, при кімнатній температурі у розчині є нестійкими і з часом зазнають перетворень, які супроводжуються виділенням триметилхлорсилану, як це показано на схемах 2, 3 та 4. Час повного їх перетворення залежить від x та природи

© М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець, 2012

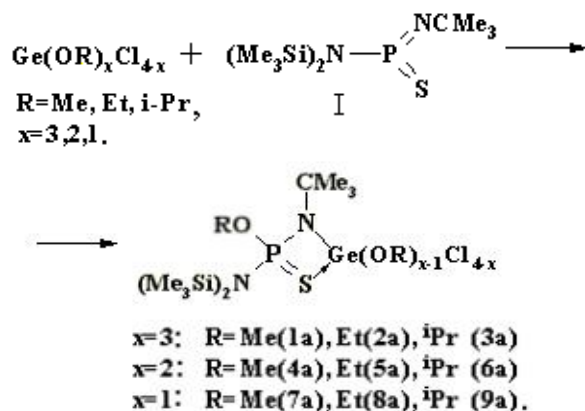


Схема 1.

R і лежить в межах від декількох годин до декількох діб.

Висновки про будову продуктів приєднання 1a–5a і 7a були зроблені на підставі ЯМР-спектроскопії ^{31}P , ^{13}C та ^1H (табл. 1) та з літературних

даних, одержаних при вивченні взаємодії алкоксилоридів титану зі сполукою I [1]. Утворення сполук 6a, 8a та 9a з хімічними зсувами 52.52, 54.89 і 51.14 м.ч. відповідно було зафіксовано лише за спектрами ЯМР ^{31}P . Логічно припустити, що будова цих сполук буде подібна до будови сполук 1a–5a і 7a, оскільки кінцеві продукти реакцій 1–9 мають подібну хімічну природу. Після закінчення реакції розчинник був видалений у вакуумі. Продукти приєднання алкоксилоридів германію до сполуки I є в'язкими жовтуватими рідинами, які не вдалося отримати в кристалічному стані. Дані елементного аналізу одержаних сполук 1–9 наведені в табл. 2. Для встановлення будови виділених сполук були вивчені їх спектри ЯМР ^{13}C , ^1H та ^{31}P , представлені в табл. 2. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновок, що отримані сполуки мають структуру 1,3,2σ⁴λ⁵, 4λσ⁴λ⁴-діазафосфагерметидинів. Про це свідчать величини хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P , які лежать в

Т а б л и ц я 1

Дані ЯМР-спектроскопії для 1,3,2,4-тіазафосфагерметидинів 1a–5a, 7a

Сполука	Бруто-формула	ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; J, Гц)
1a	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{ClGeN}_2\text{O}_3\text{PSSi}_2$	^{31}P 68,18 (кв, $^3J_{\text{PH}}=14.67$); ^{13}C 3.78 (д, $^2J_{\text{PC}}=3.24$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 3.75 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.1$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 31.62 (д, $^3J_{\text{PC}}=5.15$; C(CH ₃) ₃); 51.53 (д, $^2J_{\text{PC}}=5.0$; C(CH ₃) ₃); 52.24 (с, GeOCH ₃); 60.71 (д, $^2J_{\text{PC}}=6.68$; POCH ₃)
2a	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{ClGeN}_2\text{O}_3\text{PSSi}_2$	^{31}P 65.58 (т, $^3J_{\text{PH}}=6.6$); ^{13}C 3.96 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.48$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 4.12 (д, $^2J_{\text{PC}}=1.53$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 14.64 (д, $^3J_{\text{PC}}=9.7$; POCH ₂ CH ₃); 14.86 (д, $^3J_{\text{PC}}=9.7$; POCH ₂ CH ₃); 17.67 (с, GeOCH ₂ CH ₃); 17.76 (с, GeOCH ₂ CH ₃); 31.85 (д, $^3J_{\text{PC}}=5.34$; C(CH ₃) ₃); 62.30 (д, $^2J_{\text{PC}}=4.35$; C(CH ₃) ₃); 60.56 (с; GeOCH ₂ CH ₃); 62.30 (д, $^2J_{\text{PC}}=5.2$; POCH ₂ CH ₃)
3a	$\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{ClGeN}_2\text{O}_3\text{PSSi}_2$	^{31}P 66.04 (д, $^3J_{\text{PH}}=12.41$); ^{13}C 4.84 (д, $^2J_{\text{PC}}=5.14$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 25.62 (д, $^3J_{\text{PC}}=7.7$; POCH(CH ₃) ₂); 25.74 (д, $^3J_{\text{PC}}=7.7$; POCH(CH ₃) ₂); 32.22 (д, $^3J_{\text{PC}}=4.77$; C(CH ₃) ₃); 59.60 (д, $^2J_{\text{PC}}=6.6$; C(CH ₃) ₃); 68.42 (с, GeOCH(CH ₃) ₂); 70.33 (д, $^2J_{\text{PC}}=4.03$; POCH(CH ₃) ₂)
4a	$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{GeN}_2\text{O}_2\text{PSSi}_2$	^{31}P 60.44 (кв, $^3J_{\text{PH}}=14.67$); ^{13}C 3.59 (д, $^2J_{\text{PC}}=1.91$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 3.74 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.67$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 31.18 (д, $^3J_{\text{PC}}=6.48$; C(CH ₃) ₃); 52.46 (д, $^2J_{\text{PC}}=4.95$; C(CH ₃) ₃); 51.62 (с; GeOCH ₃); 60.48 (д, $^2J_{\text{PC}}=7.06$; POCH ₃)
5a	$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{GeN}_2\text{O}_2\text{PSSi}_2$	^{31}P 57.30 (с, ушир.); ^{13}C 3.92 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.5$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 4.00 (д, $^2J_{\text{PC}}=1.7$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 14.75 (д, $^3J_{\text{PC}}=9.5$; POCH ₂ CH ₃); 17.77 (с; GeOCH ₂ CH ₃); 31.39 (д, $^3J_{\text{PC}}=6.68$; C(CH ₃) ₃); 55.38 (д, $^2J_{\text{PC}}=1.9$; C(CH ₃) ₃); 60.02 (с; GeOCH ₂ CH ₃); 63.50 (д, $^2J_{\text{PC}}=5.2$; POCH ₂ CH ₃)
7a	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{GeN}_2\text{OPSSi}_2$	^{31}P 56.50 (кв, $^3J_{\text{PH}}=14.89$); ^{13}C 3.18 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.93$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 3.05 (д, $^2J_{\text{PC}}=2.93$; N(Si(CH ₃) ₃) ₂); 30.55 (д, $^3J_{\text{PC}}=5.86$; C(CH ₃) ₃); 52.28 (д, $^2J_{\text{PC}}=4.4$; C(CH ₃) ₃); 60.57 (д, $^2J_{\text{PC}}=7.3$; POCH ₃); ^1H 0.123 (с, Si(CH ₃) ₃); 1.478 (с; C(CH ₃) ₃); 4.053 (д, $^3J_{\text{PH}}=14.77$; POCH ₃)

Т а б л и ц я 2

Дані ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу для 1,3,2,4-діазафосфагерметидинів 1—9

Сполука	Бруто-формула	Розраховано Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч., J , Гц)
		С	Н	N	
1	$C_{10}H_{27}GeN_2O_3PSSi$	$\frac{31.03}{30.86}$	$\frac{7.03}{6.91}$	$\frac{7.24}{7.07}$	^{31}P 67.70 (кв, $^3J_{PH}=14.67$); ^{13}C 0.55 (д, $^2J_{PC}=2.86$; $Si(CH_3)_3$); 30.86 (д, $^3J_{PC}=5.72$; $C(CH_3)_3$); 52.79 (д, $^2J_{PC}=1.91$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 52.72 (с, $GeOCH_3$); 52.74 (с, $GeOCH_3$); 53.86 (д, $^2J_{PC}=6.87$; $POCH_3$)
2	$C_{13}H_{33}GeN_2O_3PSSi$	$\frac{36.39}{36.31}$	$\frac{7.75}{7.52}$	$\frac{6.53}{6.37}$	^{31}P 66.94 (т, $^3J_{PH}=9.54$); ^{13}C 0.79 (д, $^2J_{PC}=3.05$; $Si(CH_3)_3$); 15.78 (д, $^3J_{PC}=8.39$; $POCH_2CH_3$); 17.95 (с, $GeOCH_2CH_3$); 18.09 (с, $GeOCH_2CH_3$); 31.04 (д, $^3J_{PC}=5.91$; $C(CH_3)_3$); 52.94 (д, $^2J_{PC}=1.72$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 61.00 (с, $GeOCH_2CH_3$); 63.70 (д, $^2J_{PC}=6.87$; $POCH_2CH_3$)
3	$C_{16}H_{39}GeN_2O_3PSSi$	$\frac{40.78}{40.49}$	$\frac{8.34}{8.16}$	$\frac{5.94}{5.85}$	^{31}P 66.18 (д, $^3J_{PH}=12.41$); ^{13}C 1.24 (д, $^2J_{PC}=2.93$; $Si(CH_3)_3$); 23.38 (д, $^3J_{PC}=4.95$; $POCH(CH_3)_2$); 23.63 (д, $^3J_{PC}=4.95$; $POCH(CH_3)_2$); 25.24 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 25.37 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 25.42 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 25.55 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 31.24 (д, $^3J_{PC}=6.05$; $C(CH_3)_3$); 53.37 (д, $^2J_{PC}=1.72$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 67.65 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 68.23 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 72.25 (д, $^2J_{PC}=7.24$; $POCH(CH_3)_2$); 71.96 (д, $^2J_{PC}=6.60$; $POCH(CH_3)_2$); 1H 0.244 (с, $Si(CH_3)_3$); 1.352 (с, $C(CH_3)_3$); 1.301 (д, $^3J_{HH}=6.104$; $GeOCH(CH_3)_2$); 4.463 (септ, $^3J_{HH}=6.104$; $GeOCH(CH_3)_2$); 4.488 (септ, $^3J_{HH}=6.104$; $GeOCH(CH_3)_2$); 1.281 (д, $^3J_{HH}=6.225$; $POCH(CH_3)_2$); 1.318 (д, $^3J_{HH}=6.225$; $POCH(CH_3)_2$); 4.745 (д-септ, $^3J_{HH}=6.225$; $^3J_{PH}=12.45$; $POCH(CH_3)_2$)
4E, 4Z	$C_9H_{24}ClGeN_2O_2PSSi$	$\frac{27.61}{27.55}$	$\frac{6.18}{6.01}$	$\frac{7.16}{7.05}$	^{31}P 67.69 (кв, $^3J_{PH}=14.67$); 67.65 (кв, $^3J_{PH}=14.67$); ^{13}C 0.51 (д, $^2J_{PC}=2.48$; $Si(CH_3)_3$); 0.47 (д, $^2J_{PC}=2.50$; $Si(CH_3)_3$); 30.76 (д, $^3J_{PC}=5.72$; $C(CH_3)_3$); 30.68 (д, $^3J_{PC}=5.72$; $C(CH_3)_3$); 52.46 (д, $^2J_{PC}=2.67$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 53.62 (с, $GeOCH_3$); 53.39 (с, $GeOCH_3$); 53.60 (д, $^2J_{PC}=7.63$; $POCH_3$); 1H 0.227 (с, $Si(CH_3)_3$); 1.331 (с, $C(CH_3)_3$); 3.769 (с, $GeOCH_3$); 3.743 (с, $GeOCH_3$); 3.689 (д, $^3J_{PH}=14.65$; $POCH_3$)
5E	$C_{11}H_{28}ClGeN_2O_2PSSi$	$\frac{31.49}{31.32}$	$\frac{6.73}{6.51}$	$\frac{6.68}{6.47}$	^{31}P 66.48 (т, $^3J_{PH}=9.2$); ^{13}C 0.63 (д, $^2J_{PC}=2.86$; $Si(CH_3)_3$); 15.65 (д, $^3J_{PC}=8.4$; $POCH_2CH_3$); 17.74 (с, $GeOCH_2CH_3$); 30.93 (д, $^3J_{PC}=5.6$; $C(CH_3)_3$); 54.13 (д, $^2J_{PC}=1.9$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 62.23 (с, $GeOCH_2CH_3$); 63.62 (д, $^2J_{PC}=5.72$; $POCH_2CH_3$)
5Z	$C_{11}H_{28}ClGeN_2O_2PSSi$				^{31}P 66.22 (т, $^3J_{PH}=9.5$); ^{13}C 0.66 (д, $^2J_{PC}=2.86$; $Si(CH_3)_3$); 15.75 (д, $^3J_{PC}=8.8$; $POCH_2CH_3$); 17.81 (с, $GeOCH_2CH_3$); 30.80 (д, $^3J_{PC}=5.6$; $C(CH_3)_3$); 54.04 (д, $^2J_{PC}=1.9$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 62.07 (с, $GeOCH_2CH_3$); 63.69 (д, $^2J_{PC}=4.77$; $POCH_2CH_3$)
6E	$C_{13}H_{32}ClGeN_2O_2PSSi$	$\frac{34.89}{34.66}$	$\frac{7.21}{7.13}$	$\frac{6.26}{6.11}$	^{31}P 65.59 (д, $^3J_{PH}=12.84$); ^{13}C 0.96 (д, $^2J_{PC}=2.86$; $Si(CH_3)_3$); 23.27 (д, $^3J_{PC}=4.5$; $POCH(CH_3)_2$); 24.97 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 25.04 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 31.07 (д, $^3J_{PC}=5.72$; $C(CH_3)_3$); 54.40 (д, $^2J_{PC}=1.91$; $\underline{C}(CH_3)_3$); 69.48 (с, $GeOCH(CH_3)_2$); 72.25 (д, $^2J_{PC}=7.24$; $POCH(CH_3)_2$)

Сполука	Бруто-формула	Розраховано Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ м.ч., J, Гц)
		C	H	N	
6Z	C ₁₃ H ₃₂ ClGeN ₂ O ₂ PSSi				³¹ P 64.71 (д, ³ J _{PH} =12.84); ¹³ C 0.96 (д, ² J _{PC} =2.86; Si(CH ₃) ₃); 23.47 (д, ³ J _{PC} =4.5; POCH(CH ₃) ₂); 25.06 (с, GeOCH(CH ₃) ₂); 25.14 (с, GeOCH(CH ₃) ₂); 30.90 (д, ³ J _{PC} =5.72; C(CH ₃) ₃); 54.40 (д, ² J _{PC} =1.91; C(CH ₃) ₃); 61.73 (с, GeOCH(CH ₃) ₂); 78.80 (д, ² J _{PC} =7.24; POCH(CH ₃) ₂)
7	C ₈ H ₂₁ Cl ₂ GeN ₂ OPSSi	<u>24.27</u> 24.03	<u>5.35</u> 5.29	<u>7.08</u> 6.91	³¹ P 67.36 (кв, ³ J _{PH} =14.89); ¹³ C 0.38 (д, ² J _{PC} =2.2; Si(CH ₃) ₃); 30.55 (д, ³ J _{PC} =5.14; C(CH ₃) ₃); 55.30 (д, ² J _{PC} =1.77; C(CH ₃) ₃); 53.71 (д, ² J _{PC} =8.07; POCH ₃); ¹ H 0.295 (с, Si(CH ₃) ₃); 1.405 (с, C(CH ₃) ₃); 3.689 (д, ³ J _{PH} =15.1; POCH ₃)
8	C ₉ H ₂₃ Cl ₂ GeN ₂ OPSSi	<u>26.37</u> 26.14	<u>5.66</u> 5.57	<u>6.83</u> 6.69	³¹ P 65.67 (т, ³ J _{PH} =9.3); ¹³ C 0.49 (д, ² J _{PC} =2.2; Si(CH ₃) ₃); 15.58 (д, ³ J _{PC} =8.8; POCH ₂ CH ₃); 30.66 (д, ³ J _{PC} =5.87; C(CH ₃) ₃); 55.37 (д, ² J _{PC} =2.2; C(CH ₃) ₃); 63.85 (д, ² J _{PC} =8.07; POCH ₂ CH ₃); ¹ H 0.289 (с, Si(CH ₃) ₃); 1.272 (с, POCH ₂ CH ₃); 1.391 (с, C(CH ₃) ₃); 4.040 (д, ³ J _{PH} =8.66; POCH ₂ CH ₃)
9	C ₁₀ H ₂₅ Cl ₂ GeN ₂ OPSSi	<u>28.33</u> 28.09	<u>5.94</u> 5.79	<u>6.61</u> 6.38	³¹ P 64.58 (д, ³ J _{PH} =13.64); ¹³ C 0.69 (д, ² J _{PC} =2.86; Si(CH ₃) ₃); 23.22 (д, ³ J _{PC} =4.5; POCH(CH ₃) ₂); 23.45 (д, ³ J _{PC} =4.5; POCH(CH ₃) ₂); 30.76 (д, ³ J _{PC} =5.53; C(CH ₃) ₃); 55.60 (д, ² J _{PC} =2.10; C(CH ₃) ₃); 73.13 (д, ² J _{PC} =7.8; POCH(CH ₃) ₂)

області 50—70 м.ч., що характерно для сполук чотирикоординованого фосфору, що мають подібну будову [1].

Реакція триалкоксилоридів германію зі сполукою I (схема 2) приводить до утворення сполук 1, 2 і 3, з яких сполуки 1 та 2 були раніше отримані іншим шляхом, а саме при взаємодії тетраалкоксидів германію зі сполукою I [4].

У випадку проведення реакцій діалкоксидилоридів германію зі сполукою I кінцевим результатом є утворення двох сполук з близькими хімічними зсувами (табл. 2). Таку поведінку, очевидно, можна пояснити за рахунок утворення *E*- та *Z*-ізомерів, як це показано на схемі 3.

Взаємодія між алкокситрихлоридами германію та сполукою I протікає аналогічно до триалкоксилоридів германію з утворенням сполук 7—9, як це наведено на схемі 4.

Потрібно зазначити, що при взаємодії Ge(OMe)Cl₃

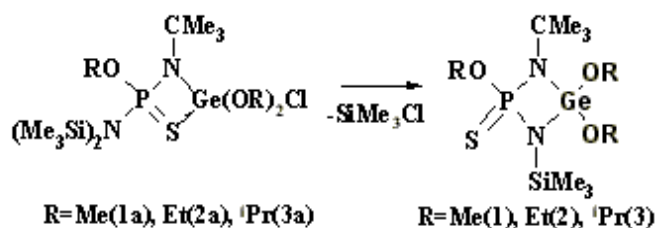


Схема 2.

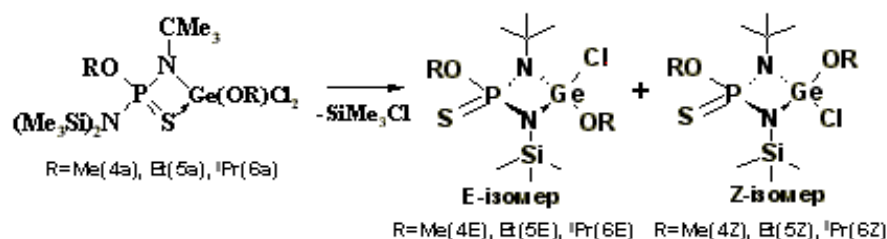


Схема 3.

зі сполукою I проміжний тіазафосфагерметидин 7a є нерозчинною у бензені сполукою. Її вдалося виділити кристалізацією з охолодженого до -55 °C толуенового розчину. Це біла дрібнокристалічна

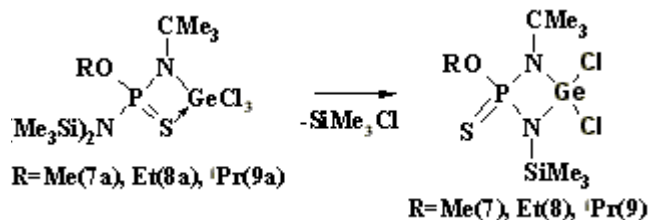


Схема 4.

сполука, яка є відносно стійкою за низьких температур в атмосфері аргону. За кімнатної температури в розчині вона досить швидко перетворюється на кінцевий діазофосфагерметидин (7).

ВИСНОВКИ. Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тиофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ (R = Me, Et, Pr; x = 1—3). Встановлено утворення 1,3,2,4-діазофосфагерметидинів. Показано, що реакція протікає через утворення проміжного 1,3,2,4-тіазофосфагерметидину. Висновки по будові сполук та проходженню реакцій було зроблено на підставі даних ЯМР ^{13}C , ^1H та ^{31}P .

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие N,N-бис(триметилсиллил)-амид-N'-трет-бутилимида тиофосфеновой кислоты с алкоксихлоридами германия состава $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ (R = Me, Et, Pr; x = 1—3). Установлено, что изначально происходит образование промежуточных 1,3,2,4- $\sigma^4\lambda^5,4\sigma^5\lambda^4$ -тиазофосфагерметидинов в результате реакции 1,2-присоединения по кратной связи P=N в исходном амиде имидотиофосфеновой кислоты, которые затем превращаются в конечные 1,3,2-

$\sigma^4\lambda^5,4\sigma^4\lambda^4$ -діазофосфагерметидини з отщепленням триметилхлорсилана. Виводи о ході хімічних реакцій і строенні отриманих сполук зроблені на основі ЯМР спектроскопії (^{31}P , ^{13}C , ^1H) і даних елементного аналізу.

SUMMARY. The interaction of germanium alkoxychlorides $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ (R = Me, Et, Pr; x = 1—3) with compounds N-N-bis(trimethylsilyl)amide-N'-tert-butylimide of thiophosphonic acid in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of P=N which lead to formation of 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines. Further transformation of the 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines lead to formation of 1,3,2,4-diazaphosphagermetidines with the simultaneous formation of trimethylchlorosilane as a byproduct. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P , ^{13}C , ^1H).

ЛІТЕРАТУРА

1. Брусилець А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. // Журн. общ. химии. -1989. -**59**. -Вып. 8. -С. 1894—1898.
2. Русанов Э.Б., Брусилець А.И., Чернега А.Н. // Там же. -1992. -**62**. -Вып. 11. -С. 2551—2558.
3. Брусилець А.И., Русанов Э.Б., Бджола В.Г. // Докл. НАН Украины. -1996. -№ 6. -С. 130—134.
4. Брусилець О.А., Лампека Р.Д., Брусилець А.И. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 11. -С. 13—16.
5. Брусилець А.И., Корендович И.В. // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 84—88.
6. Mehrotra R.C., Chandra G. // Recl. Trav. Chim. -1963. -**82**. -P. 683—687.
7. Sara A.N., Taughbol K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**. -P. 3199—3204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.07.2011

УДК 54-165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Обоснована актуальность определения относительной химической активности оксидов в твердых растворах со структурой шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Образцы синтезированы керамическим способом с использованием оксидов металлов. С помощью предложенных рентгенографического и магнитного методов исследована относительная активность оксидов MO (M = Ni, Zn, Co, Mg,

© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик, 2012