

is established. The fact of bathochromic shift of a band of valence vibrations of Hf-F bonds, caused by a complexation, is revealed. The thin-film coatings obtained by thermal evaporation of a material in vacuum, are nonuniform on thickness and a surface, and possess an insufficient climatic durability. At the same time the level of a light scattering and mechanical durability of the coatings correspond to all requirements.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Окатов М.А., Антонов Э.А. и др. // Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. Абильтитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. // Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильтитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. Тимухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева С.О., Ковалевська І.П. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 2. -С. 327—330.
4. Зінченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А., Ковалевская И.П. // Расплавы. -2007. -№ 6. -С. 86—92.

5. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Кочерба Г.І., Тимухін Є.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
6. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тимухін Є.В. та ін. // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
7. Zinchenko V. // J. Fluorine Chem. -2010. -131, № 2. -P. 159—164.
8. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.
9. Бучинская И.М., Федоров П.П. // Успехи химии. -2004. -73, № 4. -С. 404—434.
10. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
11. Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -2008. -44, № 12. -С. 1522—1529.
12. Martin P.M., Olaen L.C., Johnston J.W., Depoy D.M. // Thin Solid Films. -2002. -420-421. -P. 8—12.
13. Зінченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А. // Журн. неорган. химии. -2008. -53, № 8. -С. 1405—1408.
14. Давидович Р.Л. // Координац. химия. -1998. -24, № 11. -С. 803—821.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського  
НАН України, Одеса

Поступила 19.05.2011

УДК 546.182+543.42

**О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов**

### ДИСОЦІАЦІЯ КАРБАЦИЛФОСФОРТРИАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Досліджено схеми дисоціації координаційних сполук лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1, ^2)_3$ ,  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  та  $\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  у неводних розчинниках — ацетоні, метанолі та толуолі. Для встановлення типу електроліту розраховано величини питомих електропровідностей комплексів при нескінченному розведенні ( $\lambda_0$ ). На основі електронних спектрів сполук неодиму визначено сили осциляторів надчутливих переходів  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  та  $^4J_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2}$  і встановлено вплив полярності розчинника на симетрію координаційного оточення  $\text{Nd}^{3+}$ .

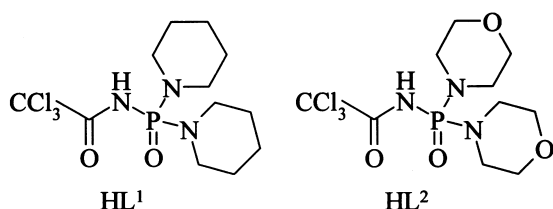
**ВСТУП.** Комплекси лантаноїдів з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюїса ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ , Phen, Dipy) застосовують в електротехніці, квантовій електроніці, оптиці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і головним чином характеристиками зв'язку метал-лі-

ганд [1—3]. Все більшого значення набуває синтез  $\beta$ -дикетонатів металів та їх похідних у змішаних водно-органічних та органічних розчинниках. У зв'язку з цим є важливими дані про стан комплексів та про характер протікання процесів за їх участю у розчинах. Однак, незважаючи на значний інтерес до вивчення в цьому напрямку координаційних сполук з  $\beta$ -дикетонами, число до-

© О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов, 2012

сліджень, присвячених комплексам з їх гетерозаміщеними аналогами, залишається обмеженим.

Карбацилфосфортриаміди — лігандні системи, що є структурними аналогами  $\beta$ -дикетонів, в яких карбонільна група  $C=O$  заміщена на фосфорильну  $P=O$  (це збільшує спорідненість сполук до йонів металів, особливо до актиноїдів та лантаноїдів), а метиленова група хелатного фрагменту заміщена на амідну (завдяки рухливому  $NH$  протону ліганди можуть координуватися як в нейтральній, так і в депротонаній формі):



Координаційні сполуки з такими лігандами вивчаються вже понад десятиліття, проте схеми їх дисоціації у розчинниках різної природи встановлено вибірково і поки ще не систематизовано.

Метою даної роботи є дослідження комплексів лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами у розчинах полярних органічних розчинників для порівняння схем дисоціації комплексних сполук з різними типами координації фосфорильних лігандів: 1 тип — монодентатна координація у нейтральній формі через  $P=O$ -групу ( $Ln(NO_3)_3(HL)_3$ ); 2 тип — бідентатно-хелатна координація у депротонаній формі через  $C=O$ - та  $P=O$ -групи ( $Ln(L^1)_3X_n$ , де  $X$  — будь-який інший ліганд). Висновки щодо дисоціації комплексів та змін у симетрії координаційного оточення центрального атома було зроблено на основі кондуктометричних та спектроскопічних досліджень розведених ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$  М) розчинів.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Ліганди карбацилфосфортриамідного типу  $HL^1$  — 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамід та  $HL^2$  — 2,2,2-трихлоро-N-(диморфолінфосфорил)ацетамід, їх натрієві солі та координаційні сполуки на їх основі  $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$ ,  $Ln(L^1)_3(i-C_3H_7OH)_2$  та  $Ln(L^2)_3(H_2O)_2$  (де  $Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$ ) синтезували за описаними раніше методиками [4, 5] з неводних розчинів. Для лігандів [4, 5] та деяких координаційних сполук, а саме  $Eu(L^1)_3(i-C_3H_7OH)_2$  [6]  $Nd(L^2)_3(H_2O)_2$  та  $Nd(NO_3)_3(L^2)_2(H_2O)_2$  [7] було проведено РСТА. Ізоструктурність сполук у межах

кожного ряду встановлено методом рентгенофазового аналізу.

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук в області 320—800 нм записували на приладі КСВУ-23 ЛОМО, адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в абсолютизованих органічних розчинниках (ацетон, метанол, толуол) у кварцевих кюветах з внутрішньою товщиною 1 см. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 при кімнатній температурі в такому ж діапазоні довжин хвиль.

Електропровідність розчинів синтезованих комплексів вимірювали на термостатованій комірці з платиновими електродами за допомогою автокомпенсаційного моста Р-5058 при температурі  $298 \pm 1$  К та частоті змінного струму 1000 Гц. Конструкцією комірки була передбачена можливість 15-кратного розведення розчинів (рис. 1).

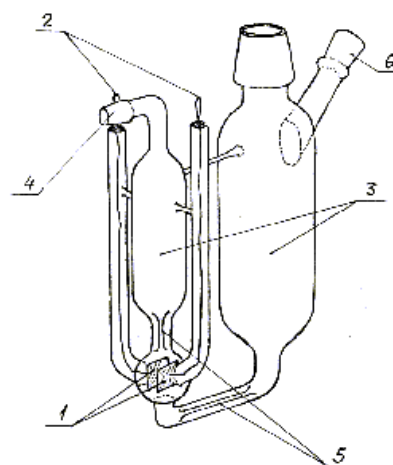


Рис. 1. Електрохімічна комірка для вимірювання електропровідності розчинів: 1 — платинові електроди; 2 — провідники струму; 3 — буферні ємності для перемішування розчинів; 4 — підвід для "пневмоперемішування"; 5 — скляні з'єднувальні капіляри; 6 — муфта для підводу інертного газу.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для визначення схем дисоціації комплексів у неводних розчинниках нами були проведені кондуктометричні вимірювання в метанолі та ацетоні. В процесі дослідження спостерігалася зміна величини еквівалентної електропровідності розчинів комплексів ( $\lambda$ ) в інтервалі концентрацій  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  М. У даному діапазоні найбільш чітко прослідковується ліній-

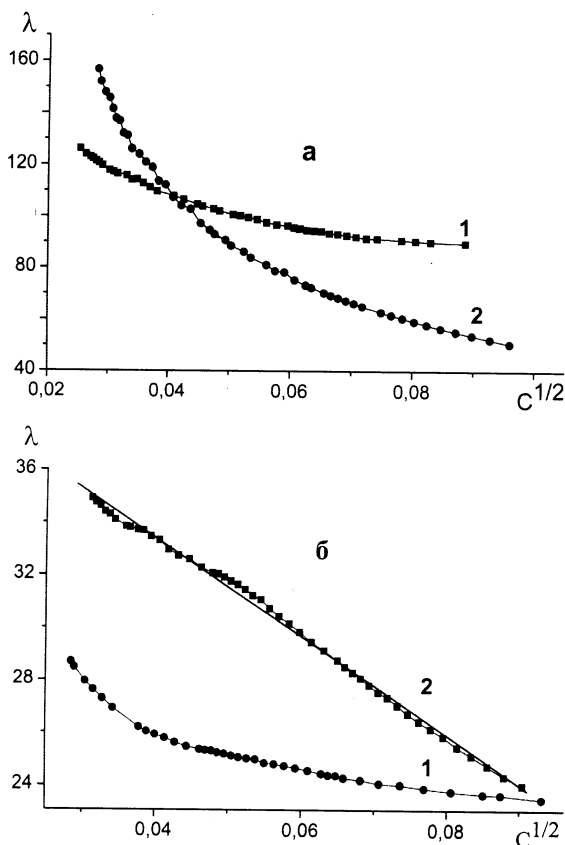


Рис. 2. Еквівалентна електропровідність розчинів: *a* —  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$  в ацетоні (1) та  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$  у метанолі (2); *б* —  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  в ацетоні (1) та  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  у метанолі (2).

ність або ж нелінійність залежності  $\lambda = f(C)$  [8]. Також обрана область концентрацій дозволяє скористатися найбільш простим (згідно з теорією Дебая–Хюккеля) рівнянням Кольрауша [9]:  $\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$ , де  $\lambda$  — еквівалентна електропровідність;  $\lambda_0$  — еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні;  $C$  — концентрація розчину;  $A$  — стала величина, що залежить від природи розчинника та температури. Відповідно до цього рівняння еквівалентна електропровідність неасоційованих (сильних) електролітів знаходиться у лінійній залежності від концентрації розчину  $\sqrt{C}$ .

Як видно з рис. 2, *a*, еквівалентна електропровідність розчинів комплексів з 2,2,2-трихлор-*N*-(дипіперидинфосфорил)ацетамідом ( $\text{HL}^1$ )  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$  та  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$  при розведенні змінюється нелінійно. Характер дисоціації у метанолі та ацетоні є подібним, з тією різницею, що  $\lambda$  метанольних розчинів має більші значення. Це

означає, що комплекси з нейтральними фосфорильними лігандами мають більший ступінь дисоціації в метанолі, ніж у ацетоні. Аналогічно поведуть себе і комплекси з  $\text{HL}^2$ . Було встановлено, що для ацетону діелектрична константа  $\epsilon_0$  становить 20.7, питома електропровідність  $\kappa = 5.8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , в той час як для метанолу  $\epsilon_0 = 32.6$ ,  $\kappa = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [8].

Еквівалентна електропровідність  $\lambda_0$  розчинів комплексів з депротонованими лігандами  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  та  $\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  подібна для всіх сполук ряду і не перевищує  $42 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  (рис. 2, *б*, таблиця). Це означає, що міцні координаційні зв'язки у хелатному фрагменті  $\text{Ln}(\text{OPNCO})$  не руйнуються під впливом розчинників навіть при значному розведенні. На відміну від комплексів  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3$  з нейтральними фосфорильними лігандами дані сполуки в ацетоні та метанолі практично не дисоціюють.

Для визначення величини  $\lambda_0$  одержані криві розбиваємо на декілька (2–3) лінійних фрагментів, які охарактеризовуємо по методу МНК рівнянням  $\lambda = A\sqrt{C} + B$ . З них екстраполяцією на вісь у визначаємо еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні для даного діапазону концентрацій (таблиця).

Таким чином, для сполук складу  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3$  (при їх концентрації у розчинах  $10^{-2} \text{ М}$ )  $\lambda_0 = 96\text{--}120 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Це означає, що комплекси дисоціюють у метанолі та ацетоні по типу

#### Еквівалентна електропровідність ( $\lambda_0$ ) розчинів комплексів у діапазоні концентрацій $10^{-2}$ – $10^{-4} \text{ М}$

Комплекс	Розчинник	$\lambda_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	
		$10^{-2} \text{ М}$	$10^{-4} \text{ М}$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	113 <sup>a</sup>	256 <sup>b</sup>
$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^2)_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	96 <sup>a</sup>	160 <sup>b</sup>
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$	Ацетон	100 <sup>a</sup>	155 <sup>b</sup>
$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^2)_3$	Ацетон	120 <sup>a</sup>	149 <sup>b</sup>
$\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	27 <sup>г</sup>	35 <sup>г</sup>
$\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	28 <sup>г</sup>	41 <sup>г</sup>
$\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$	Ацетон	41 <sup>г</sup>	41 <sup>г</sup>
$\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	Ацетон	42 <sup>г</sup>	42 <sup>г</sup>

<sup>a</sup> Електроліт типу 1:1; <sup>b</sup> електроліт частково дисоціює за схемою 1:1, частково 1:2; <sup>г</sup> електроліт типу 1:2; <sup>г</sup> сполука слабо дисоціює.

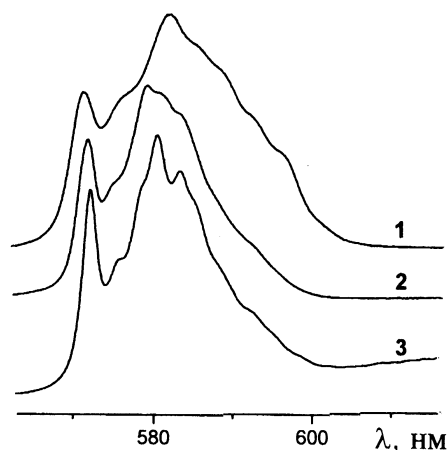
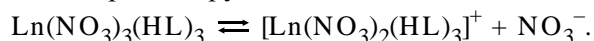
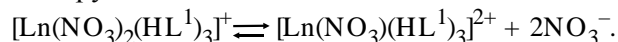


Рис. 3. Електронні спектри для комплексу  $\text{Nd}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ : 1 — кристалічний зразок; 2 — розчин у метанолі; 3 — в ацетоні.

електролітів 1:1 [8]. Отже, можна припустити, що при  $C=10^{-2}$  М відбувається часткове руйнування координаційної сфери з відщепленням однієї нітратної групи:



У випадку комплексів з  $\text{HL}^1$  подальше розведення метанольного розчину до  $10^{-4}$  М збільшує ступінь дисоціації сполук майже у 2 рази (таблиця), наслідком чого є відщеплення другої нітратної групи:



Проте для комплексів з  $\text{HL}^2$  у метанольних розчинах з  $C=10^{-2}$  М, так само, як і для комплексів з  $\text{HL}^1$  та  $\text{HL}^2$  у ацетонових розчинах, ступінь дисоціації збільшується менше, ніж у 2 рази (таблиця).

Порівнюючи значення  $\lambda_0$  для комплексів  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3$  з різними фосфорильними лігандами, можна зробити висновок, що сполуки з  $\text{HL}^1$  мають більшу схильність до дисоціації, ніж аналогічні з  $\text{HL}^2$ . Це можна пояснити різною електроноакцепторною здатністю амідних замісників при атомі фосфору: морфолінові замісники сприяють більш ефективному пониженьню електронної густини на фосфорильному атомі оксигену  $\text{HL}^2$ , ніж піперидинові у випадку  $\text{HL}^1$ .

Порівняння електронних спектрів поглинання розчинів комплексу неодиму  $\text{Nd}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  зі спектрами дифузного відбиття кристалічного зразка дозволяє стверджувати, що координаційне оточення центрального атома дійсно

не руйнується при розчиненні (рис. 3). За положенням і розподілом інтенсивностей ліній в області надчутливих переходів  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ ,  ${}^2G_{7/2}$  (550—620 нм) можна судити про симетрію найближчого оточення центрального атома. Тонка структура смуг поглинання в спектрах  $\text{Nd}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  у цій ділянці є характерною для восьмикоординованого іона  $\text{Nd}^{3+}$ . Положення смуг та розподіл їх інтенсивностей у спектрах розчинів та кристалічного зразка є однаковим. Спостерігається лише незначне уширення ліній та зміщення їх у короткохвильову область порівняно зі спектрами кристалічного зразка. Це означає, що при розчиненні комплексів зв'язок метал-ліганд має менший ступінь ковалентності, ніж у кристалах. Величини довгохвильового зсуву складають 2.8 (ацетоновий розчин) та 1.7 (метанольний розчин).

Таким чином, нами було встановлено, що комплекси з депротонованими карбацилфосфортриамідними лігандами  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  та  $\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  є слабкими електролітами в ацетоні та метанолі, з приблизно однаковим ступенем дисоціації. В той же час комплекси складу  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^{1,2})_3$  при концентрації  $10^{-2}$  М поведуть себе як електроліти 1:1, а розведення розчину до  $10^{-4}$  М приводить до зростання ступеня дисоціації майже в 2 рази.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы схемы диссоциации координационных соединений лантаноидов с карбацилфосфортриамидами  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^{1,2})_3$ ,  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  и  $\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  в неводных растворителях — ацетоне, метаноле и толуоле. Для установления типа электролита рассчитаны величины удельных электропроводностей комплексов при бесконечном разведении ( $\lambda_0$ ). На основании электронных спектров соединений неодима определены силы осцилляторов сверхчувствительных переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  и  ${}^4J_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{5/2,7/2}$  и установлено влияние полярности растворителя на симметрию координационного окружения  $\text{Nd}^{3+}$ .

**SUMMARY.** Schemes of dissociation of lanthanide coordination compounds of carbacylphosphortriamides  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^{1,2})_3$ ,  $\text{La}(\text{L}^1)_3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$  та  $\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  in nonaqueous solvents: acetone, methanol and toluene were investigated. To determine the type of electrolyte value of electric conductivity at infinite dilution ( $\lambda_0$ ) was calculated. Oscillator strength of hypersensitive transitions  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  та  ${}^4J_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{5/2,7/2}$  were calculated on the base of neodymium complexes electronic spectra. The influence of solvent polarity on the symmetry of coordination environment of  $\text{Nd}^{3+}$  was investigated.

## 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  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  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  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  та

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до  $\text{SiMe}_4$  як внутрішнього стандарту ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) і 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  як зовнішнього стандарту ( $^{31}\text{P}$ ). 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