

УДК 548.737:547.1:547.89

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
1,1-КВАЗИГЕРМАТРАНДИОЛА — 1,1-ДИГИДРОКСИ-2,8-ДИОКСА-5-АЗАГЕРМАКАНА****М.Г. Воронков¹, А.А. Корлюков², Д.Р. Хамитова², М.И. Бузин², Г.С. Самохин¹,
Т.А. Кочина¹**¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*
E-mail: t-kochina@mail.ru²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва**Статья поступила 22 марта 2012 г.*

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура квазигерматрандиола $(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ при 155 К. Квантово-химическим методом с использованием теории возмущения Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и валентно-расщепленного базисного набора с поляризационными и диффузными функциями для всех типов атомов 6-311++G(d,p) рассчитаны структурные параметры этой молекулы. В кристалле молекулы квазигерматрандиола объединены в колонки за счет водородных связей $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$ средней силы. Колонки между собой объединяются за счет слабых водородных связей $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$. Методом калориметрии установлен фазовый переход в кристалле квазигерматрандиола при 150—145 К.

Ключевые слова: квазигерматрандиол, молекулярная и кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, фазовый переход.

Соединения пентакоординированного германия (герматраны, квазигерматраны [1—5], гипогерматраны [6]), содержащие трансаннулярную координационную связь $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$, в последние годы вызывают большой интерес. Это особенно относится к их представителям, содержащим у атома Ge гидроксильную группу: 1-герматранол $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (I) [7, 8], 1,1-квазигерматрандиол (1,1-дигидрокси-2,8-диокса-5-азагермокан) $(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ (II) [9, 10] и 1,1,1-гипогерматрантриол $(\text{HO})_3\text{GeOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (III) [11]. Судя по реакционной способности и данным ЯМР ^1H [12], внутрикомплексные германийорганические соединения I и II значительно отличаются повышенной основностью группировки OH от изоструктурных соединений пентакоординированного кремния — 1-силатранола $\text{HOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (IV) и 1,1-квазисилатрандиола (1,1-дигидрокси-2,8-диокса-5-азасилокан) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (V).

Аналогичная зависимость наблюдается и для изоструктурных соединений мезоидов R_3MOH (M = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph) [13—16].

Благодаря этому гидроксильная группа в этих соединениях с M = Ge легко замещается на электроотрицательные заместители X при взаимодействии с соответствующими солями аммония (NH_4X) [17, 18]. Кристаллические и молекулярные структуры 1-герматранола [19, 20], его комплекса с хлороформом [20] и моногидрата [19] установлены методом рентгеновской дифракции. Этим же методом также установлено строение молекулы 1-силатранола [21].

Попытка синтезировать индивидуальный 1,1-квазигерматрандиол (II) взаимодействием диэтаноламинов $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (R = H, Me) с диоксидом германия успехом не увенчалась [10]. При этом удалось выделить лишь спироциклический $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$ и трицикличе-