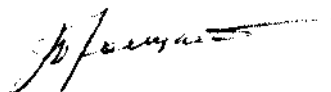


Троицкий Николай Артурович

**Изучение распределения электронной плотности
в силолах, гермолах, силаннденах и их дианионах
методом спектроскопии ЯМР**

Специальность 02.00.03 - Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Работа выполнена в лаборатории физико-химических методов исследования органических соединений в Институте Органической Химии им Н.Д. Зелинского РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук, Тандура Станислав Николаевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор, Пестунович Вадим Александрович
	доктор химических наук, профессор Травень Валерий Федорович
Ведущая организация:	Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет.

Защита состоится 20.12.2002 в 10:00 на заседании диссертационного совета К002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институте Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский просп., д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан 19.11.2002

Ученый секретарь
диссертационного совета К002.222.01,
доктор химических наук



Родиновская Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производные 1-сила- и 1-гермациклопента-2,4-диена (силолы и гермолы) и их дианионы в последнее десятилетие привлекли большое внимание в связи с поиском гетероциклов с элементами 14 группы, обладающих ароматичностью. Синтетический интерес к этим гетеролам 14 группы вызван, прежде всего, способностью генерировать в мягких условиях высокореакционноспособные частицы — силилены и гермилены, что открывает широкие возможности для получения ряда ранее труднодоступных продуктов.

Известно, что в УФ спектрах силолов и гермолов наблюдаются необычно широкие полосы поглощения по сравнению с цикlopentadiеном и аналогичными пятичленными гетероциклами, а способность к люминесценции представляет практический интерес для нужд оптико-электронной промышленности. Поэтому в последнее время большое значение приобретает изучение электронного строения гетеролов 14 группы. Поскольку силолы и гермолы являются изoeлектронными аналогами цикlopentadiена, их моно- и дианионы потенциально могут обладать ароматичностью. Для 2,3,4,5-тетрафенилзамещенных гетеролов присутствие фенильных групп приводит к устойчивости молекул в обычных условиях, что дает возможность изучения их при помощи физико-химических методов, прежде всего — спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Рентгеноструктурные исследования некоторых дилитиевых солей 2,3,4,5-тетрафенил и 2,3,4,5-тетраметилгетеролов показывают, что в кристаллическом состоянии имеет место значительное выравнивание связей гетероцикла, что связывают с образованием в нем ароматической делокализованной π -системы. Квантово-химические расчеты *ab initio* для $C_4H_4EH^+$ и $C_4H_4E^{2-}$ ($E = Si, Ge$), описывающие единичную молекулу в вакууме (газовой фазе), также предполагают ароматичность этих молекул.

Однако, до настоящего времени корректного доказательства наличия или отсутствия ароматичности моно- и дианионов силола и гермола в растворах, включая спектроскопию ЯМР, не существовало. Имевшиеся литературные отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и для нейтральных производных, и для дианионов 2,3,4,5-тетрафенилгетеролов были весьма противоречивы. Это касалось, прежде всего, углеродных атомов гетероцикла, химические сдвиги которых обсуждаются при обосновании ароматичности. Поскольку одни и те же резонансные сигналы $\delta^{13}C$ приписывались к разным углеродным атомам, вызывали сомнения не только отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и изменения химических сдвигов углеродных атомов гетероцикла в дианионах, но также и выводы об ароматичности последних.

Таким образом, актуальность проведенной работы определяется тем, что исследования направлены на создание новых подходов для точного отнесения сигналов в спектрах ЯМР с целью решения проблемы электронного строения анионных комплексов гетеролов 14 группы.

Цель работы. Изучение ароматичности дианионов тетрафенилсилола и -гермола в растворе методом спектроскопии ЯМР. Разрешение существующих в литературе противоречий в отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C . Установление закономерностей изменения электронной плотности в гетеролах в зависимости от электронных эффектов заместителей у гетероатома.

Научная новизна. Созданы новые подходы для отнесения и интерпретации спектральных данных ЯМР в кремний- и германийорганических гетеролах и их дианионах, содержащих фенильные заместители в цикле.

Впервые проведено полное корректное отнесение химических сдвигов 1H и ^{13}C в силолах и гермолах, а также их дианионах. При этом разрешены имеющиеся в литературе противоречия. Показано, что используемые методики применимы и для других псевдоароматиче-

ских гетероциклических дианионов элементов 14 группы. Обнаружена общность изменения экранирования углеродных атомов в силолах и гермолах.

Впервые получены корреляционные зависимости химических сдвигов атомов C_{13}^{iso} и C_{13}^{para} фенильных заместителей в α - и β -положениях 2,3,4,5-тетрафенилгетеролов и соответствующих дианионов от суммы констант Тафта σ^* . Установлено, что влияние заместителей у гетероатома на распределение электронной плотности в гетеролах в значительной степени определяется индуктивным эффектом, а резонансный вклад незначителен. Сделан вывод об отсутствии ароматичности в дианионах силолов и гермолов в растворе и о локализации отрицательного заряда на гетероатомах дианионов.

Практическая ценность. Предложен экспериментальный подход, позволяющий провести точные отнесения химических сдвигов протонов и углеродов в спектрах ЯМР для ряда тетрафенилсилолов и -гермолов, а также их дианионов. Продуктивность такого подхода подтверждена полным отнесением химических сдвигов также для других близких по строению гетероциклов с элементами 14 группы, которые были синтезированы в группе чл.-корр. РАН, М.П. Егорова (ИОХ РАН), а также любезно предоставлены проф. Ф. Буджоуком (США) и проф. К. Мочидой (Японии).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности проделанной работы для изучения ароматичности дианионов 14-группы. Полученные экспериментальные данные позволяют другим научным группам вести целенаправленные исследования электронного строения гетеролов 14 группы и их аналогов.

Апробация работы. Материалы диссертации изложены в 6 печатных работах, среди которых 2 научных статьи и 4 тезиса докладов на всероссийских и международных симпозиумах и конференциях.

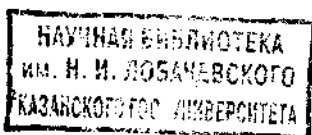
Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии (110 наименований) и включает 100 страниц машинописного текста, 14 таблиц и 19 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Одним из фундаментальных понятий в органической химии является ароматичность, то есть образование всеми атомами цикла единой сопряженной системы с замкнутой электронной оболочкой. Циклопентадиен и его аналоги, а также пятичленные гетероциклические диены - пирролы, фураны и тиофены - исследованы достаточно широко. В значительно меньшей степени изучены аналогичные изоэлектронные им гетероциклические производные кремния и германия - силолы и гермолы.

Ароматичность не является экспериментально определяемой характеристикой, поэтому не существует однозначного критерия для установления степени ароматичности. Однако, изменения π -электронной плотности оказывает существенное влияние на параметры спектров ЯМР, что позволяет использовать этот метод для экспериментального подтверждения или опровержения ароматичности.

Недавно появились первые рентгеноструктурные данные для стабильных как η^1 -, так и η^5 -координированных сила- и гермапциклопентадиенильных комплексов. Показано, что в кристаллах дианионы силола и гермола могут быть как ароматическими с делокализацией, так и неароматическими с локализацией отрицательного заряда, в зависимости от заместителей, природы металла и даже условий кристаллизации (West R., J. Am. Chem. Soc., 1995). Различные анионы и дианионы сила- и гермапциклопентадиенов были изучены также в рас-



творях с помощью спектроскопии ЯМР и охарактеризованы как с локализацией, так и с де-локализацией отрицательного заряда.

Несмотря на большое количество опубликованных данных, касающихся спектров ЯМР ^{13}C силолов и гермолов, при отнесении сигналов наблюдалась полная неясность. В ряде случаев для одного и того же соединения были приведены взаимно исключающие значения химических сдвигов, т.е. даны противоположные отнесения сигналов как для гермолов (Meier-Broks F. et al, J. Organomet. Chem., 1993; Hong J.-H. et al, Bull. Soc. Chim. Fr., 1995) так и для силолов и их дианиона (W.C. et al, J. Organomet Chem., 1990; Hong J.-H. et al, Organometallics, 1994). Поэтому вопрос об ароматичности дианионов силолов и гермолов в растворе до начала наших исследований оставался дискуссионным.

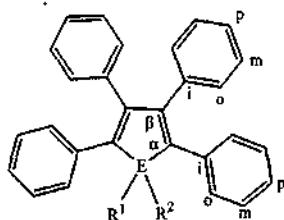
Таким образом, при обсуждении электронного строения молекул силолов, гермолов и их ионов важную роль приобретает правильное отнесение всех сигналов, и, прежде всего, четвертичных углеродных атомов гетероцикла и связанных с ним фенильных заместителей.

До наших исследований не были предприняты попытки корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C гермолов, силолов и их анионов. Нами это сделано впервые.

1. Изучение электронного строения производных 2,3,4,5-тетрафенилсила- и гермациклопента-2,4-диена

Пытаясь разобраться в представленной выше сложной и весьма запутанной проблеме интерпретации данных ЯМР ^{13}C , мы начали исследования с поиска подхода для точного отнесения сигналов наиболее устойчивых соединений ряда 2,3,4,5-тетрафенилсилолов **1a-f** и гермолов **2a-h**, а также соответствующих дианионов **1g,h** и **2i**. Сложность расшифровки спектров в этих соединениях связана с отнесением сигналов четырех четвертичных атомов углерода для α - и β -положений гетероцикла.

Ароматическая часть углеродного спектра 2,3,4,5-тетрафенилгетеролов должна представлять собой две группы неэквивалентных сигналов для α - и β -положений (по пять в каждой), которые соответствуют протонированным атомам углерода фенильных заместителей C_{ortho} , C_{meta} и C_{para} (в области 130-120 м.д.) и двум четвертичным углеродным атомам: C_{ipso} и связанным с ним атомом гетероцикла (в области 170-130 м.д.). Каждый фрагмент $\text{C}^{\alpha}\text{-(C}_6\text{H}_5)^{\alpha}$ или $\text{C}^{\beta}\text{-(C}_6\text{H}_5)^{\beta}$ характеризуется наличием внутренних констант спин-спинового взаимодействия протон-протон и протон-углерод.



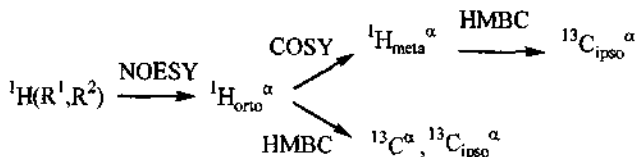
E = Si		E = Ge	
$R^1 = \text{H}$	$R^2 = \text{Cl}$	$R^1 = \text{Cl}$	$R^2 = \text{Cl}$
(1a)		(2a)	
(1b)	H	(2b)	Cl
(1c)	H	(2c)	H
(1d)	H	(2d)	H
(1e)	H	(2e)	$\alpha\text{-C}_3\text{H}_5$
(1f)	Me	(2f)	Me
(1g)	Li	(2g)	Et
(1h)	Na	(2h)	SiMe_3
		(2i)	Li

Стартовой точкой для определения партнеров по спин-спиновому взаимодействию служил резонанс *орто*-протонов фенильной группы, находящийся в α -положении гетероцикла, H_o^{α} . Его положение в спектре определялось с помощью ядерного эффекта Оверхаузера (NOE), возникающего в результате взаимодействия через пространство с другими атомами водорода заместителей R^1 и R^2 . При помощи стандартных методик двумерной спектроскопии NOESY, HMBC, COSY и HMQC(HSQC) нами получены точные значения химических сдвигов всех углеродных и водородных атомов изученных соединений (см. Схему на стр. 5)

Таблица 1

Значения химических сдвигов $\delta(^1\text{H})$ и $\delta(^{13}\text{C})$ 2,3,4,5-тетрафенилсилолов **1a-h** и гермолов **2a-i**.

E		R ¹	R ²	$\delta(^{13}\text{C})$, м.д.										$\delta(^1\text{H})$, м.д.					
				C ^a	C ^b	C _{ipso}		C _{ortho}		C _{meta}		C _{para}		H _{ortho}		H _{meta}		H _{para}	
						α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Si	1a	H	Cl	134.01	156.49	137.53	136.78	129.37	129.46	128.16	127.30	126.71	127.04	7.08	6.83	7.17	7.05	7.13	7.09
	1b	H	Ph	138.26	157.42	139.26	139.19	127.85	129.28	129.76	127.59	125.88	126.52						
	1c	H	H	135.15	157.43	138.62	138.68	128.05	129.32	129.57	127.69	126.20	126.59	6.95	6.91	7.05	7.07	7.01	7.09
	1d	H	Me	138.89	155.62	139.17	138.71	129.15	129.79	127.99	127.52	125.82	126.38	7.03	6.86	7.15	7.07	7.09	7.07
	1e	H	t-Bu	138.47	156.92	140.13	138.69	129.44	129.83	127.74	127.23	125.00	127.10	7.24	7.21	6.94	7.04	7.04	7.08
	1f	Me	Me	141.73	153.86	139.76	138.69	129.78	129.94	127.91	127.36	125.48	126.14	7.11	6.98	7.25	7.13	7.14	7.18
	1g	Li	Li	151.10	129.52	151.51	145.62	129.80	133.22	126.21	126.21	119.35	121.59	7.65	7.44	7.30	7.34	7.11	7.25
	1h	Na	Na	168.28	130.29	151.44	147.04	130.96	133.11	126.59	126.45	118.04	121.38	7.68	7.42	7.35	7.33	7.09	7.22
Ge	2a	Cl	Cl	132.68	149.92	134.62	136.53	129.51	129.46	128.34	128.04	127.66	127.45	7.15	6.85	7.17	7.07	7.18	7.08
	2b	Cl	Me	137.39	151.72	137.48	137.90	129.16	129.74	128.14	127.72	126.63	126.77	7.05	6.83	7.13	7.02	7.10	7.05
	2c	H	H	139.18	153.79	139.54	139.21	129.54	129.68	127.96	127.65	126.12	126.40	7.00	6.85	7.13	7.05	7.08	7.06
	2d	H	Me	141.33	152.41	139.87	139.27	129.25	129.90	127.93	127.52	125.80	126.18	6.97	6.84	7.13	7.03	7.07	7.04
	2e	цикло- C ₇ H ₅	цикло- C ₇ H ₅	143.88	154.10	140.31	139.41	128.87	130.12	127.88	127.41	125.51	125.99	6.87	6.06	6.96	6.85	6.89	6.86
	2f	Me	Me	142.24	152.79	141.08	136.59	128.87	130.23	127.85	127.37	125.34	125.93	6.93	6.83	7.12	7.01	7.06	7.02
	2g	Et	Et	141.07	152.51	140.72	139.33	128.99	130.07	127.74	127.40	125.44	125.97	6.94	6.84	7.13	7.02	7.04	7.02
	2h	SiMe ₃	SiMe ₃	149.31	151.57	142.37	140.30	129.51	130.58	127.55	127.19	124.91	125.54	6.88	6.81	7.07	6.97	7.00	7.09
	2i	Li	Li	165.49	132.45	152.14	146.31	129.31	133.47	126.33	126.33	119.20	121.82	7.03	6.35	6.69	6.74	6.47	6.65



Таким образом, для всех тетрафенилсилолов и -гермолов, заместители у гетероатома которых содержат протоны, получены полные и однозначные отнесения сигналов в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ (Табл. 1).

Для дианионов тетрафенилсилола **1g**, **1h** и тетрафенилгермола **2i**, а также для 1,1-дихлортetraфенилгермола **2a** наблюдение эффекта Оверхаузера невозможно. Для силолов определить сигнал углеродного атома C^{α} возможно также при обнаружении прямой константы $J(\text{SiC}^{\alpha})$, которые мы получили для большинства силолов (60–65 Гц, Табл. 2). Однако, из-за плохой растворимости солей тетрафенилсилола **1g** и **1h** в ТГФ, константу $J(\text{SiC}^{\alpha})$ не удалось накопить с удовлетворительным соотношением сигнал/шум. Лишь для дилитиевой соли силола **1g** у сигнала при 151.10 м.д. проявились (с плохим соотношением сигнал/шум) спутники от кремния $J(\text{SiC}) \approx 70$ Гц.

Анализ полученных нами химических сдвигов ${}^{13}\text{C}$ для силолов и гермолов показывает, что при увеличении донорной способности заместителей R_1, R_2 , т.е. в последовательности их изменения $\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{Cl}, \text{Me}) \rightarrow (\text{цикло-}\text{C}_3\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{H}, \text{H}) \rightarrow (\text{H}, \text{Me}) \rightarrow \text{Me}_2 \rightarrow (\text{SiMe}_3)_2$, экранирование соседнего с гетероатомом углерода гетероцикла C^{α} монотонно уменьшается от ≈ 130 м.д. до ≈ 150 м.д., а экранирование атома C^{β} нерегулярно меняется в узком диапазоне 150 ± 6 м.д. В указанном ряду соединений экранирование для *ipso*- и *orto*-углеродных атомов фенильных заместителей как в α -, так и в β -положениях монотонно уменьшается, при этом для *para*-углеродных атомов наблюдается увеличение экранирования. Химические сдвиги *орто*- и *мета*-углеродных атомов изменяются нерегулярно.

Для всех изученных соединений взаимное расположение резонансов *ipso*-, *orto*- и *para*-углеродных атомов в указанном ряду заместителей меняется для α - и β -положений, а сигнал *meta*-углеродного атома в α -положении ($\text{C}_{\text{meta}}^{\alpha}$) расположен в более слабом поле относительно $\text{C}_{\text{meta}}^{\beta}$. Кроме того, для всех соединений, независимо от природы заместителей у гетероатома, резонанс протонов $\text{H}_{\text{orto}}^{\alpha}$ всегда находится в более слабом поле, чем $\text{H}_{\text{orto}}^{\beta}$ (Табл. 1). Таким образом, установленные соотношения $\delta({}^1\text{H}_{\text{orto}}^{\alpha}) > \delta({}^1\text{H}_{\text{orto}}^{\beta})$ и $\delta(\text{C}_{\text{meta}}^{\alpha}) > \delta(\text{C}_{\text{meta}}^{\beta})$ служили основанием для отнесения всех остальных сигналов для гетеролов, для которых невозможно наблюдение эффекта Оверхаузера: 1,1-дихлортetraфенилгермола **2a**, и дианионов силола **1g**, **1h** и гермола **2i**.

Таблица 2.

Константы спин-спинового взаимодействия $J(\text{SiX})$ производных 2,3,4,5-тетрафенилсилола.

Соединение	R^1	R^2	$J(\text{SiH})$	$J(\text{SiC}^{\alpha})$
1a	Cl	H	240,7	-
1b	Ph	H	202,5	65,0
1c	H	H	204,6	65,5
1d	Me	H	195,7	58,1
1e	t-Bu	H	193,5	62,6
1f	Me	Me		62,4
1g	Li	Li		≈ 70

Для оценки изменений химических сдвигов ЯМР ^{13}C в гетеролах удобным инструментом служит корреляционный анализ с использованием констант реакционной способности заместителей. Для 2,3,4,5-тетрафенилсилолов и -гермолов нами обнаружена линейные корреляции между $\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ и $\delta(\text{C}_{\text{para}})$ и суммой констант Тафта $\Sigma\sigma^*$ заместителей у гетероатома (Табл. 3).

Таблица 3

Параметры корреляционных уравнений вида $\delta(^{13}\text{C}) = A \cdot \Sigma\sigma^* + B$ для нейтральных 2,3,4,5-тетрафенилсилолов (1) и -гермолов (2).

Е	Атом Углерода	A	B	N	R
Ge	$\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha}$	-1.054	140.62	7	0.996
	$\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta}$	-0.520	139.51	7	0.996
	$\text{C}_{\text{para}}^{\alpha}$	0.378	125.53	7	0.990
	$\text{C}_{\text{para}}^{\beta}$	0.262	125.99	7	0.990
Si	$\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha}$	-0.793	139.74	6	0.982
	$\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta}$	-0.382	138.89	6	0.982
	$\text{C}_{\text{para}}^{\alpha}$	0.211	126.25	6	0.969
	$\text{C}_{\text{para}}^{\beta}$	0.273	125.65	6	0.963

Как видно из полученных нами корреляционных уравнений для тетрафенилгермола, с уменьшением суммы констант Тафта заместителей у гетероатома (то есть с ростом электронодонорной способности этих заместителей), происходит линейное увеличение химических сдвигов $\delta(\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha})$ и $\delta(\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta})$ (Рис. 1). При этом наклоны корреляционных прямых для углеродных атомов C_{ipso} в положениях α - и β составляют $A = -1.054$ и $A = -0.520$ соответственно (Табл. 3). Одновременно с этим химические сдвиги более удаленных углеродных атомов $\text{C}_{\text{para}}^{\alpha}$ и $\text{C}_{\text{para}}^{\beta}$ увеличиваются в ряду увеличения суммы констант Тафта, $A = 0.378$ и 0.262 соответственно (Рис. 2). Для силолов изменения химических сдвигов углеродных атомов C_{ipso} и C_{para} аналогичны гермолам, однако они выражены слабее, что проявляется в меньших углах наклона корреляционных прямых ($A = 0.378 + 0.262$) и более низких коэффициентах корреляции. Последнее может быть обусловлено большим эффектом сопряжения для кремния по сравнению с атомом германия.

Изменения экранирования атомов C_{ipso} и C_{para} для гетеролов $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{ER}^1\text{R}^2$ линейно связаны между собой:

$$\begin{aligned}
 \text{E} = \text{Ge} \quad & \delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha} = -1.98 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{para}}^{\alpha} + 389.15 & r = 0.990 \\
 & \delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta} = -1.69 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{para}}^{\beta} + 352.11 & r = 0.995 \\
 \text{E} = \text{Si} \quad & \delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha} = -1.80 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{para}}^{\alpha} + 365.92 & r = 0.992 \\
 & \delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta} = -1.60 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{para}}^{\beta} + 339.60 & r = 0.997
 \end{aligned}$$

При переходе от дихлортетрафенилгетеролов к их анионным производным (Схеме 1) резонанс C_{ortho} смещается (как и для C_{ipso}) в слабое поле. В свою очередь, для сигналов атомов углерода $^{13}\text{C}_{\text{meta}}$ происходит (аналогично C_{para}) сильнополюсный сдвиг (Табл. 4).

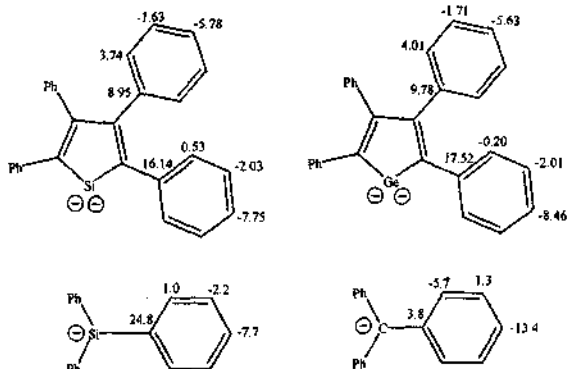


Схема 1. Изменения химических сдвигов углеродных атомов фенольных заместителей при образовании литиевых анионов.

Характер изменения химических сдвигов при переходе от 1,1-дихлортетрафенил гетеролов к их дианионам (Схема 1) свидетельствует, что как в случае анионов Ph_3ELi ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) (Edlund U., Progr. Phys. Org. Chem., 1993), так и для дианионов гетеролов 14 групп наблюдается поляризация π -системы фенольных заместителей. Роль резонансной стабилизации в обоих случаях невелика, поскольку для углеродного аналога, где она наблюдается, чередуется уменьшение и увеличение экранирования углеродных атомов фенольного заместителя (Схема 1).

Таблица 4

Сравнение изменений химических сдвигов $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ при переходе от 1,1-дихлор-2,3,4,5-тетрафенилсилола и -гермола **2a** к их дианионам **1g** и **2i** со значениями из литературы.

Атом Углерода	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$, м.д.			
	$\text{E} = \text{Ge}$		$\text{E} = \text{Si}$	
		Hong J.-H. et al, Bull. Soc. Chim. Fr., 1995.		Hong J.-H. et al, Organometallics, 1994
C^α	32.81	-2.84	18.82	-10.85
C^β	-17.47	15.58	-25.22	-19.84
$\text{C}_{\text{ipso}}^\alpha$	17.52	11.61	16.14	6.52
$\text{C}_{\text{ipso}}^\beta$	9.78	15.58	8.95	7.63
$\text{C}_{\text{ortho}}^\alpha$	-0.20	0.41	0.53	0.86
$\text{C}_{\text{ortho}}^\beta$	4.01	3.90	3.74	2.92
$\text{C}_{\text{meta}}^\alpha$	-2.01	-1.99	-2.03	-1.04
$\text{C}_{\text{meta}}^\beta$	-1.71	-1.70	-1.63	-1.25
$\text{C}_{\text{para}}^\alpha$	-8.46	-8.18	-7.75	-5.32
$\text{C}_{\text{para}}^\beta$	-5.63	-5.80	-5.78	-3.61

Для дианионов **1g** и **2h** экспериментальные значения химических сдвигов четырех углеродных атомов $C_{ipso}^{\alpha,\beta}$ и $C_{para}^{\alpha,\beta}$ укладываются на четыре линейные корреляционные зависимости для тетракоординированных гермолов (Рис. 1 и 2), экстраполированные в область отрицательных значений $\Sigma\sigma^*$. Положения точек на прямой соответствуют константе Тафта для иона лития $\sigma^*(Li) = -6.2$, а хорошие коэффициенты корреляции уравнений свидетельствуют о достоверности этого значения. Расчетные данные приводят величину $\sigma^*(Li) = -2.89$ (Галкин В.И. и др., ЖОХ, 1995), которая не совсем корректно учитывают индуктивный эффект катиона лития в растворе. Действительно, для дианиона 2,3,4,5-тетрафенилсилола значение $\delta^7Li = +0.23$ м.д. (West R. et al, J. Am. Chem. Soc, 1995) свидетельствует, что атомы лития в растворе ТГФ сильно сольватированы. По-видимому, полученная нами величина $\sigma^* = -6.2$ более адекватно отражает ионный характер взаимодействия гетероатомов с литием в растворе ТГФ. Это позволяет формально рассматривать дианионы силола и гермола, как тетракоординированные гетеролы, имеющие заместители с очень сильным индуктивным эффектом, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии ароматичности дианионов 2,3,4,5-тетрафенилсилола и -гермола в растворе.

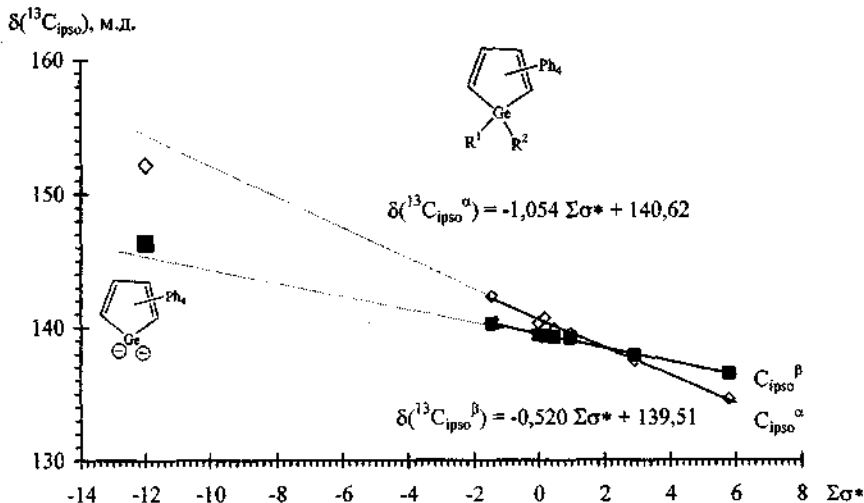


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов $\delta(^{13}C_{ipso})$ 2,3,4,5-тетрафенилгермолов от суммы констант Тафта заместителей у атома германия.

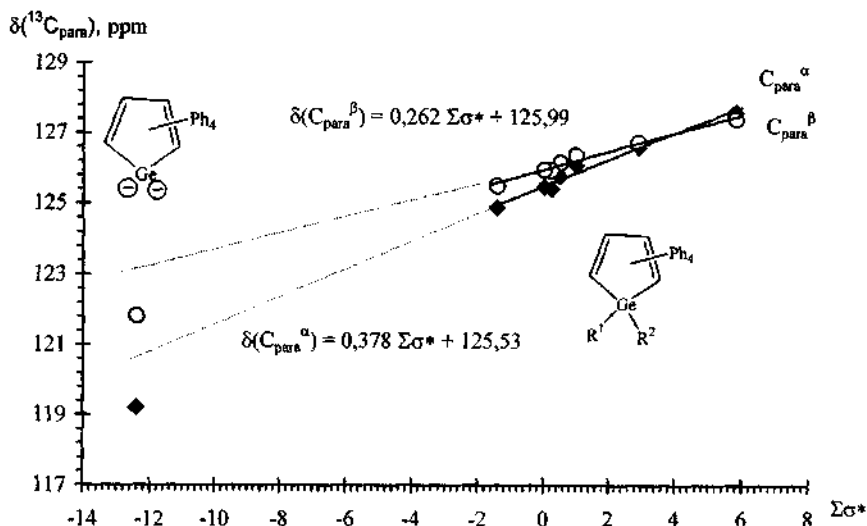


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов $\delta(^{13}\text{C}_{\text{para}})$ 2,3,4,5-тетрафенилгермолатов от суммы констант Тафта заместителей у атома германия.

Для атомов гетероцикла C^{α} силолов и гермолов, в отличие от достаточно удаленных от гетероатома и его заместителей атомов C_{ortho} и C_{para} , значимой корреляции с константами реакционной способности не наблюдается. Поскольку атомы углерода C^{α} и C^{β} непосредственно участвуют в перераспределении электронной плотности в сила- и гермациклопентадиенильном фрагменте, представляет интерес качественно оценить изменения их химических сдвигов ^{13}C .

По литературным данным (Schumann H. et al, Chem. Ber., 1988) при переходе от 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиена к его аниону, обладающему ароматичностью, сильнополюсный сдвиг резонансов атомов углерода C^{α} и C^{β} примерно равны и составляют $\Delta\delta = -15.88$ м.д. и $\Delta\delta = -15.69$ м.д. соответственно, то есть суммарный сильнополюсный сдвиг $\Sigma\Delta\delta = -31.57$ м.д. имеет большое отрицательное значение. Однако, для дианиона 2,3,4,5-тетрафенилсилота **1g** (Li) изменения химических сдвигов атомов углерода гетероцикла по сравнению с модельным 1,1-дигидротетрафенилсилотом **1c** имеют противоположные направления: $\Delta\delta = 15.95$ м.д. (C^{α}) и $\Delta\delta = -27.91$ м.д. (C^{β}). При этом суммарное изменение для дианиона **1g** составляет $\Sigma\Delta\delta = -11.96$ м.д., что значительно меньше -31.57 м.д. для вышеуказанной ароматической системы.

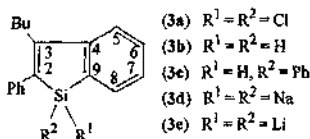
Для дилитиевой соли 2,3,4,5-тетрафенилгермола **2i** значения изменений химических сдвигов для дианиона **2i** относительно 1,1-дигидротетрафенилгермола **2d** также имеют противоположный знак: $\Delta\delta = 26.31$ м.д. (C^{α}) и $\Delta\delta = -21.23$ м.д. (C^{β}), а суммарное изменение химических сдвигов имеет даже положительное значение $\Sigma\Delta\delta = +5.08$ м.д. Такие изменения экранирования не согласуются с делокализацией отрицательного заряда с гетероатома на бутадиеновый фрагмент гетеролов. Разные знаки $\Delta\delta$ для C^{α} и C^{β} в гетероцикле дианионов силота и гермола по сравнению с нейтральными тетракоординированными гетеролами свидетельствуют о поляризации связей $\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta}$.

Таким образом, нами установлена линейная корреляция химических сдвигов $\delta(C_{ipso})$ и $\delta(C_{para})$ для фенильных групп в тетрафенилгетеролах 14 группы с суммой констант Тафта заместителей у гетероатома, причем коэффициенты корреляции > 0.99 . Химические сдвиги $\delta(C_{ipso})$ и $\delta(C_{para})$ для дианионов тетрафенилсилола и гермола хорошо ложатся на полученные корреляционные кривые для нейтральных гетеролов. Это позволяет формально рассматривать дианионы силола и гермола, как тетракоординированные гетеролы, имеющие при гетероатоме заместители с очень сильным индуктивным эффектом ($\sigma^* = -6.2$) и свидетельствует, что в дианионах гетеролов отрицательный заряд преимущественно локализован на гетероатоме.

Характер изменения химических сдвигов ЯМР ^{13}C для атомов углерода гетероцикла C^a и C^b дианионов силола и гермола не согласуется с гипотезой о делокализации отрицательного заряда с гетероатома на бутадиеновый фрагмент, что позволяет сделать вывод об отсутствии ароматичности дианионов силола и гермола в растворе ТГФ.

2. Производные 3-бутил-2-фенилсилайнидена (3)

Были изучены также близкие аналоги силолов и гермолов - производные силайнидена **3**, моноанионы, которые потенциально могут обладать ароматичностью. Для данного типа соединений в опубликованной работе (Choi S.-B. et al, J. Am. Chem. Soc., 1998) не имелось отнесений сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C , поэтому авторы (группа проф. Ф. Буджоука, North Dakota State University, USA) любезно предоставила образцы силайниденов для апробации нашего подхода и расшифровки спектров ЯМР.



Нами проведено полное отнесение химических сдвигов 1H и ^{13}C для четырех производных 1,1-дизамещенных 3-бутил-2-фенилсилайниденов (**3a-d**). В отличие от силолов, отправной точкой отнесения сигналов резонанс протонов $\beta-CH_2$ бутильного заместителя в положении **3**. Единственный углеродный атом гетероцикла, для которого в спектре HMBC возможен кросс-пик с $\beta-CH_2$ – это C^3 (C^b), что позволило с помощью методик COSY, HMBC и HMQC получить отнесения для остальных атомов (Табл. 5).

При переходе от 1,1-дихлорзамещенного силайнидена **3a** к его дианиону **3d** наблюдается слабопольный сдвиг сигналов углеродных атомов $C^2(C^a)$ и $C^3(C^b)$ ($\Delta\delta = 32.09$ и 29.00 м.д. соответственно), а резонансы $C^3(C^b)$ и $C^4(C^b')$ смещаются, напротив, в сильное поле, причем $\Delta\delta(^{13}C)$ для них составляет -21.64 и -30.34 м.д. соответственно (Рис. 3). Следовательно, при переходе от нейтральных силайниденов к дианиону **3d** имеет место поляризация связи $C^a=C^b$, аналогичная дианионам тетрафенилгетеролов. Суммарное изменение химических сдвигов атомов углерода в положениях α и β имеет положительное значение $\Sigma\Delta\delta \approx +9.11$ м.д., что свидетельствует об отсутствии делокализации отрицательного заряда на бутадиеновый фрагмент.

Атом углерода		$\delta(^{13}\text{C})$, м.д.				$\Delta\delta(\mathbf{3d-3a})$, м.д.
		$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Cl}$	$\text{R}^1=\text{Ph}, \text{R}^2=\text{H}$	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Na}$	
		3a	3b	3c	3d	
$\text{C}^{\alpha,\alpha'}$	C^2	134.64	140.25	135.34	166.73	32.09
	C^9	130.49	134.01	130.43	159.49	29.00
$\text{C}^{\beta,\beta'}$	C^3	158.02	155.98	151.77	136.38	-21.64
	C^4	146.95	151.13	156.38	116.61	-30.34
C^5		133.69	122.52	130.15	135.39	1.70
C^6		123.82	130.41	130.36	114.73	-9.09
C^7		129.63	126.85	122.75	109.52	-20.11
C^8		132.31	133.07	126.67	121.13	-11.18
$-\text{C}_6\text{H}_5$	C_{ipso}	137.45	137.93	140.18	152.68	15.23
	C_{ortho}	128.88	128.21	128.33	130.19	1.31
	C_{meta}	129.42	128.11	128.36	126.64	-2.78
	C_{para}	127.82	125.81	127.67	120.45	7.37
$-\text{C}_4\text{H}_9$	$\alpha\text{-CH}_2$	28.37	27.86	27.97	29.93	1.56
	$\beta\text{-CH}_3$	30.02	31.50	31.36	35.31	5.29
	$\gamma\text{-CH}_2$	23.64	22.95	22.96	24.32	0.64
	CH_3	14.06	13.87	13.81	14.62	0.56

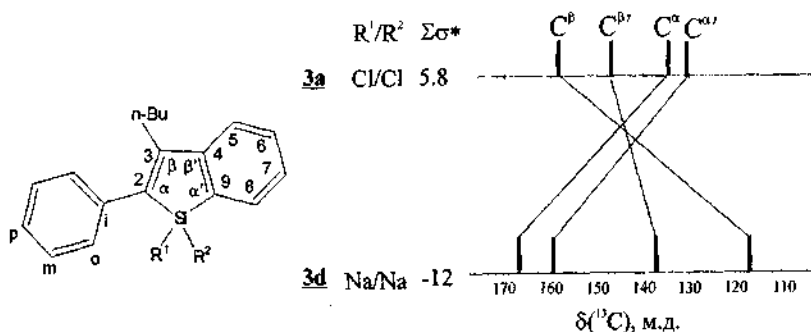


Рис. 3. Изменение химических сдвигов углеродных атомов гетероцикла в 3-бутил-2-фенил-силиаилене при уменьшении суммы констант Тафта заместителей у атома кремния.

При образовании дианиона силиаиленда **3d** резонансы трех протонированных углеродных атомов шестичленного цикла C^5 , C^7 и C^8 смещаются относительно исходного 1,1-дихлорсилиаиленда **3a** в сильное поле на -9.09, -20.11 и -11.18 м.д. соответственно, а резонанс углеродного атома C^5 , - незначительно смещается в слабое поле на 1.70 м.д. (Рис. 4.). Это свидетельствует, что электронная плотность π -системы неконденсированных углеродных атомов шестичленного цикла возрастает, и, при образовании дианиона силиаиленда, часть отрицательного заряд концентрируется в этой части молекулы.

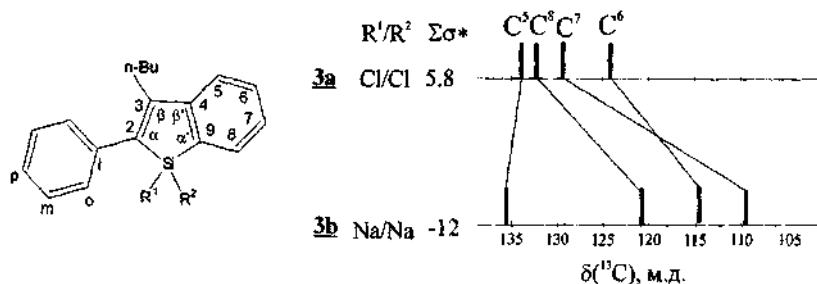


Рис. 4. Изменение химических сдвигов ^{13}C при переходе от 1,1-дихлорсилаилену **3a** к дианиону силаилену **3d**.

В случае силаиленов происходит π -поляризация фенильного заместителя при переходе к более электронодонорным заместителям аналогичная тетрафенилгетеролам (Схема 1). Так, для фенильного заместителя в положении $2(\alpha)$ наблюдаются сдвиги резонансов углеродов C_{ipso} и C_{ortho} в слабое поле (на 15.23 и 1.31 м.д. соответственно), а резонансы C_{meta} и C_{para} , напротив, сдвигаются в сильное поле (на -2.78 и -7.37 м.д. соответственно) (Рис. 5). Для сравнения, в дианионе силола эти изменения для $\text{C}_{\text{ipso}}^{\alpha}$ и $\text{C}_{\text{ipso}}^{\beta}$ составляют 6.52 и 7.62 м.д. соответственно, для $\text{C}_{\text{para}}^{\alpha}$ и $\text{C}_{\text{para}}^{\beta}$ - -5.32 и -3.61 м.д. соответственно. То есть изменения химических сдвигов атомов углерода фенильных групп для дианионов силаилену **3d** и силола **1g** аналогичны.

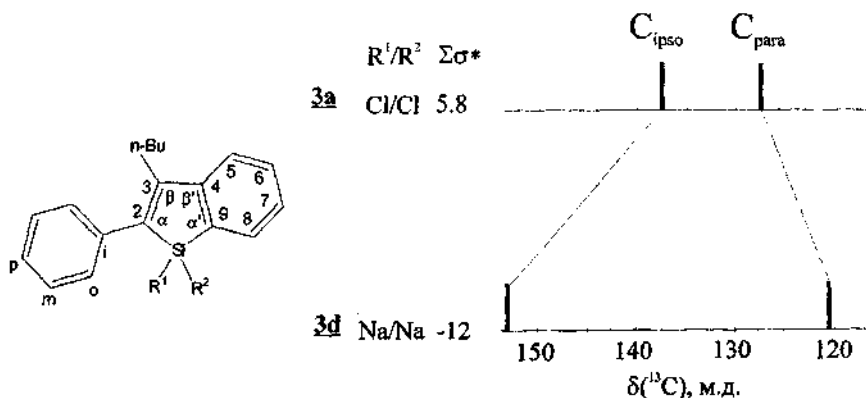
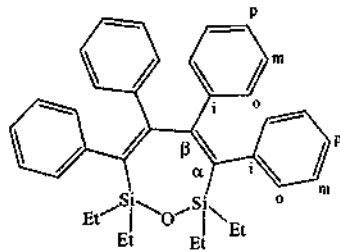
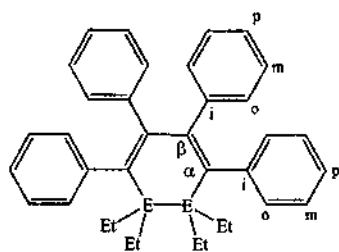


Рис. 5. Изменение химических сдвигов углеродных атомов C_{ipso} и C_{para} в 3-бутил-2-фенил-силаилену при уменьшении суммы констант Тафта заместителей у атома кремния.

Таким образом, при переходе от нейтральных силаниденов **3a-c** к дианиону силанидена **3d** происходит π -поляризация как двойных связей бутadiенового фрагмента, так и фенильного заместителя, что аналогично наблюдавшемуся для силолов **1** и гермоллов **2**, которые, как нами установлено выше, в растворе не ароматичны. Суммарное дезэкранирование углеродных атомов гетероцикла дианиона **3d** по сравнению с 1,1-дихлорсиланиденом **3a** и, напротив, увеличение экранирования для атомов углерода конденсированного шестичленного цикла свидетельствует о том, что в дианионе степень делокализации заряда в пятичленном цикле незначительна и часть отрицательного заряда сконцентрирована на шестичленном цикле. Эти данные свидетельствуют об отсутствии ароматичности дианиона силанидена в растворе.

3. Ненасыщенные гетероциклы, содержащие два гетероатома и более

Были изучены также аналоги силолов, в которых гетероцикл не пяти-, а шести- и семи-членный: 1,2-дисила- и 1,2-дигерма-3,4,5,6-тетрафенил-1,1,2,2-тетразтил-циклогекса-3,5-диены (**5**, **6**), а также 1-окса-2,7-дисила-2,7-3,4,5,6-тетрафенил-2,2,7,7-тетраэтилциклопента-3,5-диен (**7**) (Табл.6). В опубликованной работе (Mochida K. et al, Bull. Soc. Chem. Jpn., 1997) для данного типа соединений не имелось отнесений сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , поэтому авторы (группа проф. К. Мочида, Gakushuin University, Japan) любезно предоставила образцы соединений для апробации нашего подхода и расшифровки спектров.



(7)

Таблица 6

Данные ЯМР ^{13}C для 1,2-дисила- и 1,2-2,3,4,5-тетрафенил-1,1,2,2-тетразтил-дигермапциклогекса-3,5-диена **5**, **6** и 1-окса-2,7-дисила-3,4,5,6-тетрафенил-2,2,7,7-тетраэтилциклопента-3,5-диена **7**.

Атом углерода	$\delta(^{13}\text{C})$, м.д.		
	5	6	7
C $^{\alpha}$	141.14	144.58	144.47
C $^{\beta}$	152.82	150.31	156.01
C $_{\text{ipso}}^{\alpha}$	143.30	143.82	143.29
C $_{\text{ipso}}^{\beta}$	142.03	141.97	141.20
C $_{\text{orto}}^{\alpha}$	128.51	128.26	128.83
C $_{\text{orto}}^{\beta}$	129.86	130.04	129.91
C $_{\text{meta}}^{\alpha}$	128.47	127.55	127.52
C $_{\text{meta}}^{\beta}$	126.66	126.70	126.80
C $_{\text{para}}^{\alpha}$	124.51	124.34	125.03
C $_{\text{para}}^{\beta}$	125.20	125.10	125.71

Поскольку соединения **5**, **6** и **7** содержат одинаковый тетрафенилбутadiеновый фрагмент, представляло интерес сравнить химические сдвиги атомов углерода в этих соединениях с аналогичными в силolah **1** и гермолах **2**. Выше показано (Табл. 3), что для фенильных групп гетеролов наблюдается линейная корреляция для атомов $\delta(C_{\text{ipso}})$ и $\delta(C_{\text{para}})$ от суммы констант Тафта σ^* заместителей у гетероатома R^1 и R^2 .

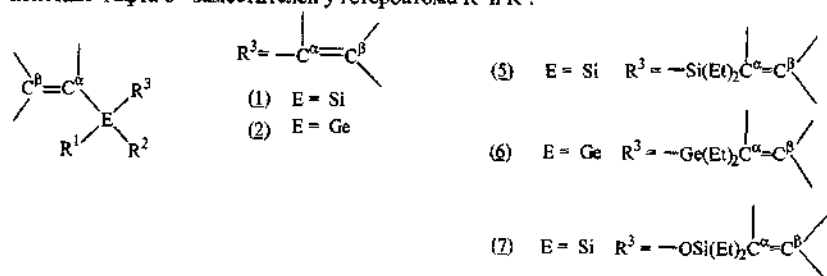


Схема 2. Окружение гетеротомов в гетеролах (**1-2**), дисила- и дигермациклогексанах (**5-6**), а также в 1-окса-2,7-дисилацклогептадиене (**7**).

Для корректного сопоставления экранирования атомов углерода тетрафенилбутadiенового фрагмента соединений **5-7** с гетеролами **1-2**, изучена корреляция ключевых химических сдвигов $\delta(^{13}\text{C})$ этого фрагмента от суммы трех заместителей у гетероатома $\Sigma\sigma^*(R^1, R^2, R^3)$. Для соединений **5-7** окружение гетероатома иное, поэтому проведена оценка эффективной электроотрицательности для трех заместителей гетероатома $-\text{C}^\alpha(\text{Ph})=\text{C}^\beta(\text{Ph})-\text{ER}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (Схема 2). Поскольку в литературе отсутствуют значения константы Тафта для указанных на Схеме 2 заместителей R^3 , они были рассчитаны по имеющемуся в литературе уравнению (Галкин В.И. и др., ЖОХ, 1995).

Таблица 7

Значения константы Тафта σ^* для фрагмента R^3 силолов **1**, гермолов **2** и гетероциклов **5-7**.

E	Соединение	Фрагмент R^3	σ^*
Si	1	$-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$	1.10
	5	$-\text{Si}(\text{Et})_2-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$	0.48
	7	$-\text{OSi}(\text{Et})_2-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$	1.51
Ge	2	$-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$	1.00
	6	$-\text{Ge}(\text{Et})_2-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$	0.41

В соответствии с полученными константами Тафта для заместителей R^3 (Табл. 7) замена двойной связи $-\text{C}^\alpha\text{Ph}=\text{C}^\beta\text{Ph}-$ в гетеролах **1,2** на второй гетероатом в дисила- и дигермациклогексанах **5,6** приводит к уменьшению суммы констант Тафта заместителей у гетероатома $\Sigma\sigma^*(R^1, R^2, R^3)$ на 0.59-0.62. При переходе от 1,1-диэтилгермола **2f** к 1,2-дигермациклогексдиену **6** происходит слабopольный сдвиг резонансов углеродных атомов фенильных групп C_{ipso}^α и C_{ipso}^β на 2.75 и 5.38 м.д. соответственно. При этом для резонансов атомов углерода C_{para}^α и C_{para}^β происходит, напротив, сильнопольный сдвиг ($\Delta\delta = -1.00$ и -0.83 м.д. соответственно). Это соответствует закономерностям, найденным для тетрафенилгетеролов, поскольку по корреляциям для силолов и гермолов (Табл. 3) уменьшение суммы констант Тафта заместителей у гетероатома также ведет к увеличению химических сдвигов $C_{\text{ipso}}^{\alpha,\beta}$ и к уменьшению для $C_{\text{para}}^{\alpha,\beta}$.

Таблица

Изменения химических сдвигов при уменьшении суммы констант Тафта $\Sigma\sigma^*(R^1, R^2, R^3)$ для окружения гетероатома.

Атом углерода	$\Delta\delta(^{13}\text{C}), \text{м.д.}$		
	$5 \rightarrow 1f$	$6 \rightarrow 2f$	$7 \rightarrow 1$
	$\Delta\Sigma\sigma^* = -0.82$	$\Delta\Sigma\sigma^* = -0.59$	$\Delta\Sigma\sigma^* = -0.21$
C_{ipso}^{α}	2.75	3.54	-3.81
C_{ipso}^{β}	5.38	3.34	-1.51
C_{para}^{α}	-1.00	-0.97	0.52
C_{para}^{β}	-0.83	-0.96	0.51

При переходе от 1,1-диметилсилола **1f** к 1,2-дисилациклогекса-3,5-диену **5** также происходит уменьшение экранирования C_{ipso}^{α} и C_{ipso}^{β} ($\Delta\delta = 3.54$ и 3.34 м.д. соответственно). Для углеродных атомов C_{para}^{α} и C_{para}^{β} происходят сильнополюсные сдвиги ($\Delta\delta = -0.97$ и -0.96 м.д. соответственно). Таким образом, при переходе от пятичленного цикла гетеролов **1,2** к шестичленному в дисила- и дигермациклогексадиенах **5,6** увеличение химического сдвига углеродных атомов C_{ipso} и уменьшение для C_{para} происходят в соответствии с уменьшением суммы констант Тафта окружения гетероатома $\Sigma\sigma^*(R^1, R^2, R^3)$. Это полностью аналогично гетеролам (Табл. 8).

Однако, сигналы углеродных атомов C_{ipso}^{α} и C_{ipso}^{β} 1-окса-2,7-дисилациклогептадиена **7** ($\Sigma\sigma^* = 1.31$) относительно силола **1f** ($\Sigma\sigma^* = 1.10$) находятся не в более сильном поле, а в более слабом ($\Delta\delta = -3.81$ и -1.51 м.д. соответственно). По сравнению с силолом сигналы углеродных атомов C_{para}^{α} и C_{para}^{β} смещены в слабое поле ($\Delta\delta = 0.52$ и 0.51 м.д. соответственно). То есть изменения и для C_{ipso} и для C_{para} с уменьшением суммы констант Тафта по знаку противоположны, найденным для силолов и гермолов. Такое отклонение, очевидно, вызвано напряжениями в семичленном цикле оксациклогептадиена **7**, и не имеет природу индуктивного эффекта. Семичленные циклы относятся к так называемым «средним циклам», характерной особенностью которых является повышенная стерическая энергия, что вызывает прежде всего смещение резонансов атомов углерода, как правило, в слабое поле. Более того, в соединении **7** возникают дополнительные стерические напряжения из-за присутствия силосановой связи (которая стремится к линейности) и бутадиенового фрагмента (имеющего плоскостное строение).

Отмеченные нами изменения химических сдвигов $\delta(C_{\text{ipso}})$ при переходе от силолов и гермолов к 1,2-дисила- и 1,2-дигермациклогексадиену качественно происходит в соответствии с уменьшением суммы констант Тафта $\Sigma\sigma^*(R^1, R^2, R^3)$, что подобно найденным нами значимым ($r \geq 0.99$) корреляциям для C_{ipso} тетрафенилсилолов и гермолов. Однако, химические сдвиги $\delta(C_{\text{ipso}}^{\alpha})$ и $\delta(C_{\text{ipso}}^{\beta})$ шестичленных **5,6** лежат несколько выше соответствующих корреляционных зависимостей для силолов и гермолов (Рис. 6 и 7), то есть их увеличение несколько превышает ожидаемое в соответствии с суммой констант Тафта значение. Такое уменьшение экранирования не связано с индуктивным эффектом, а также обусловлено напряжениями в шестичленном гетероцикле 1,2-дисила-, 1,2-дигермациклогексадиенов и в семичленном гетероцикле в 1-окса-2,7-дисилациклогептадиене.

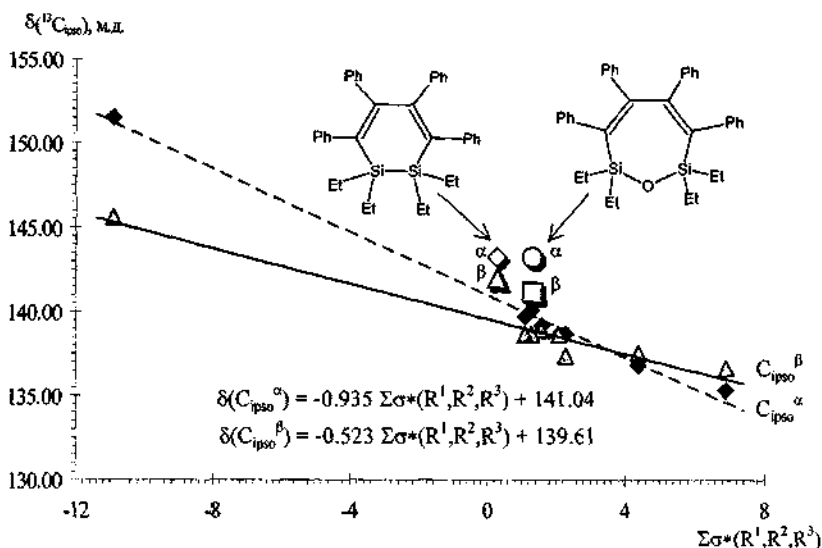


Рисунок 6. Зависимость химических сдвигов и силдов **1** от суммы констант Тафта $\Sigma \sigma^*(R^1, R^2, R^3)$.

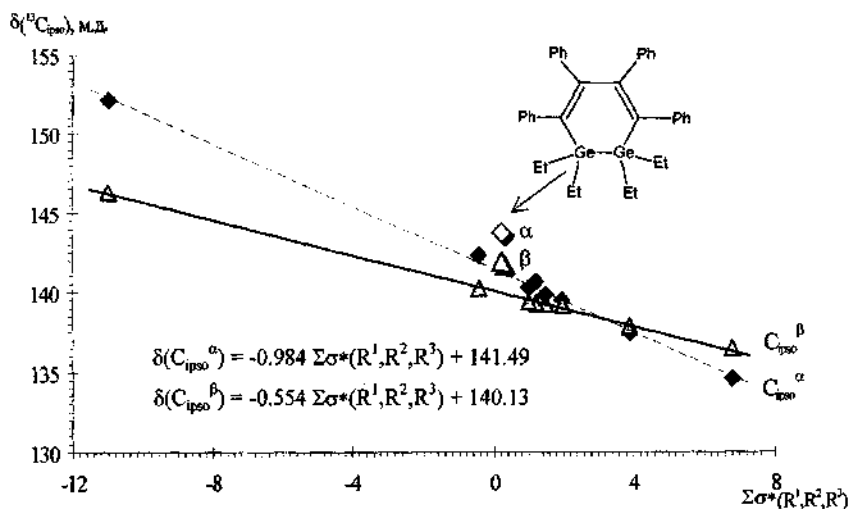


Рисунок 7. Зависимость $\delta(C_{ipso}^{\alpha})$ и $\delta(C_{ipso}^{\beta})$ гермоллов **2** от суммы констант Тафта $\Sigma \sigma^*(R^1, R^2, R^3)$.

1. На основании полных отнесений сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C и анализа изменений химических сдвигов показано, что дианионы 2,3,4,5-тетрафенилсилолов и гермолов в растворе не ароматичны.

2. Установлена линейная корреляция химических сдвигов $\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ и $\delta(\text{C}_{\text{para}})$ для фенильных групп в тетрафенилгетеролах 14 группы с суммой констант Тафта заместителей у гетероатома, причем коэффициенты корреляции > 0.99 . Химические сдвиги $\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ и $\delta(\text{C}_{\text{para}})$ для дианионов тетрафенилсилола и гермола хорошо ложатся на полученные корреляционные кривые для нейтральных гетеролов. Это позволяет формально рассматривать дианионы силола и гермола, как тетракоординированные гетеролы, имеющие при гетероатоме заместители с очень сильным индуктивным эффектом ($\sigma^+ = -6.0$) и свидетельствует, что в дианионах гетеролов отрицательный заряд преимущественно локализован на гетероатоме.

3. Впервые для 3-бутил-2-фенилсиланнденов по отработанной для гетеролов методике получены точные отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . На основании анализа изменений химических сдвигов ^{13}C показано, что дианион 3-бутил-2-фенилсиланндена в растворе не ароматичен.

4. Впервые выполнены полные отнесения химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C для аналогов гетеролов - тетрафенилзамещенных 1,2-дисила и 1,2-дигермациклогексадиена, а также 1-окса-2,7-дисилациклогептадиена. Отклонения химических сдвигов $\delta\text{C}_{\text{ipso}}$ и $\delta\text{C}_{\text{para}}$ для фенильных групп в этих соединениях относительно корреляционных зависимостей для силолов и гермолов обусловлены влиянием напряжений в шести- и семичленных гетероциклах.

Основные результаты исследования приведены в следующих публикациях:

1. Троицкий Н.А., Тандура С.Н., Колесников С.П., Носов К.С., Егоров М.П., «Корреляционная ЯМР спектроскопия Si-замещенных 2,3,4,5-тетрафенилсилолов», сборник трудов конф. "Симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. Петербургские встречи-98», Санкт-Петербург, 1998, С. 302.
2. Тандура С.Н, Троицкий Н.А., Колесников С.П., Егоров М.П., Носов К.С., Нефедов О.М., «Изучение дилитиевой соли 2,3,4,5-тетрафенилсилола методом ЯМР ^{13}C », Изв. АН. Сер. Хим., 1999, № 1., сс. 216-218.
3. Тандура С.Н., Троицкий Н.А., Колесников С.П., «Ароматичен ли дианион тетрафенилгермола в растворе ТГФ?», сборник трудов "VII всероссийская конференция по металлоорганической химии. Горизонты органической и элементоорганической химии", Москва, 6-11 сентября, 1999, т.2., с.41.
4. Троицкий Н.А., Тандура С.Н., Колесников С.П., «Двумерная спектроскопия ЯМР ^1H 2,3,4,5-тетрафенилгермолов и их дианионов», сборник трудов "Молодежная школа-конференция "Металлоорганическая химия на рубеже XXI века", Москва, 6-11 сентября, 1999, с. 26.
5. Troitski N.A., Tandura S.N., Kolesnikov S.P., Choi S.-B., Boudjouk P. "NMR study of 1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole derivatives". Main Group Metal Chemistry, v.24, № 01, 2001, pp.1-4.
6. Troitski N.A., Tandura S.N., Kolesnikov S.P., "NMR Comparison of 2,3,4,5-tetraphenylgermole and -silole derivatives, Abstracts of "Xth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead", July 8-12, 2001, Bordeaux, France, P. 2P43.