УДК 547.1':541.67

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА 1,1,1-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ГИПОСИЛАТРАНОВ И ГИПОГЕРМАТРАНОВ

© 2019 г. Я. А. Верещагина^{а, *}, Р. Р. Исмагилова^а, Д. В. Чачков^{а, b}

^а ΦГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская 18 *e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^b Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, филиал ФГУ «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского 2/31

> Поступила в редакцию 7 июня 2018 г. После доработки 12 июня 2018 г. Принята к публикации 6 августа 2018 г.

Согласно расчетам методом DFT, гидролиз 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов протекает в одну стадию и характеризуется меньшими значениями энергии активации и положительными значениями энергии Гиббса, чем гидролиз соответствующих атранов и оканов. Конфигурация продуктов гидролиза стабилизирована благодаря наличию трансаннулярного взаимодействия N→X и O→X (X = Si, Ge) и внутримолекулярного водородного связывания в их молекулах.

Ключевые слова: механизм реакций, гидролиз, гипоатраны, DFT расчеты. **DOI:** 10.1134/S0514749219020149

триэтанол-Внутрикомплексные соединения амина – атраны (прежде всего силатраны и герматраны), их бициклические аналоги – оканы и моноциклические - гипоатраны обладают высокой и специфической биоактивностью, которую можно объяснить их необычной тригонально-пирамидальной структурой, содержащей трансаннулярную связь азот-элемент, и наличием различных экзоциклических заместителей. В зависимости от природы заместителей соединения этого ряда могут выступать как в качестве эффективных иммуностимуляторов и адаптогенов, так и в роли иммунодепрессантов, оказывая, таким образом, стимулирующее либо ингибирующее действие на жизнедеятельность микро- и макроорганизмов [1-4].

Сил- и герматраны, как и их квази- и гипоаналоги (схема 1), содержат внутримолекулярную координационную связь $N \rightarrow Si$ ($N \rightarrow Ge$). Природа гипервалентной координационной связи $X^{...}Y$ (X =C, Si, Ge; Y = NH, O) в атрановых системах была ранее исследована в работах [5–11], строение некоторых оканов обсуждается в [12–17]. Длина и прочность внутримолекулярной трансаннулярной связи N→X определяются числом и природой электроотрицательных заместителей, окружающих центральный атом X: увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей у атома кремния или германия существенно сокращает длину связи N→X и, следовательно, повышает ее прочность [12].

Ряд моноциклических 1,1,1-тризамещенных гипоатранов был получен в ходе реакции Воронкова [15, 18–20] в среде этанола, а также в воде, что свидетельствует об их гидролитической устойчивости: Механизм реакций гидролиза некоторых замещенных оканов и атранов был исследован ранее [8, 21–23], в настоящей работе представляло интерес сравнить гидролитическую устойчивость гипоатранов с имеющимися данными.

В настоящей работе мы провели теоретическое изучение реакций гидролиза 1,1,1-замещенных гипосилатранов 1–6 и гипогерматранов 7–12 гибридным методом теории функционала плотности B3PW91 с использованием расширенного базисного набора 6-311G⁺⁺(df,p), успешно применявшимся в исследованиях реакций





гидролиза атрановых и окановых систем [21-23]. Квантово-химические расчеты выполнены в вычислительном центре Казанского отделения Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН - филиале Федерального государственного vчреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» и в Казанском федеральном университете с использованием программы Gaussian 09 [24]. Рассматривалось взаимодействие 2-[(трифторсилил)окси]этанамина 1, 2-[(трихлорсилил)окси]этанамина 2, 2-[(трибромсилил)окси]этанамина 3, (2-аминоэтокси)силантриил триперхлората 4, (2аминоэтокси)силантриил тринитрата 5, 2-[(тритиоцианатсилил)окси]этанамина 6, 2-[(трифторгермил)окси]этанамина 7, 2-[(трихлоргермил)окси] этанамина 8, 2-[(трибромгермил)окси]этанамина 9, (2-аминоэтокси) германтриил триперхлората 10, (2аминоэтокси) германтриил тринитрата 11, 2-[(тритиоцианатгермил)окси]этанамина 12 с одной молекулой воды. Механизм реакций гидролиза гипоатранов 1–12 по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 2.

Полученные энергетические характеристики реакций и некоторые геометрические параметры

участников реакций приведены в табл. 1 и 2, в приложении представлены схемы реакций гидролиза соединений **1–12** согласно данным теоретических расчетов¹.

По данным квантово-химических расчетов для каждого из гипоатранов 1-12 были найдены энергетически предпочтительные структуры, которые впоследствии при расчете механизма реакций гидролиза были приняты в качестве исходных реагентов. В предпочтительных конформерах атом кремния в 1-6 и атом германия в 7-12 являются уплощенными тетраэдрами, атомы азота и кремния (германия) сближены. В молекулах гипоатранов с перхлоратными (4, 10), нитратными (5, 11) и тиоцианатными (6, 12) заместителями реализуются водородные контакты между одним из атомов водорода аминогруппы и гетероатомом (кислородом или азотом) одной из функциональных групп при атоме кремния или германия, в галогенпроизводных (1-3, 7-9) возможны контакты между атомами водорода аминогруппы и атомами галогена (табл. 2).

Взаимодействие исходных соединений с водой протекает в несколько этапов. На первом этапе гидролиза образуются предреакционные комплексы, в которых происходит приближение молекулы



Схема 2.

X = Si, Y = F (1, 13), Cl (2, 14), Br (3, 15), OClO₃ (4, 16), ONO₂ (5, 17), SCN (6, 18) X = Ge, Y = F (7, 19), Cl (8, 20), Br (9, 21), OClO₃ (10, 22), ONO₂ (11, 23), SCN (12, 24)

Материал доступен по запросу у авторов.

N⁰	<i>ΔН</i> [#] , кДж моль ⁻¹	$\Delta H_{ m p},$ кДж моль $^{-1}$	$\Delta \overline{G}^{\!\!\#},$ кДж моль $^{\!-1}$	$\Delta \overline{G}_{ m p},$ кДж моль $^{-1}$	v_1, cm^{-1}	X–O, Å	X–O ¹ , Å	O^2 – H^6 , Å	O^{I} – H^{6} , Å
1	34.2	10.0	87.2	56.6	-1017	1.887	1.884	1.217	1.210
2	39.9	13.0	93.2	60.7	-1056	1.888	1.882	1.212	1.215
3	42.2	13.6	95.0	60.7	-1075	1.886	1.882	1.210	1.218
4	1.4	-29.7	59.2	23.9	-1173	1.810 ^a	1.830 ^c	1.223 ^d	1.221 ^f
5	45.0	-46.7	100.4	10.6	-1099	1.844 ^b	1.840 ^c	1.224 ^e	1.207 ^f
6	21.4	-12.6	74.1	35.7	-1160	1.832	1.855	1.203	1.234
7	16.2	-8.4	67.9	37.3	-1010	1.988	1.997	1.220	1.213
8	30.8	83.8	6.4	52.8	-1007	2.019	2.021	1.217	1.210
9	35.6	10.6	88.6	56.1	-1010	2.026	2.030	1.216	1.210
10	-8.9	-39.9	46.7	11.6	-1159	1.921 ^a	1.949 ^c	1.227 ^d	1.221 ^f
11	40.4	-43.3	88.2	5.8	-1057	1.963 ^a	1.963°	1.223 ^e	1.209 ^f
12	15.9	-12.9	69.0	34.5	-1093	1.971	2.007	1.212	1.221

Таблица 1. Энергетические и геометрические (для переходных состояний) характеристики соединений 1–12.

ΔH[#], ΔG[#] – энтальпия и энергия Гиббса активации; ΔH_p, ΔG_p – энтальпия (тепловой эффект) и энергия Гиббса реакции; v₁ – мнимая частота колебания переходного состояния.

^a $X = O^{5}$. ^b $X = O^{3}$.

° X–O².

 d $O^{5}-H^{6}$. e $O^{3}-H^{6}$. f $O^{2}-H^{6}$.

Таблица 2. Длины связей в реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах гидролиза соединений 1-12.

№ соединения	X–N реагента, Å	X–N комплекса, Å	X–N переходного состояния, Å	X–N продукта реакции, Å	Х-О ¹ продукта реакции, Å	О ² -Н ⁶ продукта реакции, Å	О ¹ –Н ⁶ продукта реакции, Å
1	2.138	2.040	2.023	2.027	1.884	1.217	1.209
2	2.171	2.092	2.026	2.022	1.882	1.212	1.226
3	2.158	2.085	2.025	2.017	1.882	1.210	1.218
4	2.018	1.970	1.972	1.972	1.830 ¹	1.224 ²	1.221 ⁴
5	2.036	1.968	1.970	1.955	1.840 ¹	1.224 ³	1.207^{4}
6	2.033	1.984	1.981	1.977	1.856	1.203	1.234
7	2.168	2.114	2.100	2.112	1.997	1.220	1.213
8	2.286	2.157	2.140	2.142	2.021	1.217	1.210
9	2.307	2.174	2.149	2.149	2.030	1.216	1.210
10	2.093	2.059	2.058	2.060	1.949 ^a	1.228 ^b	1.221 ^d
11	2.074	2.039	2.064	2.044	1.963 ^a	1.223°	1.209 ^d
12	2.173	2.112	2.110	2.108	2.007	2.212	1.221

 $\begin{array}{c} a & X - O^2. \\ b & O^5 - H^6. \\ c & O^3 - H^6. \end{array}$

^d $\tilde{O}^2 - H^6$.



Рис. 1. Энергетические диаграммы образования продуктов гидролиза 13–15 и 19–21 (Δ*E*, кДж/моль).

воды к молекуле гипоатрана и сокращение связи $N \rightarrow X$ (X = Si, Ge) (схема 2, табл. 2). Далее комплекс трансформируется в переходное состояние, образуется новая связь между атомом кремния (германия) и атомом кислорода молекулы воды, наблюдается дальнейшее сокращение длины связи $N \rightarrow X$ (X = Si, Ge) и удлинение связи $X-O^{1}$ (X = Si, Ge) (схема 2, табл. 1).

Нуклеофильная атака молекулы воды на молекулы гипоатранов 1–12 приводит к разрыву связи Si–O¹ (Ge–O¹) и возникновению новой связи Si–O² (Ge–O²), в результате образуются продукты гидролиза 13–24, которые представляют собой комплексы 2-аминоэтанола с трифторсиланолом 13, трихлорсиланолом 14, трибромсиланолом 15,

триперхлоратом гидроксисилантриила 16, тринитратом гидроксисилантриила 17, тритиоцианатом 18, трифторгерманолом 19, трихлоргерманолом 20, трибромгерманолом 21, триперхлоратом гидроксигермантриила 22, тринитратом гидроксигермантриила 23, тритиоцианатом 24. Во всех случаях расстояние N–Si(Ge) в молекулах продуктов меньше, чем в реагентах (табл. 2).

Конфигурация комплексов – продуктов реакции – обусловлена наличием трансаннулярного взаимодействия N→Si или N→Ge (табл. 2), дативного взаимодействия O→Si или O→Ge (табл. 2) и водородного связывания между атомом кислорода гидроксила кремний- или германийсодержащего фрагмента и атомом водорода гидроксильной



X=Ge, Y=OClO₃



Рис. 2. Энергетические диаграммы образования продуктов гидролиза 16–18 и 22–24 (Δ*E*, кДж/моль).

группы 2-аминоэтанола. Следует отметить, что, как и в исходных молекулах 1–12, в продуктах гидролиза 13–24 наблюдаются водородные контакты между атомами водорода аминогруппы и гетероатомами (галоген, кислород или азот) заместителей у кремния или германия, кроме того, возможно образование внутримолекулярных водородных связей в силанольных и германольных

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 2 2019

фрагментах между атомом водорода гидроксила и гетероатомом третьего заместителя (некоторые межатомные расстояния приведены на рис. 1П-4П). В продуктах 13-24 происходит расширение полиэдра кремния или германия: четырехвалентный атом Si или Ge имеет степень координации шесть и структуру искаженной тетрагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой лежат два заместителя у кремния (германия) и атомы кислорода, а аксиальные положения занимают азот и третий заместитель у Si (Ge). Вероятно, именно взаимодействия образование лативные И внутримолекулярных водородных связей в результате благоприятной ориентации заместителей у кремния или германия способствует стабилизации предпочтительной формы продукта гидролиза.

Энергетические диаграммы реакций гидролиза соединений 1-12 приведены на рис. 1 и 2. Для оценки теплового эффекта реакций за ноль выбирались энергии бесконечно удаленных друг от друга молекул исходного реагента и воды. Реакции гидролиза гипоатранов 1-12, как и в случае 2,2дизамещенных оканов и 1-замещенных атранов [23], контролируются термодинамическими факторами. В рядах галогензамешенных гипосилатранов и гипогерматранов (F, Cl, Br) величина энергии активации увеличивается (табл. 1), что закономерно связано с уменьшением электроотрицательности заместителей и согласуется с данными [22, 23]. В случае реакций гипогерматранов 7-12 энтальпии и энергии Гиббса активации имеют несколько меньшие значения по сравнению с реакциями гипосилатранов 1-6 (табл. 1 и рис. 1, 2). Анализ данных табл. 1 и 2 свидетельствует, что наименьшее расстояние N-X (X = Si, Ge) в переходных состояниях реакций и наименьшая энтальпия активации наблюдаются в случае триперхлорат производных 4 и 10. Сопоставление полученных результатов (табл. 1) с имеющимися данными для аналогичных оканов и атранов [23] показало, что в случае 1,1,1-тризамещенных энтальпии и энергии Гиббса гипоатранов активации имеют меньшие значения. Увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей (обладающих отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами) у атома кремния или германия и, соответственно, уменьшение числа циклов в молекуле в ряду атраны – оканы – гипоатраны (табл. 2, [19, 23]) приводит к сокращению длины связи N-Si (N-Ge) И,

следовательно, повышению ее прочности. Вероятно, этот факт объясняет высокую гидролитическую устойчивость тризамещенных гипоатранов, получаемых в водно-спиртовой среде при повышенной температуре.

Таким образом, мы изучили механизм реакций гидролиза 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов 1-6 и 1,1,1-тризамещенных гипогерматранов 7–12 методом DFT B3PW91/6-311⁺⁺G(df,p) и установили, что они протекают в одну стадию. Согласно квантово-химическим расчетам реакции гидролиза гипоатранов характеризуются меньшими значениями энтальпии активации и несколько менее положительными значениями энергии Гиббса активации, чем реакции соответствующих оканов и атранов. Конфигурация продуктов гидролиза 13–24 стабилизирована благодаря наличию трансаннулярного взаимодействия $N \rightarrow X$ (X = Si, Ge) и различных водородных контактов в их молекулах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00100 а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронков М.Г., Барышок В.П. Хим.-фарм. ж. 2004, 38, 5. [Voronkov M.G., Baryshok V.P. Pharm. Chem. J. 2004, 38, 3.] doi 10.1023/B:PHAC.0000027635.41154.0d
- Воронков М.Г., Барышок В.П. Вестник РАН. 2010, 80, 985. [Voronkov M.G., Baryshok V.P. Herald Russ. Acad. Sci. 2010, 80, 514.] doi 10.1134/S1019331610060079
- Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. Хим.-фарм. ж. 2012, 46, 3. [Menchikov L.G., Ignatenko М.А. Pharm. Chem. J. 2013, 46, 635.] doi 10.1007/s11094-013-0860-2
- 4. Студенцов Е.П., Рамш С.М., Казурова Н.Г., Непорожнева О.В., Гарабаджиу А.В., Кочина Т.А., Воронков М.Г., Кузнецов В.А., Криворотов Д.В. Обзоры по клин. фарм. лекар. тер. **2013**, 11, 3.
- Милов А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. ЖОрХ. 2003, 39, 372. [Milov A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. Russ. J. Org. Chem. 2003, 39, 340.] doi 10.1023/ A:1025581412378
- 6. Милов А.А. *Вест. Южного научного центра РАН*, 2011, 7, 37.

- Фешин В.П., Фешина Е.В. ЖОХ. 2014, 84, 74. [Feshin V.P., Feshina E.V. Russ. J. Gen. Chem. 2014, 84, 70.] doi 10.1134/S1070363214010101
- Чернышев Е.А., Князев С.П., Кирин В.Н., Василев И.М., Алексеев Н.В. ЖОХ. 2004, 74, 65. [Chernyshev E.A., Knyazev S.P., Kirin V.N., Vasilev I.M., Alekseev N.V. Russ. J. Gen. Chem. 2004, 74, 58.] doi 10.1023/B:RUGC.0000025170.06493.f9
- Забалов М.В., Карлов С.С., Зайцева Г.С., Леменовский Д.А. Изв. АН. Сер. хим. 2006, 55, 448.
 [Zabalov M.V., Karlov S.S., Zaitseva G.S., Lemenovskii D.A. Russ. Chem. Bull. 2006, 55, 464.] doi 10.1007/s11172-006-0279-y
- Корлюков А.А. Усп. хим. 2015, 84, 422. [Korlyukov A.A. Russ. Chem. Rev. 2015, 84, 422.] doi 10.1070/RCR4466
- Marín-Luna M., Alkorta I., Elguero J. J. Organomet. Chem. 2015, 794, 206. doi 10.1016/j.jorganchem.2015.07.013
- Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Антипин М.Ю. Докл. АН. 2008, 418, 486. [Voronkov M.G., Korlyukov A.A., Zelbst E.A., Grebneva E.A., Trofimova O.M., Antipin M.Yu. Doklady Chem. 2008, 418, 27.] doi 10.1134/S0012500808020018
- Игнатьев И.С., Воронков М.Г., Кочина Т.А., Вражнов Д.В. ЖОХ. 2010, 80, 1810. [Ignat'ev I.S., Voronkov M.G., Kochina T.A., Vrazhnov D.V. Russ. J. Gen. Chem. 2010, 80, 2274.] doi 10.1134/ S1070363210110083
- Алексеев Н.В., Чернышев Е.А. ЖСХ. 2010, 51, 442. [Alekseev N.V., Chernyshev Е.А. J. Struct. Chem. 2010, 51, 419.] doi 10.1007/s10947-010-0063-6
- Воронков М.Г., Корлюков А.А., Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. Изв. АН. Сер. хим. 2012, 61, 987. [Voronkov M.G., Korlyukov A.A., Samokhin G.S., Vrazhnov D.V., Kochina T.A. Russ. Chem. Bull. 2012, 61, 992.] doi 10.1007/s11172-012-0128-0.
- Верещагина Я.А., Алимова А.З., Чачков Д.В., Ишмаева Э.А., Кочина Т.А., Воронков М.Г. ЖОрХ.
 2014, 50, 1239. [Vereshchagina Ya.A., Alimova A.Z., Chachkov D.V., Ishmaeva E.A., Kochina T.A., Voronkov M.G. Russ. J. Org. Chem. 2014, 50, 1225.] doi 10.1134/S1070428014080314
- 17. Верещагина Я.А., Алимова А.З., Чачков Д.В., Ишмаева Э.А., Кочина Т.А. ЖОрХ. 2015, 51, 765.

[Vereshchagina Ya.A., Alimova A.Z., Chachkov D.V., Ishmaeva E.A., Kochina T.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 750.] doi 10.1134/S1070428015050310

- Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А., Воронков М.Г. Физ. Хим. Стекл. 2010, 36, 794. [Samokhin G.S., Vrazhnov D.V., Kochina T.A., Voronkov M.G. Glass Phys. Chem. 2010, 36, 623.] doi 10.1134/ S1087659610050123
- 19. Самохин Г.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург. **2011**.
- Воронков М.Г., Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. ЖОХ. 2012, 82, 162. [Voronkov M.G., Samokhin G.S., Vrazhnov D.V., Kochina T.A. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012, 82, 170.] doi 10.1134/ S1070363212010288
- Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Alimova A.Z., Ishmaeva E.A. *Phosph., Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2016, 191, 496. doi 10.1080/10426507.2015.1114486
- Ignatyev I.S., Montejo M., Rodriguez Ortega P.G, Kochina T.A., González J.J.L. J Mol Model. 2016, 22, 3. doi 10.1007/s00894-015-2880-1
- 23. Верещагина Я.А., Чачков Д.В., Исмагилова Р.Р., Веденеева Е.А. *ЖОрХ*. 2018, 54, 482. [Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Ismagilova R.R., Vedeneeva E.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2018, 54, 118.] doi 10.1134/S1070428018030181
- 24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morkuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Mechanism of Hydrolysis Reactions of 1,1,1-Trisubstituted Hyposilatranes and Hypogermatranes

Ya. A. Vereshchagina^{a, *}, R. R. Ismagilova^a, and D. V. Chachkov^{a, b}

^a Kazan Federal University, 420088, Russia, Respublika Tatarstan, Kazan, ul. Kremlyovskaya 18 *e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^b Kazan Department of Joint Supercomputer Center of RAS, Branch of Federal State Institution «Scientific Research Institute for System Analysis of the RAS», 420111, Russia, Respublika Tatarstan, Kazan, ul. Lobachevskogo 2/31

> Received June 7, 2018 Revised June 12, 2018 Accepted August 6, 2018

According to DFT calculations, the hydrolysis of 1,1,1-trisubstituted hyposilatranes and hypogermatranes proceeds in one stage and is characterized by lower values of the activation energy and positive values of the Gibbs energy than the hydrolysis of the corresponding atranes and ocanes. The configuration of the hydrolysis products is stabilized by the transannular interaction $N \rightarrow X$ and $O \rightarrow X$ (X = Si, Ge), and intramolecular hydrogen bonding.

Keywords: reaction mechanism, hydrolysis, hypoatranes, DFT calculations