

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РАН

На правах рукописи



БАЗАНОВ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ЭКРАНИРУЮЩИМ
АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
академик РАН Федюшкин Игорь Леонидович

Нижний Новгород 2024

Оглавление

Введение.....	3
Глава I. Литературный обзор	8
1.1. α -Диимины как N,N-донорные лиганды	8
1.1.1. Общие свойства α -дииминов.....	8
1.1.2. Синтетические подходы к получению бис(арилимино)аценафтонов.....	11
1.1.3. Экранирующий Ar ^{BIG} -bian	14
1.2. Комплексы элементов главных подгрупп и цинка с бис(арилимино)аценафтенами.....	17
1.2.1. Комплексы металлов 1 и 2 группы с Ar-bian.....	17
1.2.2. Цинксодержащие производные Ar-bian	25
1.2.3. Комплексы элементов 13 группы с Ar-bian	27
1.2.4. Комплексы элементов 14 группы с Ar-bian	35
1.3. Реакционная способность комплексов элементов главных подгрупп с бис(арилимино)аценафтенами	38
1.3.1. Реакционная способность комплексов металлов 1 и 2 групп с Ar-bian.....	38
1.3.2. Реакционная способность низковалентных производных элементов 13 группы с Ar-bian.....	43
Глава II. Результаты и их обсуждение	49
2.1. Синтез комплексов щелочных металлов с лигандом Ar ^{BIG} -bian	49
2.2. Синтез производных магния, содержащих Ar ^{BIG} -bian.....	60
2.3. Синтез производных алюминия с дианионом Ar ^{BIG} -bian.....	70
2.4. Реакционная способность полученных соединений.....	79
2.4.1. Гидролиз магниевого производного Ar ^{BIG} -bianMg(THF) ₂ (7).....	79
2.4.2. Взаимодействие Ar ^{BIG} -bianMg(THF) ₂ (7) с бензофеноном	82
2.4.3. Взаимодействие Ar ^{BIG} -bianMg(THF) ₂ (7) с диоксидом углерода	85
2.4.4. Взаимодействие [Ar ^{BIG} -bianAl(H ₂)] ⁻ [Li(THF) ₄] ⁺ (11) с диоксидом углерода.....	87
2.4.5. Взаимодействие производных алюминия с аммиаком.....	90
2.4.6. Связывание изоэлектронных аналогов CO ₂ дигидридом алюминия.....	97
2.4.7. Гидроборирование формиатного производного алюминия	108
Глава III. Экспериментальная часть	118
3.1. Физико-химические методы исследования	118
3.2. Общая техника эксперимента	119
Выводы и основные результаты	134
Список сокращений и условных обозначений	135
Список литературы	137
Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений	156

Введение

Актуальность темы исследования. Уникальные химические свойства металлокомплексов часто обусловлены лигандами. Например, использование таких хиральных лигандов, как диэтил-2R,3R-тарtrat (DET) [1, 2], бисфосфины (R,R)-DiPAMP [3] и (S)-BINAP [4, 5], аминспирт 1R,2S,3R,4S-DAIB [6], позволило осуществить асимметрическое гидрирование функционализированных олефинов и кетонов (Knowles, Noyori), эпоксидирование аллильных спиртов (Sharples) и образование C–C связей (Noyori) с высокой энантиоселективностью. В 2001 году перечисленные ученые были удостоены Нобелевской премии за работы в области энантиоселективного катализа.

Интересными как с фундаментальной, так и с практической точек зрения являются азотсодержащие лиганды, в частности, α -диимины – производные 1,3-диаза-1,4-бутадиена (dab или dad) и 1,2-бис(арилимино)аценафтена (Ar-bian). Известные с начала 1990-х годов комплексы поздних переходных металлов с данными лигандами, называемые катализаторами Брукхарта, демонстрируют высокую каталитическую активность в полимеризации этилена и α -олефинов [7-13]. По ряду параметров катализаторы Брукхарта превосходят катализаторы Циглера-Натта и уже достаточно широко применяются в промышленности. Образование полимеров с высокой молекулярной массой на никелевых катализаторах Брукхарта объясняется наличием объемных арильных заместителей 2,6-R₂C₆H₃ при атомах азота лигандов. Таким образом, молекулярный дизайн новых лигандных систем путем варьирования заместителей при атомах азота является актуальной задачей.

Соединения непереходных металлов с Ar-bian лигандами начали активно исследоваться с начала 2000 годов. Было показано, что ключевым свойством аценафтендииминов является их способность обратимо принимать до четырех электронов, выступая, таким образом, в качестве «электронных резервуаров». Редокс-активность и функциональная лабильность лиганда обеспечивает его непосредственное вовлечение в химические реакции (non-innocent ligand) с органическими субстратами с образованием продуктов необычного строения. Кроме того, аценафтен-1,2-диимины представляют большой интерес в качестве лигандов, способных стабилизировать низкие степени окисления металлов, что позволяет получить высокореакционные металлоцентры.

В настоящее время наиболее используемым лигандом аценафтен-1,2-дииминового ряда является 1,2-бис-[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian). Он способен стабилизировать связь M–M (M = Zn, Al, Ga) [14-16]. Производные (dpp-bian)M–M(dpp-bian) демонстрируют уникальную реакционную способность по отношению к субстратам различной природы. Например, производное галлия (дигаллан) способно обратимо присоединять алкины

путем [4+2] циклоприсоединения по фрагменту Ga–N–C [17], а диалан – также обратимо присоединять диоксид углерода [18].

Широкое применение dpp-bian во многом обусловлено тем, что он содержит объемные 2,6-ди-изо-пропилфенильные заместители. Гораздо реже встречаются металлокомплексы с такими заместителями при атомах азота как, Me₃Si, 2,6-Me₂C₆H₃, 2,5-*t*Bu₂C₆H₃, 3,5-(CF₃)₂C₆H₃ и 2-PhC₆H₄. Мы полагаем, что увеличение стерической загруженности дииминового фрагмента 1,2-бис(арилимино)аценафтена будет способствовать, с одной стороны, стабилизации низких степеней окисления металлов за счет их экранирования объемными заместителями, с другой – за счет снижения координационного насыщения металла донорными молекулами растворителя позволит получить реакционно-способные производные, которые могут найти применение в органическом синтезе и катализе.

Поэтому, **цель работы** заключается в синтезе и изучение строения и свойств комплексов металлов 1, 2 и 13 групп, содержащих экранирующий Ar^{BIG}-bian лиганд (Ar^{BIG}-bian = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен).

Для достижения поставленных целей решались следующие **задачи**:

1. разработка методов синтеза комплексов непереходных металлов с Ar^{BIG}-bian лигандом в различных восстановленных состояниях;
2. установление строения вновь полученных соединений, как в растворе, так и кристаллическом состоянии современными физико-химическими методами;
3. получение данных о реакционной способности синтезированных комплексов с малыми молекулами, а также субстратами, содержащими подвижный атом водорода или кумулированные двойные связи;
4. сопоставление данных о строении и свойствах полученных Ar^{BIG}-bian производных и известных комплексов на основе других Ar-bian лигандов, в частности, dpp-bian.

Степень разработанности темы. Существенный вклад в изучение строения и свойств соединений металлов главных групп с α-дииминовыми лигандами внесли исследования профессоров Gerard van Koten, Alan H. Cowley, Nicholas J. Hill, Cameron Jones, Kazushi Mashima. В последние годы по данной тематике активно ведутся работы в научном коллективе под руководством профессора Xiao-Juan Yang. Однако, исследований, посвященных комплексообразованию непереходных металлов с лигандами α-дииминового ряда, в том числе, Ar-bian, у которых экранирующая способность области координации металла значительно превосходит экранирующую способность dpp-bian, до данного диссертационного исследования не проводилось.

Научная новизна заключается в следующем:

1. синтезированы и детально охарактеризованы гомо- и гетерометаллические производные металлов главных подгрупп с 1,2-бис(арилимино)аценафтоновым лигандом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в различных восстановленных формах; показано, что объемные бензгидриларильные заместители способствуют образованию мономерных, низкоординационных комплексов;
2. в производных элементов 1 и 2 групп с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лигандом выявлены короткие контакты между ионами металлов и π -системами фенильных колец бензгидрильных групп;
3. впервые с участием комплекса непереходного металла реализована изобензпинаколятная димеризация кетильных радикалов;
4. установлены способы связывания малых молекул комплексами магния и алюминия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$;
5. продемонстрирована возможность гидроборирования бисформиата алюминия, полученного реакцией $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlH}_2]^- \{ \text{Li}(\text{THF})_4 \}^+$ с CO_2 .

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты дополняют фундаментальные представления о строении и свойствах координационных соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами, что позволяет разрабатывать новые эффективные методы трансформации органических и неорганических субстратов с участием комплексов элементов главных подгрупп.

Методология и методы исследования. Для получения комплексов металлов 1 и 2 группы с анион-радикальной и дианионной формами $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда был использован подход, состоящий в прямом восстановлении лиганда щелочными и щелочноземельными металлами. Гидриды алюминия были получены восстановлением диимина алюмогидридом лития, а хлорсодержащие производные алюминия – восстановлением $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ металлом в присутствии хлорида алюминия (активирующее комплексообразование Г.А. Абакумова). Все полученные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением и идентификацией выполнялись с использованием вакуумной системы, стандартной техники Шленка и аргонового сухого бокса (MBraun). Состав и строение новых соединений устанавливали спектральными (ЯМР, ЭПР, ИК) и дифракционными (РСА) методами, а также элементным анализом.

Положения, выносимые на защиту:

1. методы получения соединений s- и p- элементов, содержащих пространственно загруженный $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганд, и экспериментальные данные об их строении в кристаллическом состоянии и в растворе;
2. результаты исследования взаимодействия $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ комплекса магния с субстратами, содержащими связи $\text{C}=\text{O}$, а также $\text{C}-\text{H}$ / $\text{O}-\text{H}$ кислотами;

3. данные о продуктах реакций производных алюминия с оксидом углерода (IV), аммиаком и гетерокумуленами;

4. результаты исследования гидроборирования бисформиатного комплекса алюминия на основе $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ различными боранами.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, подготовке образцов для анализа методами спектроскопии ЯМР, ЭПР, а также ИК-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по результатам работы и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов. Рентгеноструктурные эксперименты проведены в ИМХ РАН к.х.н. Р.В. Румянцевым, к.х.н. Е.В. Барановым, А.В. Черкасовым и аспирантом Е.А. Козловой, а также в Институте химии Технического университета Берлина г-ой Паулой Никсдорф. ИК спектры записаны в ИМХ РАН д.х.н. О.В. Кузнецовой и к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой, спектры ЭПР зарегистрированы в ИМХ РАН д.х.н. В.А. Куропатовым и к.х.н. К.А. Кожановым, спектры ЯМР – в ИМХ РАН к.х.н. А.С. Шавыриным и к.х.н. М.В. Москалевым. Элементный анализ выполнен к.х.н. О.В. Новиковой в ИМХ РАН. Автор выражает благодарность всем, кто принимал участие в экспериментальной работе, а также в обсуждении результатов, особенно академику РАН И.Л. Федюшкину, профессору РАН А.А. Скатовой и к.х.н. М.В. Москалеву.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследований представлены на региональных, всероссийских и международных конференциях: «Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием» (Н. Новгород, 2018, 2019, 2020, 2022, 2023), «Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки)» (Н. Новгород, 2020, 2021, 2022), Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего - наука молодых» (Москва, 2021; Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Н. Новгород, 2022).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 6 статьях, опубликованных в журналах Mendeleev Communications, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Organometallic Chemistry, Russian Journal of Coordination Chemistry и Известия Академии Наук. Серия химическая, рекомендованных ВАК. Отдельные части работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-20205) и Российского научного фонда (проект № 20-13-00052).

Структура диссертации. Диссертация включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (218 наименований). Работа изложена на 161 странице машинописного текста, включает 20 таблиц, 56 схем и 64 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство».

Глава I. Литературный обзор

1.1. α -Диимины как N,N-донорные лиганды

1.1.1. Общие свойства α -дииминов

Использование α , β -дииминов (а, б) и β -дикетиминатов (с) в качестве N,N-донорных лигандов существенно расширило представление о координационной химии не только d-элементов, но и элементов главных групп. В настоящее время пристальное внимание исследователей как в академических, так и в промышленных областях сфокусировано на разработке молекулярных систем, стабилизированных редокс-активными лигандами, интерес к которым обусловлен их применением в каталитических превращениях [19, 20]. Такие лиганды способны проявлять несколько последовательных состояний окисления и выступать в качестве электронных резервуаров.

Бис(имино)аценафтенy (bian) (д) (Рис. 1) относится к семейству α -дииминов, в которых нафталиновая система сконденсирована с 1,4-диаза-1,3-бутадиеновым (dad) фрагментом. Данные системы известны с середины XX века [21], однако интерес к их использованию в качестве лигандов усилился только после 1990-х годов благодаря работам Брукхарта (Brookhart) [7-13], Эльзивира (Elsevier) [22], Коутса (Coates) [23].

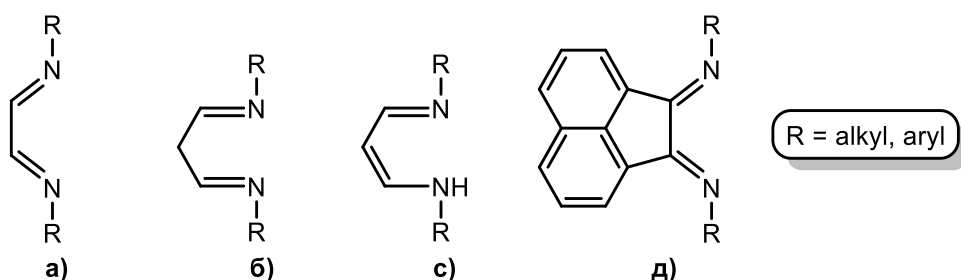


Рисунок 1. N,N-хелатирующие системы: а) 1,4-диаза-1,3-диены, б) β -диимины, с) β -дикетиминаты, д) бис(имино)аценафтенy.

При атомах азота α -дииминов могут находиться алкильные или арильные заместители различной пространственной загрузки, тогда соответствующие bian лиганды будут называться **бис(алкилимино)аценафтенy** либо **бис(арилимино)аценафтенy** (Ar-bian). Важно отметить, что в отличие от свободных Ar-dad лигандов, в которых иминовые атомы азота преимущественно принимают *S-транс*-конформацию, как в твердом состоянии, так и в растворе, жесткий нафталиновый остов в Ar-bian препятствует вращению вокруг дииминовой C–C связи, и, тем самым, фиксирует их в *S-цис*-конформациях (Рис. 2а). Данное обстоятельство объясняется стремлением диаздиеновой системы минимизировать отталкивание между неподеленными электронными парами атомов (НЭП) азота, приводящее к лучшему перекрыванию *p*-орбиталей атомов азота с дииминовой π -системой. Благодаря этой особенности, dad системы

демонстрируют большее число моделей связывания с металлоцентром, в отличие от Ar-bian как в нейтральных (комплексы типа Вернера – LMX_2), так и восстановленных формах, например *цис*- $\mu\text{-}\sigma^1, \sigma^1$ - и *транс*- $\mu\text{-}\sigma^1, \sigma^1$ - типы связывания (Рис. 2б) [24-29].

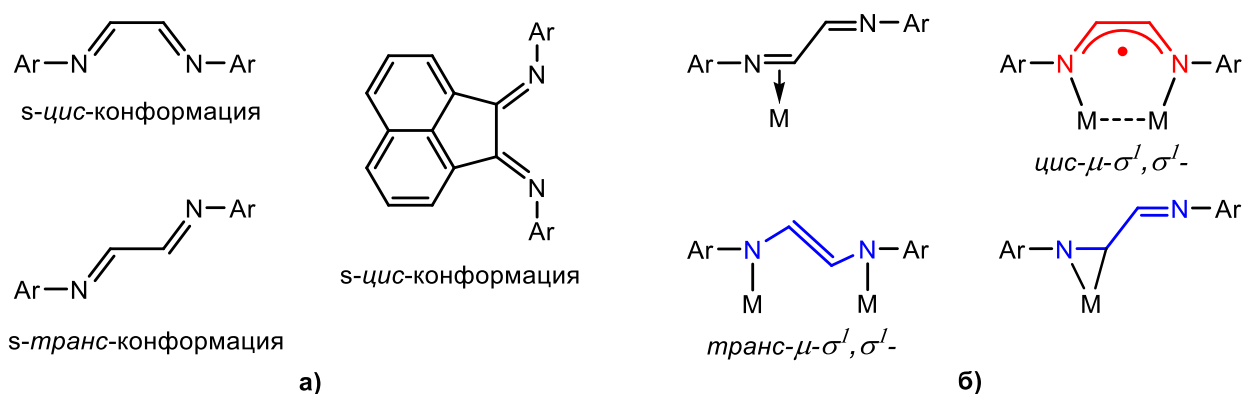


Рисунок 2. а) возможные конформации α -диаминов, б) модели связывания dad лиганда с ионами металлов, не характерные для Ar-bian.

С другой стороны, в случае Ar-bian систем, дииминный остов формально сопряжен с нафталиновым фрагментом, однако исследование длин связей в свободных аценафтендииминах показывает, что ароматичность ограничивается нафталиновой частью. Обычно обе иминные связи принимают *E*-конформацию; впрочем, в литературе встречаются сообщения о смешанных *E*, *Z*-конформациях в случае *t*-Bu, Ad, [30] и brh [31] заместителей при атомах азота. Более того, эксперименты ЯМР показывают, что в растворе бис(арилимино)аценафтены претерпевают быстрое взаимное превращение между *E*, *E* и *E*, *Z*- конформерами, однако этот динамический процесс не оказывает влияния на хелатирующую способность Ar-bian лигандов [21].

Известно, что нафталин легко восстанавливается щелочными металлами с образованием синтетически полезных анионов-радикалов, которые находят применение в качестве сильных восстановителей. Таким образом, сочетание нафталинового и диазидиенового фрагментов придают Ar-bian системам сильные электрооакцепторные свойства и способность к обратимому четырехэлектронному восстановлению, продемонстрированную на примере dpp-bian [32]. Так, подобно dad лигандам [29, 33-41], последовательное двухэлектронное восстановление Ar-bian изначально приводит к образованию анион-радикала с делокализацией спиновой плотности по дииминовому фрагменту лиганда (N–C–C–N) с последующим восстановлением до дианионного ен-диамида (Схема 1). Образование соответствующих форм восстановлений Ar-bian лигандов легко определить по изменению длин связей дииминового фрагмента. Переход от анион-радикальной к дианионной форме сопровождается удлинением связей C–N и уменьшением межатомных расстояний C–C (Табл. 1) по сравнению с некоординированной бис(имино)аценафтенной системой.

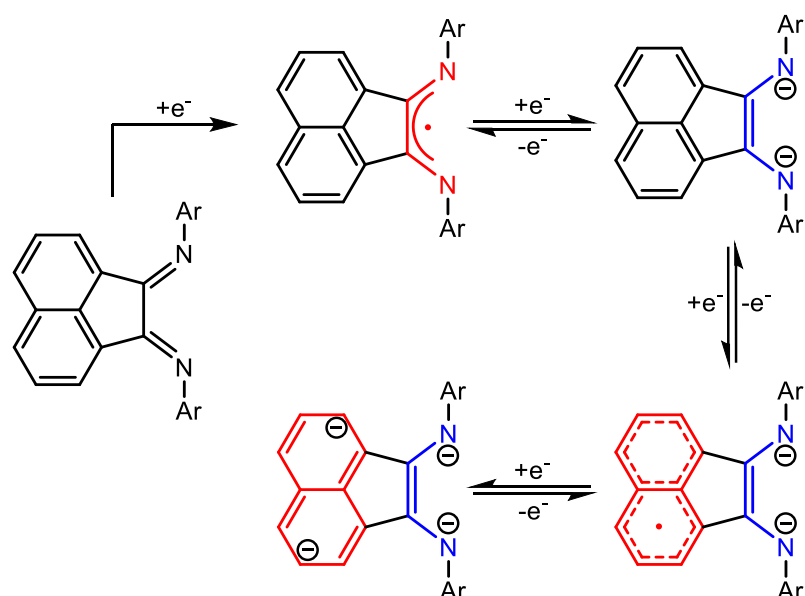


Схема 1. Последовательное четырехступенчатое обратимое восстановление Ar-bian.

Дальнейшее двухэлектронное восстановление Ar-bian сопровождается образованием три- и тетраанионов соответственно, с делокализацией электронной плотности уже по нафталиновой части лиганда (Схема 1), вызывающее нарушение ароматической структуры [32]. В данном случае переход к крайним формам восстановления сопровождается дальнейшим незначительным увеличением длин связей C–N и понижением порядка C–C связи в дииминовом фрагменте (Табл. 1), по сравнению с дианионной формой Ar-bian. Описанные выше структурные изменения относятся к широкому множеству аценафтен-1,2-дииминов, однако до настоящего момента структурно охарактеризованные три- и тетраанионные формы восстановления продемонстрированы только на dpp-bian. В Таблице 1 приведены длины C–N и C–C связей дииминовых фрагментов бис(арилимино)аценафтенов с *mes*- [42-44], dpp- [32, 45] и BIG - (2,6-добензгидрил-4-метилфенил) [46-48] заместителями при атомах азота, обладающими различной пространственной загруженностью.

Таблица 1. Длины связей дииминовых фрагментов Ar-bian в зависимости от формы восстановления.

Лиганд		C–C (ср),	C–N (ср),
[Ar-bian] ⁰	<i>mes</i> -bian	1.528	1.266
	dpp-bian	1.532	1.275
	Ar ^{BIG} -bian	1.533	1.276
[Ar-bian] ⁻¹	<i>mes</i> -bian	1.444	1.345
	dpp-bian	1.446	1.329
	Ar ^{BIG} -bian	1.446	1.324
[Ar-bian] ⁻²	<i>mes</i> -bian	1.373	1.392
	dpp-bian	1.402	1.387
	Ar ^{BIG} -bian	1.383	1.375
[Ar-bian] ⁻³	dpp-bian	1.424	1.418
[Ar-bian] ⁻⁴	dpp-bian	1.444	1.431

На основании выше сказанного, **бис(арилимино)аценафтенy** как лиганды обладают следующими отличительными чертами, а именно *конформационной жесткостью* дииминового хелатирующего фрагмента; *наличием π -систем* (нафталиновой и диазадиеновой), что позволяет им выступать в качестве электронного резервуара и определяет их редокс-свойства. *Наличием НЭП атомов азота*, которые являются центрами координации атома металла, а также проявляют протон-акцепторные свойства и, следовательно, *bian* системы являются достаточно сильными основаниями. Например, вычисленное сродство к протону для Me-*bian* с помощью DFT (B3LYP/6-31G) составляет -1034 кДж/моль, что практически идентично как экспериментальному установленному, так и рассчитанному сродству к протону -1030 кДж/моль для 1,8-бис(диметиламино)нафталина [49]. Кроме того, варьирование *объемных заместителей* оказывает влияние на процессы комплексообразования Ag-*bian* систем как с элементами главных подгрупп, так и d- и f- элементами.

1.1.2. Синтетические подходы к получению бис(арилимино)аценафтенy

Поскольку, начиная с конца 90-х годов прошлого столетия, химия комплексных соединений бис(арилимино)аценафтенy как с переходными, так и непереходными металлами приобретала огромный интерес среди мировых научных коллективов, созрела необходимость в модификации таких лигандных систем. Одной из таких модификаций является возможность варьирования заместителей в арильном фрагменте при атомах азота Ag-*bian*. Таким образом, в данном разделе рассматриваются возможные методы синтеза различных аценафтен-1,2-дииминов.

Традиционным методом синтеза аценафтендииминовых лигандов является реакция конденсации между аценафтенхиноном и соответствующем анилином в кислой среде (Схема 2). Например, *dpp-bian* [50] синтезирован кипячением с обратным холодильником смеси аценафтенхинона и 2,6-ди-*изо*-пропиланилина в уксусной кислоте в течение 1 часа, в то время как, *o*-CF₃C₆H₄-*bian* [9] был получен кипячением аценафтенхинона с *o*-трифторметиланилином в смеси толуола и серной кислоты в течение трех суток с использованием насадки Дина-Старка для отведения образующейся воды. Во многих других случаях необходимо использование темплатных агентов – хлорид цинка (II) или бромид никеля (II), с последующим удалением иона металла для получения соответствующего аценафтендиимина (Схема 2). Рагайни (Ragaini) предположил, что галогениды металлов выступают не только в качестве «шаблона», вокруг которого формируется лиганд, а также, что осаждение образующегося металлокомплекса Ag-*bian* является движущей силой такой конденсации из-за его более низкой растворимости по сравнению с исходными веществами [51].

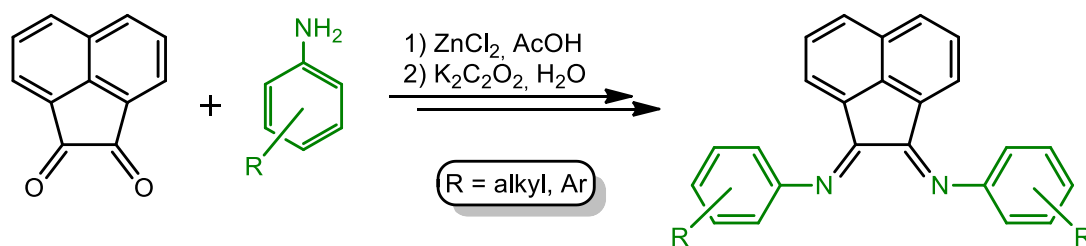


Схема 2. Синтез Ar-bian методом темплатной конденсации.

Помимо симметричных бис(арилимино)аценафтонов, известно о синтезе асимметричных вариантов Ar-bian [52], содержащих два различных арильных фрагмента. Для таких лигандных систем описаны две стратегии синтеза. Первый метод подразумевает трансминирование симметричного комплекса Ar-bianZnCl₂ (Схема 3) с электроноакцепторными группами в арильном фрагменте. Другой представляет собой двухстадийный процесс, первой стадией которого является реакция конденсации аценафтенхинона с 3,5-бис(трифторметил)анилином, что приводит к образованию моно(имино)аценафтена. На втором этапе происходит его темплатная конденсация с анилином, обладающим электронодонорной (ED) группой (Схема 3). Представленные синтетические подходы основаны на различиях в скоростях реакций конденсации, что вызвано электронными эффектами заместителей в соответствующих анилинах [52].

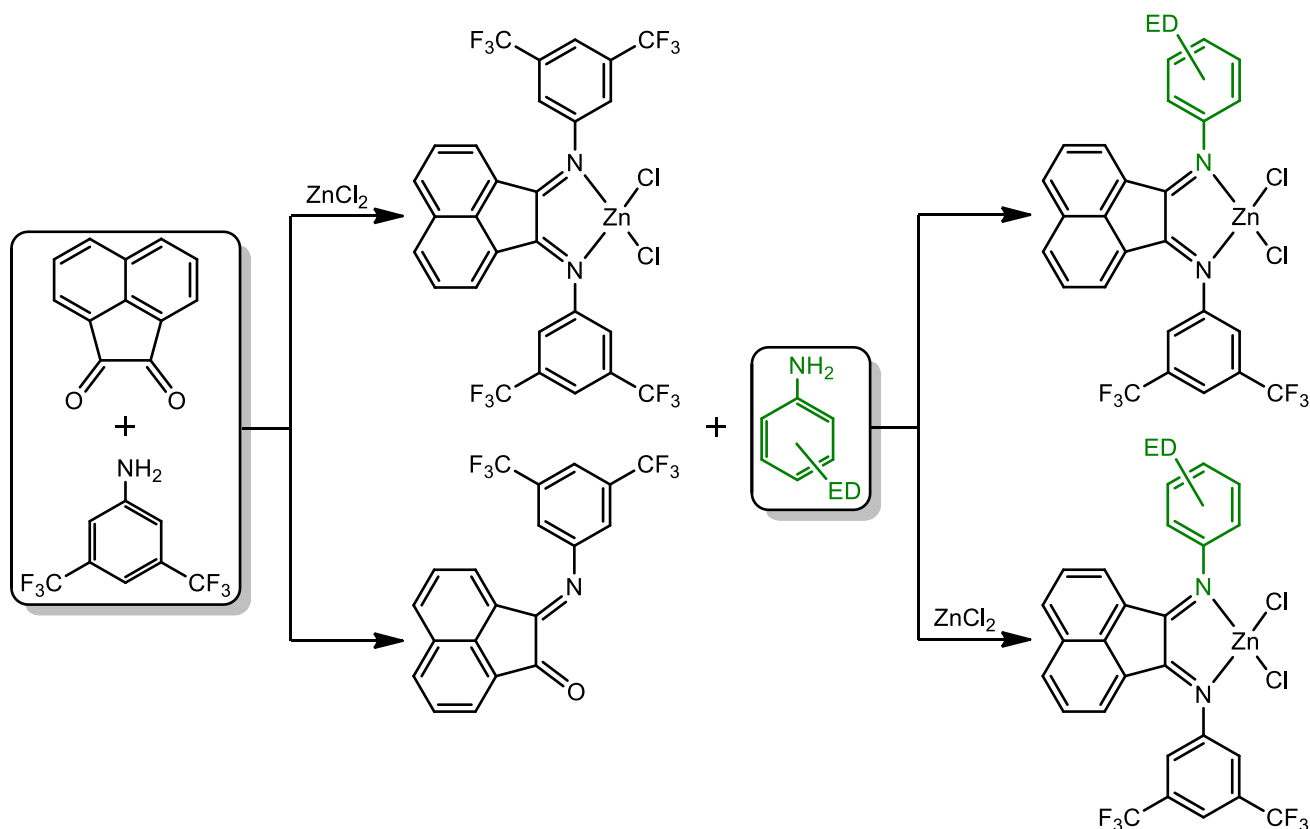


Схема 3. Методы получения асимметричных Ar-bian.

Еще более сложные тридентатные лигандные системы аценафтендииминового ряда с дополнительными боковыми донорными атомами кислорода, серы и фосфора также были

синтезированы в два этапа (Схема 4). Первоначально происходит формирование моноимина конденсацией объемного анилина с аценафтенхиноном, который в дальнейшем вновь вступает в реакцию конденсации с другим амином, связанным с донорными атомами алкильным линкером [53].

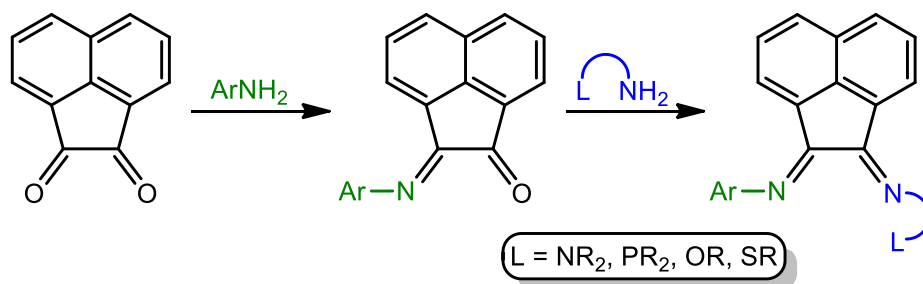


Схема 4. Схема синтеза тридентатных Ar-bian.

В настоящее время все более популярными становятся бессольватные атом-эффективные механохимические методы синтеза с использованием шаровых мельниц. Применительно к бис(арилимино)аценафтенам механохимические методы используются не только для получения дииминов [54, 55], но и позволяют непосредственно синтезировать сам металлокомплекс, например соединения индия (III) [54] с нейтральной формой Ar-bian. Данный синтетический метод заключается в загрузке в чашу-измельчитель из нержавеющей стали, содержащий шарик диаметром 10 мм из аналогичного материала, необходимых реагентов с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты (Схема 5) с их последующим измельчением в мельнице при частоте 30 Гц в течение 5 часов [54].

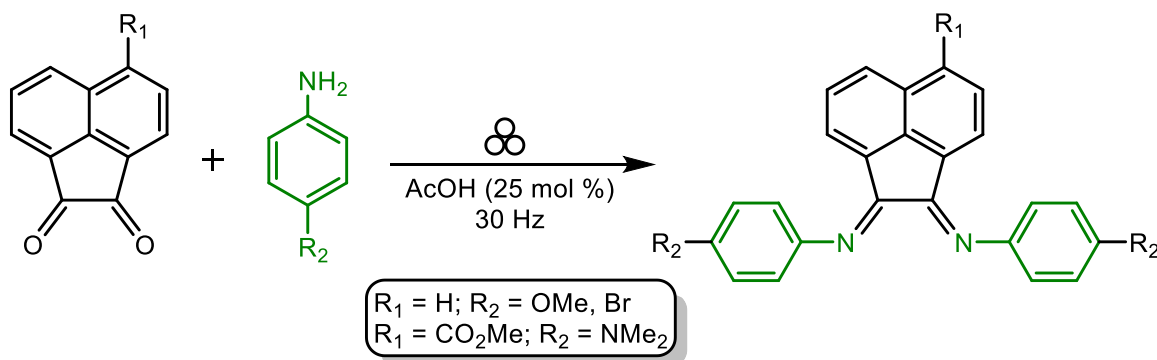


Схема 5. Механохимический вариант синтеза Ar-bian.

Важно отметить, что метод темплатной конденсации является самым распространённым способом синтеза бис(арилимино)аценафтенов [56], впрочем, механохимический синтез посредством шаровой мельницы в будущем может стать мощным инструментом для твердофазного синтеза Ar-bian с простыми этапами очистки.

подчеркнуть ту объемность арильных заместителей в составе Ar^{BIG} -bian, которая придает диимину сильную стерическую загруженность, сопровождающуюся значительным экранированием металлоцентра в составе металлокомплекса. Длины C–N связей соответствуют двойным и составляют 1.283(4) и 1.294(4) Å, а межатомное расстояние одинарной C–C связи равно 1.515(4) Å. Фенильные кольца при атомах азота практически ортогональны плоскости, в которой лежат атомы диазидиенового и нафталинового фрагментов и их двугранные углы составляют 88,8° и 89,5° соответственно.

Кроме того, авторы [46] сообщают, что увеличение объема *орто*-заместителей фенильных колец при атомах азота дииминового фрагмента в порядке $H < Me < Et < iPr < 2,6\text{-}CH(4\text{-}FPh)_2 < 2,6\text{-}CH(4\text{-}PhPh)_2$ практически не влияет на длину связи N–CPh, среднее значение которой составляет 1,42 Å, в то время как в Ar^{BIG} -bian межатомные расстояния N–CPh составляют 1,417(4) и 1,420(4) Å соответственно. В качестве полуколичественной оценки стерической загруженности (объемности) разного рода органических фрагментов используются *пространственный фактор* (v_x) соответствующих заместителей, которые впервые были описаны Тафтом (Taft) и лучшим образом скоррелированы Чартоном (Charton) [65] в 1975 году. Например, бензгидрильные заместители (Ph_2CH-) имеют константу равную 1.25, в то время как *изо*-пропильным (*iPr*) соответствует значение равное 0.76, что в свою очередь говорит о том, что наличие Ph_2CH групп увеличивает пространственную загруженность хелатирующего фрагмента в Ar^{BIG} -bian, по сравнению с *dpp*-bian системой.

Квантово-химические расчеты [46] также не показали существенной разницы в электронном строении Ar^{BIG} -bian и менее объемных бис(арилимино)аценафтеннов ($Ar = 2,6\text{-}Me_2C_6H_3$; $2,6\text{-}Et_2C_6H_3$; $2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3$). Например, энергии граничных орбиталей этих соединений находятся в диапазонах -5,60 эВ – -5,51 эВ и -2,07 эВ – -2,04 эВ для ВЗМО и НСМО соответственно, тогда как эффективные заряды на атомах азота (Q_N) по Малликену составляют около -0,50. |e| (Таблица 2).

Таблица 2. Энергии граничных орбиталей, эффективные заряды на атомах азота, длины связей и валентные углы дииминовых фрагмента, пространственные факторы заместителей некоторых Ar -bian и Ar^{BIG} -bian.

Характеристика	Ar-bian лиганды			Ar^{BIG} -bian
	$Ar = 2,6\text{-}Me_2C_6H_3$	$Ar = 2,6\text{-}Et_2C_6H_3$	$Ar = 2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3$	
Энергии граничных орбиталей, эВ и эффективные заряды на атомах азота (Q_N) по Малликену				
$E_{ВЗМО}$	-2.05	-2.04	-2.07	-2.05
$E_{НСМО}$	-5.60	-5.55	-5.60	-5.51
$\Delta E _{НОМО-LUMO}$	3.55	3.51	3.53	3.46
$Q_N, e $	-0.50	-0.50	-0.51	-0.51

Продолжение Таблицы 2.

Длины связей, Å				
C(1)–C(2)	1.531 (1.528(2))	1.531 (1.524(3))	1.532 (1.530(2))	1.533 1.515(4)
C(1)–N(1)	1.275 (1.271(2))	1.275 (1.274(2))	1.275 (1.280(1))	1.276 1.294(4)
C(2)–N(2)	1.275 (1.278(2))	1.275 (1.274(2))	1.275 (1.280(1))	1.276 1.283(4)
N(1)–CPh	1.413 (1.424(1))	1.414 (1.417(2))	1.417 (1.423(1))	1.413 1.420(4)
N(2)–CPh	1.413 (1.425(1))	1.414 (1.417(2))	1.417 (1.423(1))	1.413 1.417(4)
Углы связей, град°				
N(1)–C(1)–C(2)	121.2 (121.4(1))	121.2 (120.1(1))	120.9 (120.1(1))	120.8 120.4(3)
C(1)–C(2)–N(2)	121.2 (121.2(1))	121.2 (120.1(1))	120.9 (120.1(1))	120.8 120.3(3)
C(1)–N(1)–Cph	122.6 (120.0(1))	122.7 (122.7(1))	122.3 (123.4(1))	123.5 119.5(3)
C(2)–N(2)–Cph	122.6 (118.8(1))	122.7 (122.7(1))	122.3 (123.4(1))	123.5 118.3(3)
Пространственный фактор (v_x), где X = R				
X	0.52	0.56	0.76	1.25

В итоге авторами продемонстрировано, что увеличение объема заместителей при атомах азота в гомологическом ряду алкилзамещенных бис(арилимино)аценафтен не вызывает существенного изменения геометрии и электронной структуры дииминов. Тем не менее, несмотря на сходство энергий НСМО, участвующих в переносе электрона металл–лиганд, в случае *dmp-bian* образуется мооядерный комплекс (*dmp-bian*)₂Ga [66], а в случае *dpp-bian* – соединение со связью галлий–галлий (*dpp-bian*Ga)₂ за счет более сильного экранирования *изо*-пропильными группами галлиевых металлоцентров [16].

1.2. Комплексы элементов главных подгрупп и цинка с бис(арилимино)аценафтенами

Координационная химия элементов главных групп с аценафтендииминами и отдельные химические свойства таких молекулярных систем главным образом описаны производными dpp-bian. Поэтому в предстоящих разделах будут рассмотрены металлоорганические соединения элементов 1, 2, 13, 14 групп и цинка, содержащих бис(арилмино)аценафтены, которые в большинстве своем характеризуются анион-радикальными и дианионными формами Ar-bian лиганда.

1.2.1. Комплексы металлов 1 и 2 группы с Ar-bian

Благодаря сильным электроноакцепторным свойствам Ar-bian лиганды легко восстанавливаются щелочными и щелочноземельными металлами до соответствующих металлокомплексов или солей. В случае последовательного восстановления dpp-bian натрием было зафиксировано образование соединений с анион-радикальной, ди-, три- и тетраанионной формами лиганда (Схема б), которые, что примечательно, имели высокую термостабильность и были охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей [32].

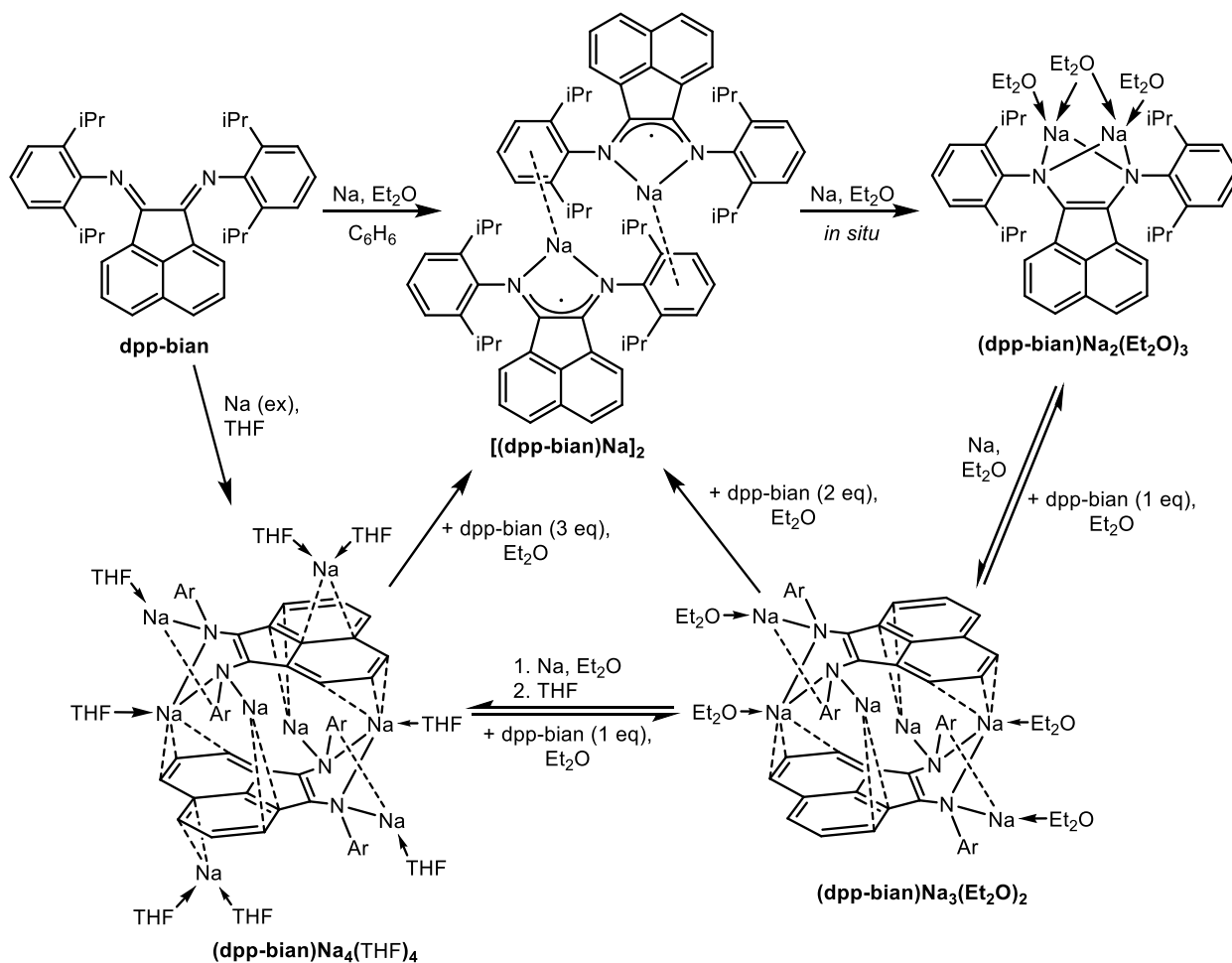
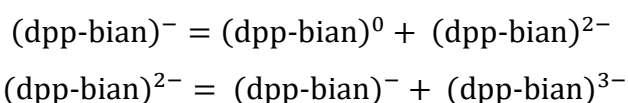


Схема 6. Восстановление dpp-bian до [(dpp-bian)Na]₂, (dpp-bian)Na₂(Et₂O)₃, [(dpp-bian)Na₃(Et₂O)₂]₂ и [(dpp-bian)Na₄(THF)₄]₂.

Установлено, что первые два электрона восстанавливают дииминовую часть dpp-bian, а последующие два – нафталиновый фрагмент лигандной системы. Продемонстрированный процесс является обратимым, поскольку добавление к комплексу $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_4(\text{THF})_4]$ одного, двух или трех эквивалентов dpp-bian, сопровождается окислением тетраанионной формы с переходом к соответствующим редокс-состояниям лиганда. Кроме того, аналогичным образом dpp-bian восстанавливается с участием лития, что в свою очередь зафиксировано методом оптической спектроскопии УФ- и видимого диапазонов [67], благодаря которому было установлено, что на первой и второй стадии четырех электронного восстановления присутствуют три восстановленные формы за счет реакций диспропорционирования $(\text{dpp-bian})^-$ и $(\text{dpp-bian})^{2-}$.



Другими примерами литийсодержащих производных, являются соединения, образующиеся в реакциях алкилирования dpp-bian *n*-бутиллитием (Схема 7) [68]. Здесь в зависимости от используемого растворителя и соответствующих стехиометрических соотношений лиганда и алкилирующего агента образуются два различных продукта.

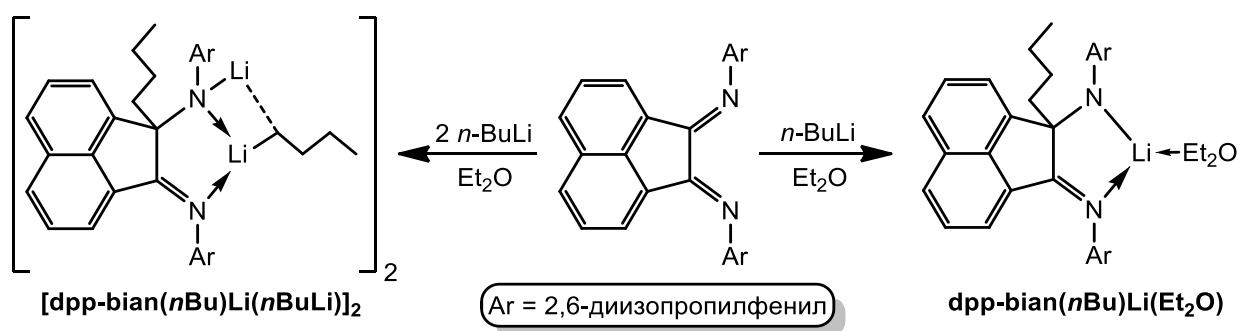


Схема 7. Алкилирование dpp-bian *n*-бутиллитием.

Реакция dpp-bian с *n*-бутиллитием в эквимолярном соотношении при использовании сольватирующего растворителя сопровождается присоединением алкильной цепи к одному из атомов углерода дииминового фрагмента лиганда с образованием $[\text{dpp-bian}(n\text{Bu})\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]$. В тоже время реакция с избытком литийорганического субстрата приводит к образованию centrosymmetric димера $[\{\text{dpp-bian}(n\text{Bu})\text{Li}(n\text{BuLi})\}_2]$, в котором не реализуется последующее алкилирование лиганда.

Кроме того, известен способ получения литий-натриевого производного dpp-bian (Схема 8). На первом этапе происходит восстановление лиганда натрием в углеводородном растворителе с образованием мононатриевой соли dpp-bian. На втором этапе к полученному продукту (*in situ*) добавляли стехиометрическое количество бис(триметилсилил)амида лития, что приводит к образованию смешанного литий-натриевого продукта реакции с анион-радикальной формой dpp-bian лиганда [69].

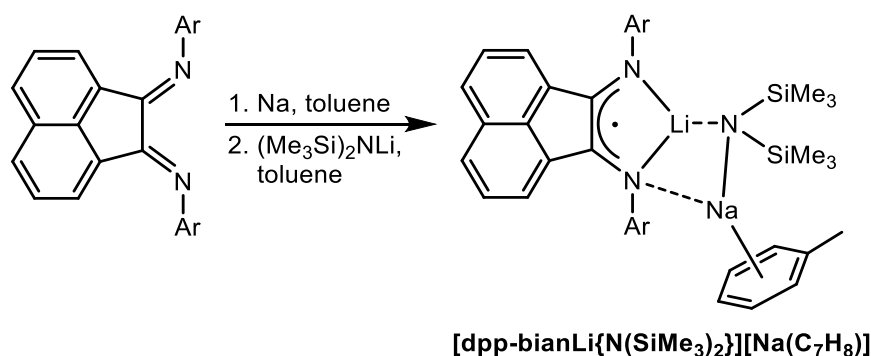


Схема 8. Синтез литий-натриевого производного dpp-bian.

Важно отметить, что примеры охарактеризованных производных щелочных металлов, содержащих Ar-bian немногочисленны, и из литературных источников известны соединения лития на основе tms-bian (tms – триметилсилил), который аналогично dpp-bian способен к четырех-электронному восстановлению [70], а также монокалиевая соль dpp-bian [71] о синтезе которой сообщил Коули (Cowley). Данное обстоятельство объясняется тем, что подобного рода производные применяются (*in situ*) как восстановители в реакциях метатезиса с галогенидами металлов для получения широкого множества металлокомплексов на основе Ar-bian систем.

Соединения щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), содержащие различные Ar-bian, синтезированы восстановлением лигандов соответствующими металлами в среде сольватирующих растворителей. Например, комплексы магния и кальция [72, 73] известны с тремя бис(арилимино)аценафтенами (**dpp-bian**, **dtb-bian**, **bph-bian**), которые содержат различные заместителями в арильном фрагменте при атомах азота лиганда (Схема 9). Примечательно, что изменение лигандного окружения металлоцентра в зависимости от степени пространственной загруженности заместителей сопровождается понижением координационного числа атома металла. В свою очередь, соединения стронция и бария [74] на основе аценафтен-1,2-дииминов получены только с использованием dpp-bian в качестве лиганда.

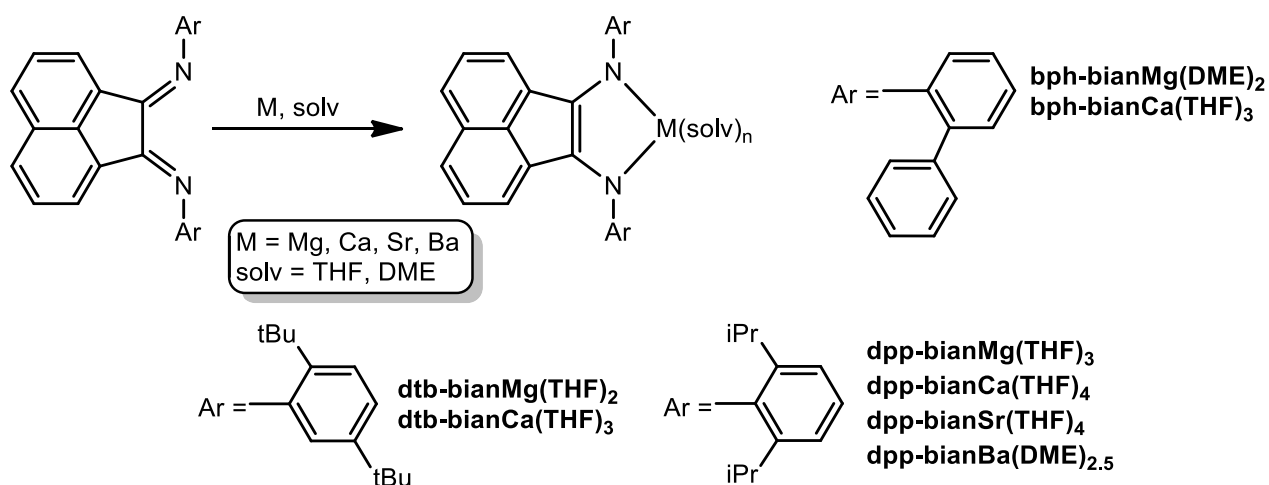


Схема 9. Синтез бисамидов щелочноземельных металлов на основе Ar-bian.

Понизить координационные числа в комплексах $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ и $[\text{dpp-bianCa}(\text{THF})_4]$ возможно с помощью замены растворителя с тетрагидрофурана на бензол с последующим кипячением полученных растворов. Такая процедура позволила выделить из реакционной смеси четырех и пятикоординационные соединения $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_2]$ и $[\text{dpp-bianCa}(\text{THF})_3]$ соответственно [72]. С другой стороны, благодаря редокс-активным свойствам Ar-bian удалось синтезировать бислигандные производные магния $[(\text{dpp-bian})_2\text{Mg}]$ и кальция $[(\text{dpp-bian})_2\text{Ca}]$ (Рис. 4) с анион-радикальными формами лигандов. Данные производные не содержат координированных молекул растворителя и получены добавлением эквимольных количеств соответствующего лиганда к ранее представленным комплексам $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ и $[\text{dpp-bianCa}(\text{THF})_4]$, а также к $[\text{dtb-bianMg}(\text{THF})_2]$ и $[\text{dtb-bianCa}(\text{THF})_3]$ [75]. Здесь процесс реализуется за счет вытеснения координированных молекул тетрагидрофурана нейтральным Ar-bian с последующим переносом на него электрона с дианиона dpp-bian либо dtb-bian.

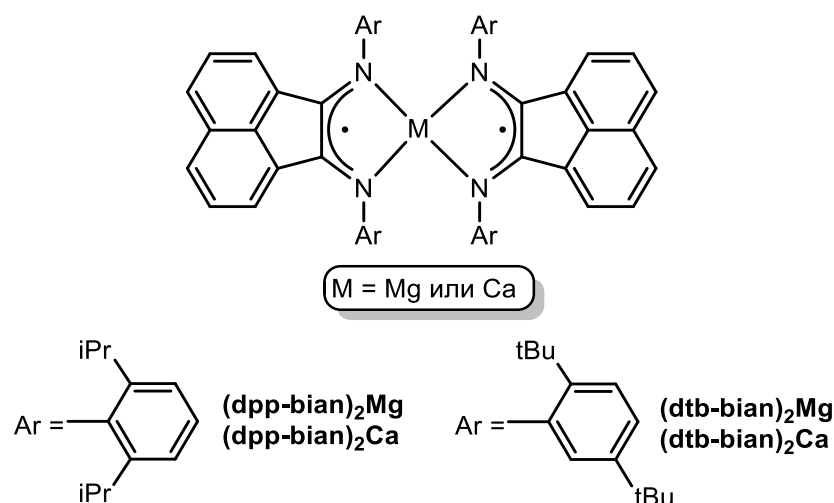


Рисунок 4. Бислигандные системы Mg и Ca на основе dpp-bian и dtb-bian.

Важно отметить, что на возможность протекания описанных выше реакций образования бислигандных комплексов оказывает влияние баланса электростатических, стерических и орбитальных взаимодействий в исходных комплексах и в целевых продуктах с двумя анион-радикальными Ar-bian лигандами. В случае производных магния и кальция с dpp-bian реакцию необходимо проводить в толуоле, поскольку в координирующих полярных растворителях, таких как ТГФ не происходит вытеснения молекул растворителя нейтральным дииминном с переносом на него электрона. Однако, в случае комплексов магния и кальция с dtb-bian взаимодействие $[\text{dtb-bianMg}(\text{THF})_2]$ и $[\text{dtb-bianCa}(\text{THF})_3]$ с одним эквивалентом лиганда не требует замены растворителя, что по всей видимости объясняется меньшим количеством сольватирующих молекул в координационных сферах металлов исходных комплексов.

Поскольку щелочноземельные металлы характеризуются большими ионными радиусами (Mg = 0.072, Ca = 0.1 нм) и высокими координационными числами логично будет предположить,

что снижение пространственной загруженности лигандной системы будет способствовать снижению эффективности экранирования металлоцентра и склонности металлокомплексов к агрегации. Действительно, снижение пространственной загруженности dph-bian позволяет выделить соединение магния **[bph-bianMg(DME)]₂** в кристаллическом состоянии только при использовании 1,2-диметоксиэтана в качестве растворителя и бидентатного лиганда [75], повышающего координационное число атома магния до шести. Попытка удаления сольватирующих растворителей из полученного (*in situ*) комплекса [dph-bianMg] путем многократной замены тетрагидрофурана на толуол вызывает агрегацию бисамида магния, с образованием димерного производного **[dph-bianMg(THF)]₂** [76] (Рис. 5а).

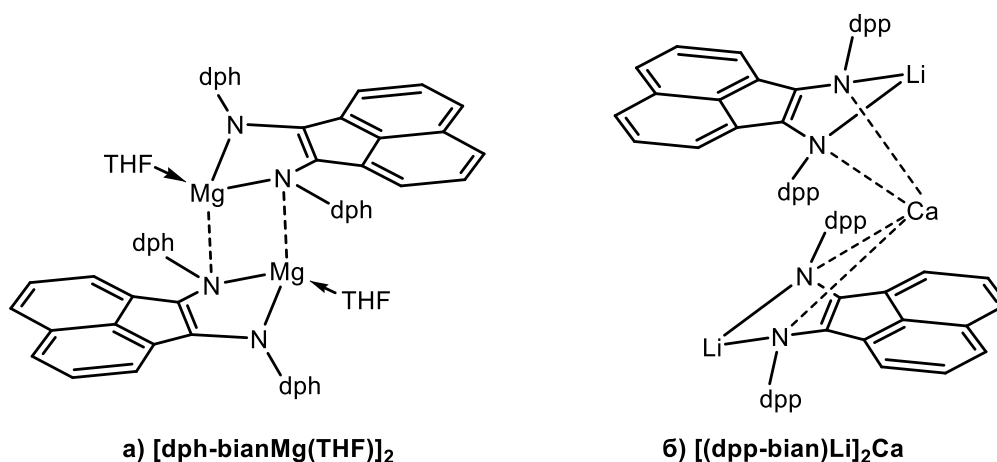


Рисунок 5. а) Димерное производное магния на основе dph-bian. б) Смешанный литий-кальциевый комплекс с дианионами dpp-bian.

Поскольку представленные выше результаты демонстрируют невозможность полного удаления молекулы тетрагидрофурана из соответствующих бисамидов магния и кальция, с целью получения низко-координационных, бессолеватных производных щелочноземельных металлов была осуществлена реакция метатезиса дилитиевой соли **[dpp-bianLi]₂** с стехиометрическим количеством йодида кальция [76] в толуоле. Однако, в результате реакции не образуется бессолеватный кальциевый бисамид, а формируется биметаллическое производное **[(dpp-bian)Li]₂Ca**, содержащее в своем составе ионы лития (Рис. 5б).

Дальнейшее снижение пространственной загруженности Ar-bian систем, сопровождается еще большим снижением эффективности экранирования металлоцентров в молекулярных Ar-bian системах магния и кальция, содержащих 3,5-бис(трифторметил)фенильные и триметилсилильные заместители (Схема 10).

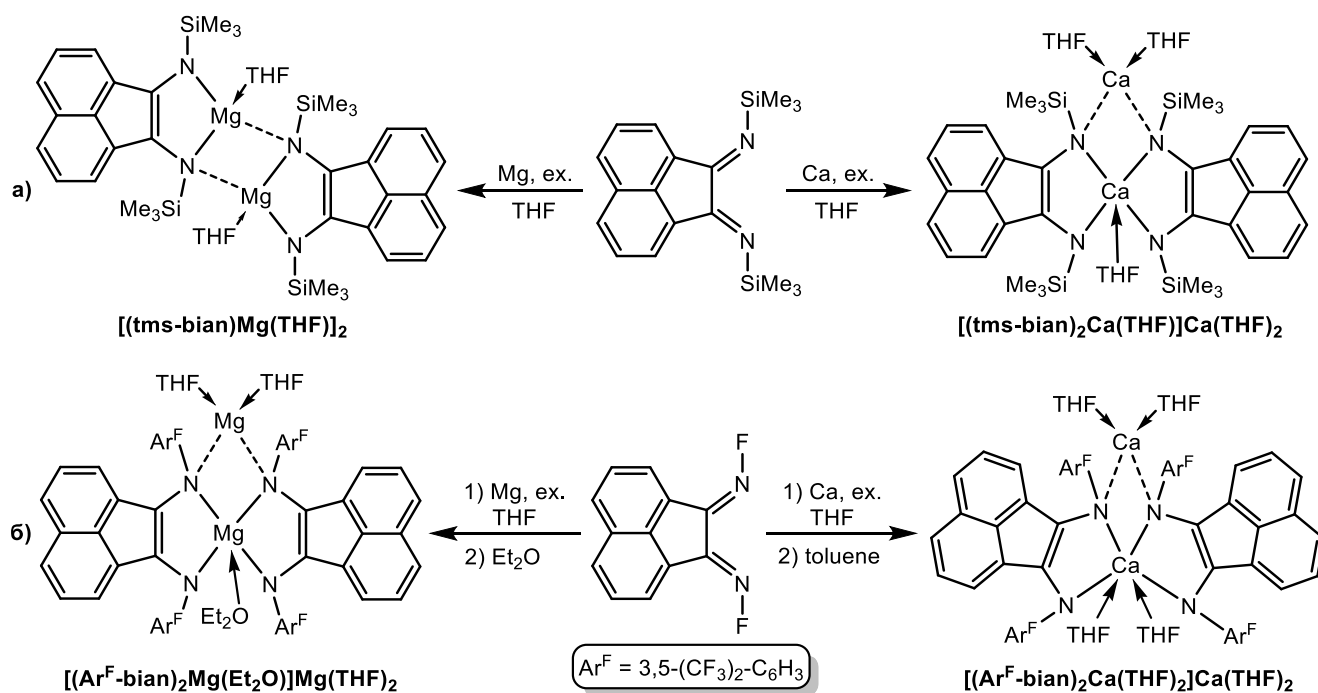


Схема 10. а) Синтез производных Mg и Ca на основе tms-bian. б) Синтез производных Mg и Ca на основе Ar^F-bian.

В случае восстановления tms-bian магнием уже в сольватирующей среде образуется димерное производное $[(\text{tms-bian})\text{Mg}(\text{THF})]_2$ (Схема 10а) [77] схожее с представленным ранее комплексом $[(\text{dph-bian})\text{Mg}(\text{THF})]_2$. Здесь образование димерного бисамида также объясняется недостаточной пространственной загруженностью данной лигандной системы. В случае реакции избытка кальция с tms-bian (Схема 10а) происходит восстановление лиганда до дианионной формы tms-bian и насыщением координационной сферы центрального атома кальция образованием бислигандной системы $[(\text{tms-bian})_2\text{Ca}(\text{THF})]\text{Ca}(\text{THF})_2$ [77]. Похожие бислигандные производные магния и кальция также образуются при использовании в качестве редокс-активного лиганда Ar^F-bian (Схема 10б), где при атомах азота дииминового фрагмента содержатся (3,5-(CF₃)₂C₆H₃) заместители [77].

Сочетание возможности dpp-bian выступать в качестве электронного резервуара и большой ионный радиус кальция позволили получить полианионное смешанное натрий-кальциевое производное $[(\text{dpp-bian})^4\text{Ca}^{2+}\text{Na}_2^+(\text{THF})_4]_2$ (Рис. 6) восстановлением бисамида кальция $[(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{THF})_4]$ натрием [78]. Такая «сэндвич-подобная» структура образованна катионами натрия и кальция, и схожа с представленной ранее для тетранатриевого производного $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_4(\text{THF})_4]_2$. Авторы предполагают, что такого рода соединения могут быть использованы в качестве многэлектронных восстановителей в органическом синтезе.

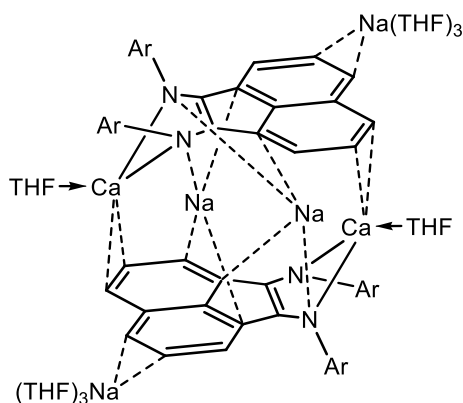


Рисунок 6. Смешанное натрий-кальциевое производное с тетраанионами dpp-bian.

К другому классу соединений щелочноземельных металлов на основе Ar-bian относятся их галогенсодержащие и алкильные производные. В частности, йодсодержащие металлокомплексы $[(\text{dpp-bian})\text{MgI}(\text{DME})]$ [79] и $[(\text{dpp-bian})\text{CaI}(\text{THF})_2]_2$ [80] были синтезированы окислением йодом соответствующих бисамидов магния и кальция (Схема 11). Кроме того, была продемонстрирована возможность получения хлор- и бромсодержащих производных магния по аналогичной методике с использованием в качестве окислителей CuCl , HgCl_2 , Ph_3SnCl и 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана соответственно [79].

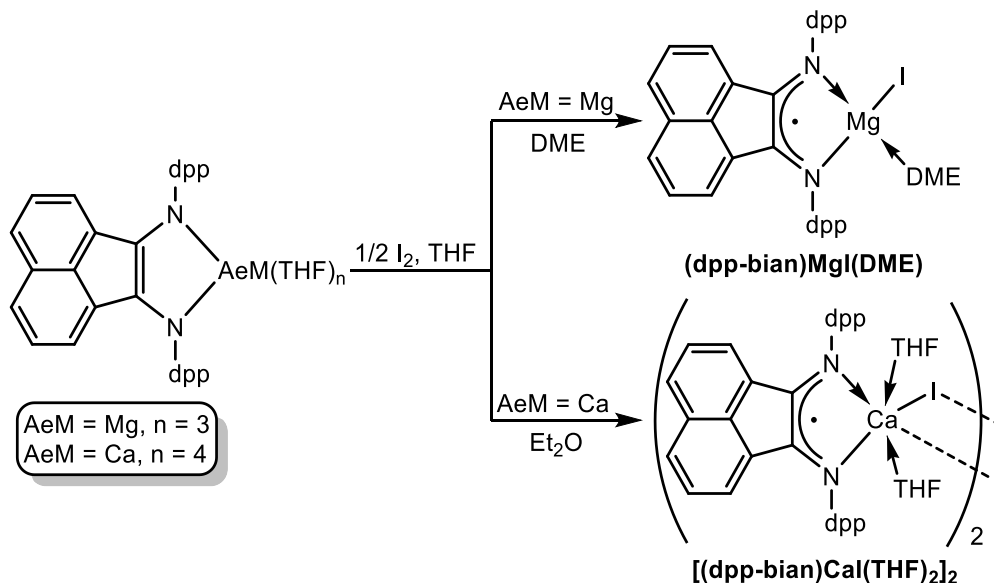


Схема 11. Окисление йодом производных Mg и Ca, содержащих dpp-bian.

Поскольку соединения Гриньяра являются ценными реагентами в органической и металлорганической химии, а замещение атома галогена в арил- и алкилмагнийгалогенидах на различные функциональные группы способно изменять его реакционную способность были получены и охарактеризованы алкильные производные магния, содержащие dpp-bian. Термостабильные металлокомплексы $[(\text{dpp-bianMg}(\text{Me}))_2]$, $[(\text{dpp-bian})\text{MgEt}(\text{Et}_2\text{O})]$ и $[(\text{dpp-bian})\text{MgCH}_2\text{SiMe}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ [81] синтезированы (Схема 12) обменными реакциями моновалентной соли dpp-bian с соответствующими алкилмагнийгалогенидами.

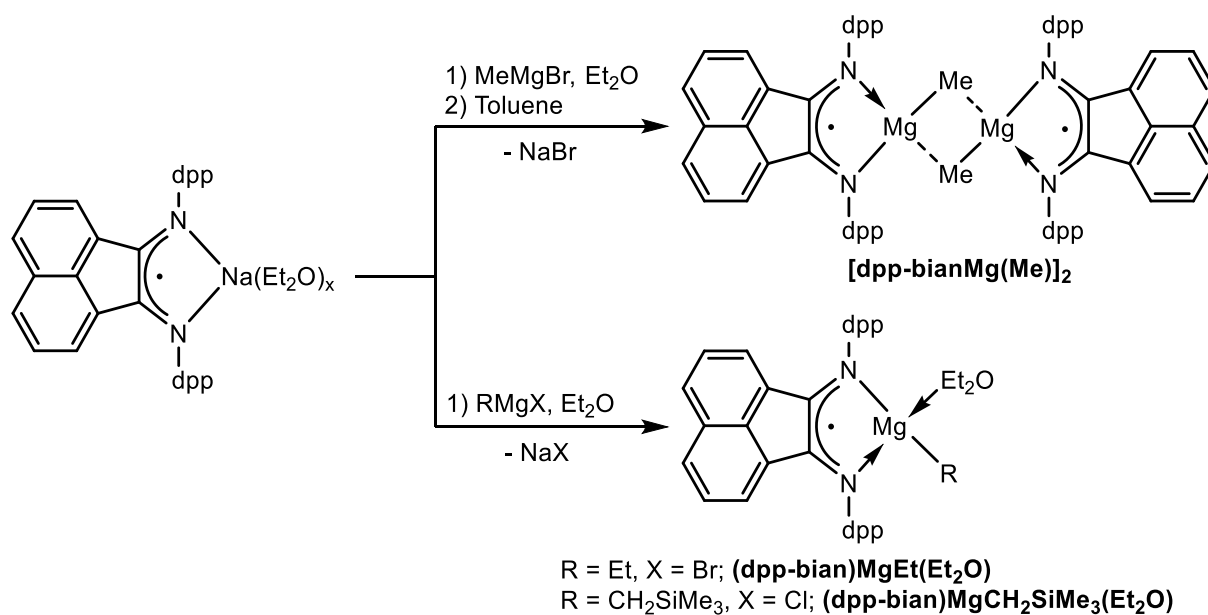


Схема 12. Синтез алкилмагниевого производных dpp-bian.

Следует отметить, что синтезировать и охарактеризовать подобные молекулярные системы с более объемными алкильными фрагментами (*изо*-пропил, *трет*-бутил, 2-метилаллил) удалось только в случае *изо*-пропилмагниевого производного **[(dpp-bian)Mg-*i*-Pr(Et₂O)]** [81, 82], но реакция протекает не селективно (Схема 13) и сопровождается образованием двух продуктов.

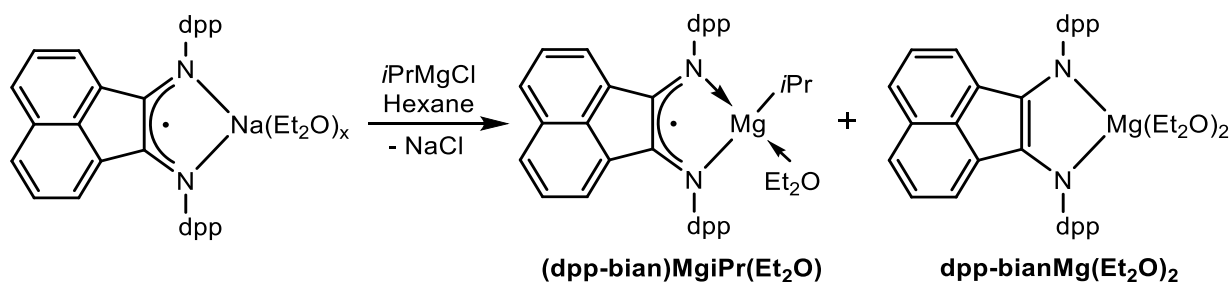


Схема 13. Синтез *изо*-пропилмагниевого комплекса **[(dpp-bian)Mg-*i*-Pr(Et₂O)]**.

Образование двух продуктов в данной реакции объясняется конкуренцией с внутримолекулярным одноэлектронным переносом (SET) в комплексе **[(dpp-bian)Mg-*i*-Pr(Et₂O)]**. Перенос электрона происходит с алкильного карбаниона на лиганд, что приводит к его восстановлению до дианиона и формированию **[dpp-bianMg(Et₂O)₂]** , с согласованным элиминированием *изо*-пропильного фрагмента в форме радикальной частицы [82, 83]. Описанный процесс также объясняет почему не были охарактеризованы производные магния с *трет*-бутилом и 2-метилаллилом в качестве алкильных лигандов. В случае взаимодействия **[dpp-bianMg(THF)₃]** с алкилгалогенидами в результате одноэлектронного переноса осуществляется трансфер алкильной группы к иминовому атому углерода dpp-bian системы [84, 85] согласно Схеме 14.

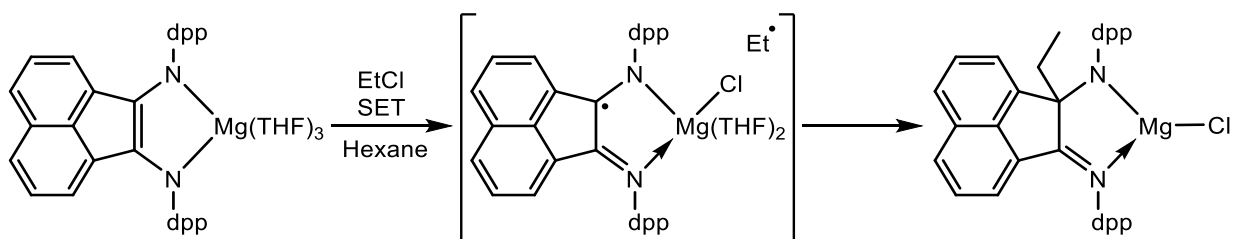


Схема 14. Алкилирование иминового атома углерода в комплексе **dpp-bianMg(THF)₃**.

Таким образом, благодаря редокс-свойствам dpp-bian в металлокомплексе возможна реализация таких SET-процессов, в которых в одном случае он может выступать в качестве окислителя, что приводит к высвобождению радикальной частицы, а в другом как восстановитель алкилгалогенидов. Такое поведение лигандной системы в составе металлокомплексов определяет их редкую, а в некоторых случаях и уникальную реакционную способность.

1.2.2. Цинксодержащие производные Ar-bian

В рамках данного раздела следует также рассмотреть примеры цинксодержащих соединений с dpp-bian, поскольку цинк имеет $3d^{10}4s^2$ электронную конфигурацию и по своим свойствам похож на магний. Одним из наиболее важных открытий в химии цинка стало получение в 2004 году соединения, содержащего связь Zn–Zn [**Cp*Zn–ZnCp***] [86], что в свою очередь, предопределило получение похожих производных с азот содержащими лигандами, в том числе с α -дииминами. Гомобиметаллический комплекс [(**dpp-bianZn**)₂] со связью металл–металл, стабилизированной анион-радикалами dpp-bian, был получен восстановлением йодсодержащего комплекса цинка [(**dpp-bianZnI**)₂] калием, либо обменной реакцией [**dpp-bianNa**] с хлоридом цинка (Схема 15).

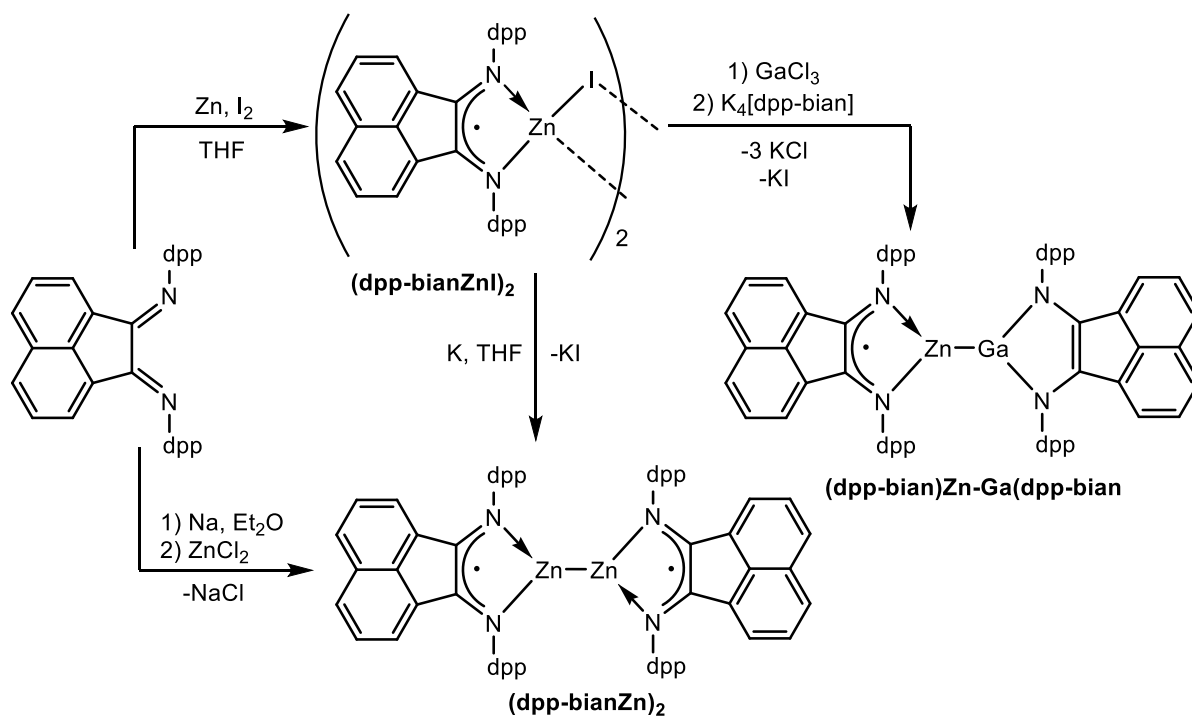


Схема 15. Синтез биметаллических производных Zn(I).

Бирадикальная природа соединения $[(\text{dpp-bianZn})_2]$ обусловлена наличием двух dpp-bian лигандов в анион-радикальных формах и подтверждена результатами спектроскопии ЭПР. Кроме того, DFT расчетами (B3LYP/6-31G) был продемонстрирован преимущественный вклад s-орбиталей металла в образование Zn–Zn связи. Здесь также следует отметить влияние объемных 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ заместителей при атомах азота dpp-bian на стабилизацию связи металл–металл. В случае Ar^F-bian лиганда с менее объемными 3,5-(CF₃)₂C₆H₃ заместителями, наблюдается образование бислигандной системы $[(\text{Ar}^{\text{F}}\text{-bian})_2\text{Zn}]$ [77] (Рис. 7), аналогичной по строению ранее представленным производным магния $[(\text{dpp-bian})_2\text{Mg}]$ и кальция $[(\text{dpp-bian})_2\text{Ca}]$.

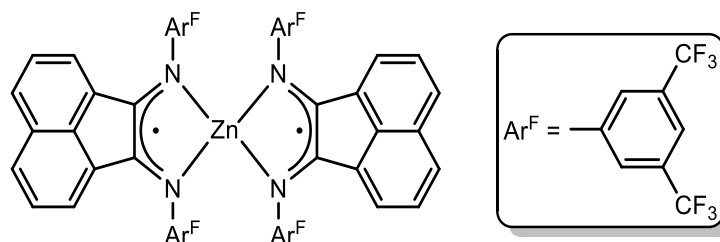


Рисунок 7. Бислигандное производное цинка $[(\text{Ar}^{\text{F}}\text{-bian})_2\text{Zn}]$.

Другим примером соединения со стабилизированной связью металл–металл является гетеробиметаллический комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{Zn-Ga}(\text{dpp-bian})]$ [16], содержащий два низковалентных металлоцентра Zn (I) и Ga (II) (Схема 15). В данном соединении лиганды связанные с металлами находятся как в анион-радикальной для цинка, так и дианионной формами в случае галлия. Кроме того, согласно NBO (Natural Bond Orbital) анализу вклад орбиталей атома цинка в образование связи Zn–Ga составляет 28,7% (96,7% s, 1,0% p и 2,3% d), в то время как, орбитали Ga вносят 71,3% вклада в образование Zn–Ga связи и характеризуются 70,8% s, 28,4% p и 0,8% d орбитальными взаимодействиями [16].

В случае взаимодействия йодсодержащего комплекса цинка $[(\text{dpp-bianZnI})_2]$ с гидридом калия была продемонстрирована возможность получения гидридного производного цинка $[(\text{dpp-bianZnH})_2]$ [87] димерная структура которого, обусловлена наличием электронодефицитных двухэлектронных трехцентровых ($2e3c$) мостиковых связей Zn–H (Схема 16). Вычисления с помощью теории функционала плотности (B3LYP/6-31G) ожидаемо показали более ионный характер связывания металл–лиганд в мономерной единице dpp-bianZnH соединения $[(\text{dpp-bianZnH})_2]$, по сравнению с dpp-bianZn в комплексе $[(\text{dpp-bianZn})_2]$.

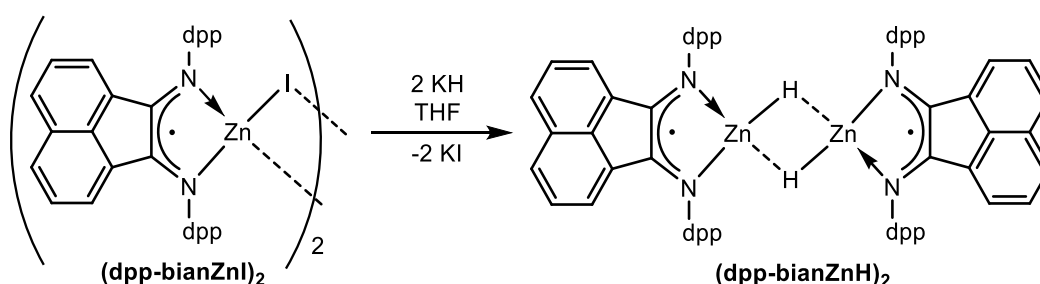


Схема 16. Синтез гидридного производного цинка.

1.2.3. Комплексы элементов 13 группы с Ar-bian

Комплексы элементов 13 группы, содержащие бис(арилимино)аценафтены представляют собой обширный класс соединений и включают в себя классические галогенидные, алкильные и гидридные производные. Первые комплексные соединения элементов 13 группы типа $[(dpp-bian)EX_2]^+[EX_4]^-$, где (E = B, X = Cl, Br; E = Al, X = Cl; E = Ga, X = Cl) [88] (Рис. 8а) были получены Клиберном (Clyburne) в 2002 году реакцией свободного диимина с соответствующими тригалогенидами элементов в мольном соотношении 1:2 в дихлорметане. В 2004 году Джонсом (Jones) впервые был синтезирован комплекс $[(dpp-bian)GaI_2]$ [89] (Рис. 8б) исходя из низковалентного соединения «GaI», полученного из галлия и йода действием ультразвука. Впоследствии были описаны галогенсодержащие производные бора, алюминия и галлия на основе dpp-bian в анион-радикальной [90-93] (Рис.8б) и дианионной формах [90, 91, 94, 95] (Рис. 8с).

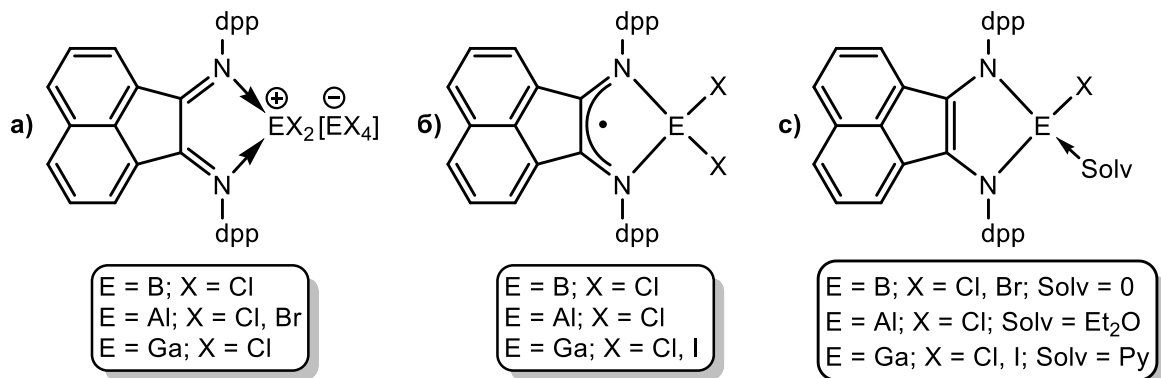


Рисунок 8. Галоген содержащие производные бора, алюминия, галлия с а) нейтральной, б) анион-радикальной, с) дианионной формами dpp-bian.

Таким образом были расширены синтетические методы получения галогенсодержащих комплексов элементов 13 группы и продемонстрировано, что такие молекулярные системы алюминия на основе dpp-bian, также как и комплексы магния и кальция, могут быть получены прямым восстановлением лиганда металлическим алюминием в присутствии его соответствующего галогенида [90]. Кроме того, представленные производные могут служить прекурсорами для синтеза комплексов элементов 13 группы в низких степенях окисления.

Алкильные комплексы элементов 13 группы, содержащие Ar-bian, в большинстве своем представлены производными алюминия. Так в 2005 году Шумман (Schumman) [96] впервые продемонстрировал серию диалкильных комплексов алюминия с dpp-bian лигандом. Эти соединения имеют общую формулу $[(dpp-bian)AlR_2]$ (Рис. 9а) и получены реакцией метатезиса моновалентной соли $[(dpp-bian)Na(Et_2O)_2]$ с диалкилалюминий галогенидами (R_2AlX) (R = Me, X = Cl; R = Et, X = Br; R = *i*-Bu, X = Cl). Данные металлокомплексы существуют в виде мономеров как в твердом состоянии, так и в растворе, и являются парамагнитными благодаря наличию анион-радикала dpp-bian.

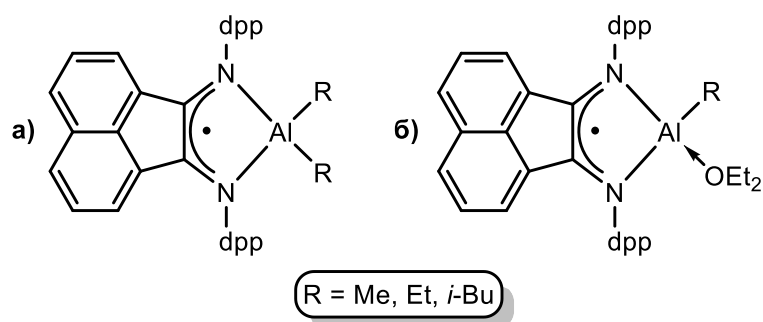


Рисунок 9. Моно- и диалкильные производные алюминия с а) анион-радикальной, б) дианионной формами dpp-bian.

В дальнейшем по реакции метатезиса уже динатриевой соли $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_2(\text{Et}_2\text{O})_3]$ с диалкиламиный хлоридами (R_2AlCl) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}$) были получены и охарактеризованы моноалкильные производные алюминия, содержащие dpp-bian в дианионной форме [97], которые соответствуют общей формуле $[(\text{dpp-bian})\text{AlR}(\text{Et}_2\text{O})]$ (Рис. 9б). Кроме того, такие металлокомплексы можно синтезировать, используя алкилалюминий дигалогениды (RAlX_2), а также с помощью реакции алкилирования $(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$ реагентом Гриньяра ($i\text{-BuMgCl}$) [97].

В случае взаимодействия dpp-bian с три(*изо*-бутил)алюминием, триэтилгаллием и триметилиндием (Схема 17) были синтезированы термостабильные диалкильные комплексы алюминия, галлия и индия [98], содержащие асимметрический центр. Здесь, как и в представленных ранее случаях, продемонстрированных на комплексах лития и магния, первоначально происходит координация атомов азота dpp-bian лиганда к металлу 13 группы, с последующим трансфером алкильного фрагмента к иминовому атому углерода.

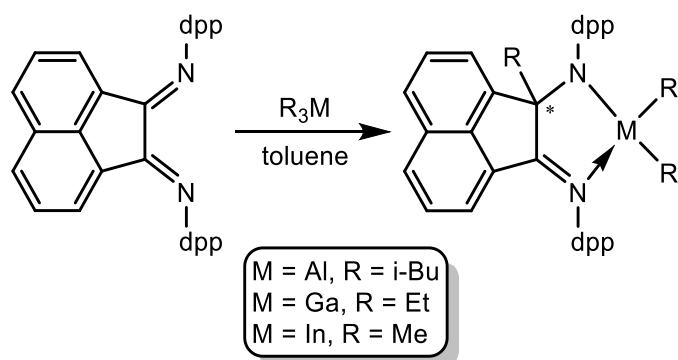


Схема 17. Синтез хиральных амидо-иминов Al (III), Ga (III), In (III).

Наряду с этим, в 2020 году продемонстрирована возможность получения диалкильных производных алюминия взаимодействием Ar-bian с ди-*изо*-бутилалюминий ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$) или ди-*нео*-пентилалюминий (Np_2AlH) гидридами. Примечательно, что для синтеза последнего был реализован механохимический метод [99]. Здесь, в отличие от использования трисалкильных производных элементов 13 группы, происходит гидроалюминирование одного иминового фрагмента Ar-bian с

образованием промежуточных продуктов, среди которых удалось охарактеризовать лишь ди-*изо*-бутильное производное алюминия $[(\text{dpp-bian})(\text{H})\text{Al}i\text{-Bu}_2]$ (Схема 18).

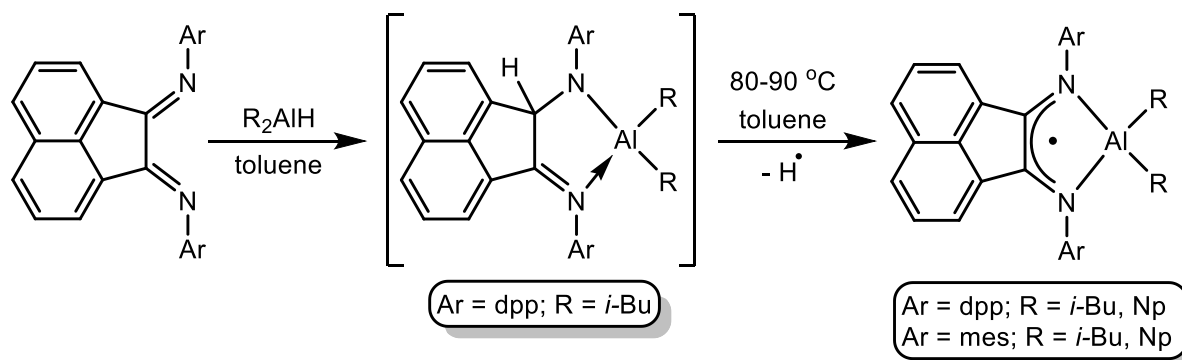


Схема 18. Синтез диалкильных комплексов Al (III) на основе Ar-bian.

Такие аддукты типа $[(\text{Ar-bian})(\text{H})\text{AlR}_2]$ является термически нестабильными и при их нагревании до 80-90°C элиминируют водородный радикал (Схема 18), что сопровождается переходом лигандов в анион-радикальную форму с образованием металлокомплексов типа $[(\text{Ar-bian})\text{AlR}_2]$ [99].

Наиболее интересными с практической точки зрения являются гидридные производные элементов 13 группы, которые зарекомендовали себя как селективные восстановители кратных связей органических соединений, а также как источники гидрид ионов для решения других фундаментальных и прикладных задач. Привлекательным и удобным методом синтеза дигидридных производных алюминия, протекающего в одну стадию, является взаимодействие бис(арилимино)аценафтена с алюмогидридом лития (LiAlH_4). Однако, в случае такого восстановления dpp-bian лиганда, независимо от растворителя, реакция протекает неселективно и сопровождается образованием двух алюмогидридных комплексов [100] $[\text{dpp-bianAl}(\text{H})_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ (Рис. 10а) и $[(\text{dpp-bian}(\text{H})_2)\text{Al}(\text{H})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (Рис. 10б).

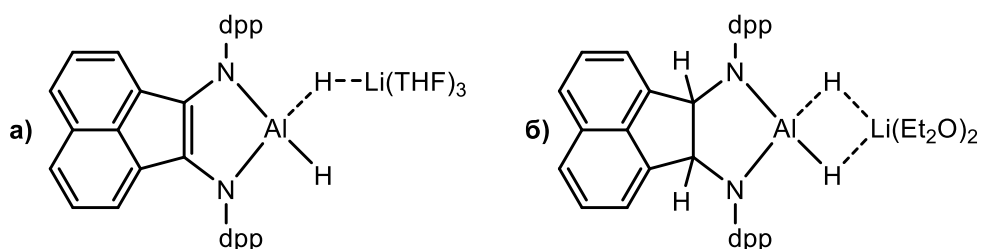


Рисунок 10. а) Дигидридное производное алюминия на основе dpp-bian. б) Продукт гидрирования дииминового фрагмента дигидридного комплекса алюминия.

При образовании комплекса $[\text{dpp-bianAl}(\text{H})_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ диимин замещает два атома водорода в LiAlH_4 и восстанавливается до дианионного состояния, а в случае $[(\text{dpp-bian}(\text{H})_2)\text{Al}(\text{H})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ параллельно происходит гидрирование C–C связи дииминового фрагмента dpp-bian лиганда. Кроме того, известны парамагнитные дигидридные производные

алюминия с общей формулой $[(\text{Ar-bian})\text{AlH}_2]$ [47], в которых Ar-bian лиганды находятся в анион-радикальном состоянии.

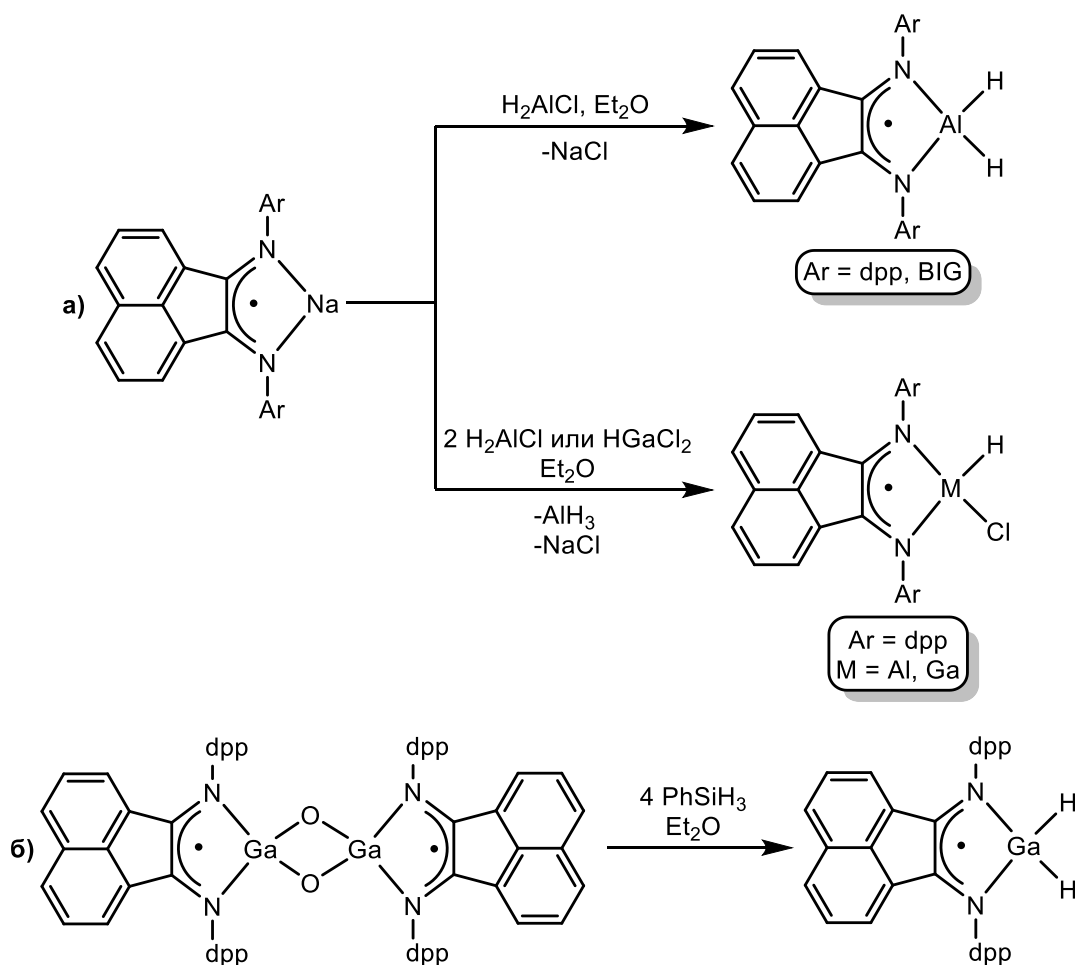


Схема 19. а) Синтез гидридных и галоген-гидридных производных алюминия с Ar-bian.

б) Синтез дигидридного производного галлия с dpp-bian.

Такие соединения, как и в случае моноалкильных комплексов алюминия, получены реакцией метатезиса моносодиевых солей $[(\text{dpp-bian})\text{Na}]$ и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Na}]$ с хлораланом (H_2AlCl) (Схема 19а). Помимо этого, из литературных данных известно о смешанных хлор-гидридных производных алюминия и галлия типа $[(\text{dpp-bian})\text{M}(\text{H})\text{Cl}]$ [100, 101], стабилизированных анион-радикалом dpp-bian. Подобного рода соединения получены по аналогичной методике с использованием в качестве прекурсоров двух мольных эквивалентов хлоралана (H_2AlCl) либо стехиометрических количеств гидридагаллия дихлорида (HGaCl_2) (Схема 19б). Следует отметить, что синтезировать дигидридный галлиевый комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{GaH}_2]$ представленной выше реакцией метатезиса не удалось, однако был реализован иной синтетический метод [101], который заключается в восстановлении фенилсиланом (PhSiH_3) оксидного галлиевого производного, где движущей силой процесса является образование термодинамически выгодной Si–O связи.

Синтез гидридных производных элементов 13 группы стабилизированных дианионом dpp-bian, которые можно описать формулой $[(\text{dpp-bian})\text{EH}(\text{Solv})]$, также может быть осуществлен

реакциями метатезиса. Например, комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ [100] получен взаимодействием динатриевой соли $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_2]$ с дихлораланом (HAlCl_2) (Схема 20), в то время как синтез аналогичного борного производного $[(\text{dpp-bian})\text{BH}]$ [91] протекает через промежуточное образование хлоридного комплекса бора, с его последующим восстановлением алюмогидридом лития (Схема 20).

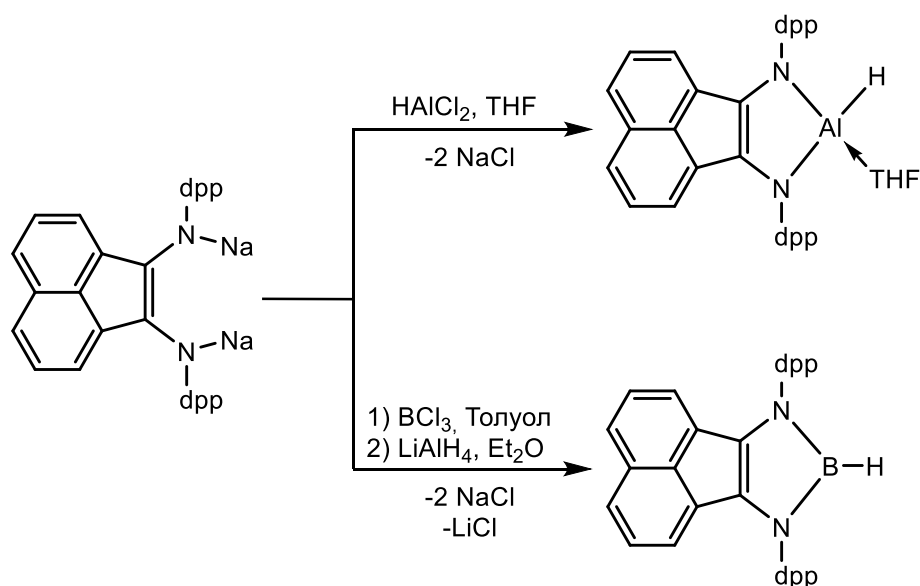


Схема 20. Синтез гидридов Al (III) и B (III) с дианионом dpp-bian.

Аналогичные галлиевые гидриды оказалось невозможно получить способами, продемонстрированными на Схеме 20, а также взаимодействием смешанного хлор-гидридного производного галлия $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{H})\text{Cl}]$ с металлическим натрием. В результате, во всех случаях, из реакционных смесей было выделено биметаллическое галлиевое производное – дигаллан, что свидетельствует о нестабильности гидроксида галлия с дианионом dpp-bian. В то же время, было установлено, что стабилизации системы $[(\text{dpp-bian})\text{GaH}]$ [102] способствует введение в координационную сферу галлия сильных оснований Льюиса, например, пиридина или электронодонорного карбена Ардуэнго – производного имидазол-2-илидена (Рис.11).

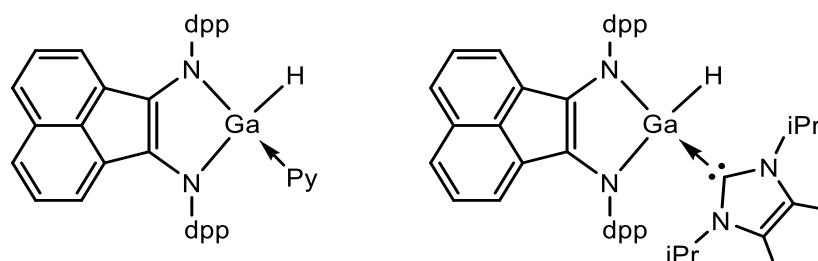


Рисунок 11. Гидриды Ga (III) с дианионом dpp-bian стабилизированные основаниями Льюиса.

Поскольку ЭОС 13 группы широко используются в органическом синтезе и каталитических превращениях, за последние пару десятилетий их изучения был обнаружен ряд комплексов

элементов 13 группы в низких степенях окисления. Такие молекулярные системы обладают уникальной реакционной способностью по отношению как к органическим, так и неорганическим субстратам, а также интересны с фундаментальной стороны с целью изучения природы металл–металл связей.

Одними из таких примеров низковалентных соединений Al (II) и Ga (II) служат их гомобиметаллические производные диалан – $[(\text{dpp-bianAl})_2]$ [15] и дигаллан – $[(\text{dpp-bianGa})_2]$ [16], стабилизированные дианионом dpp-bian. Такие производные получены реакцией восстановления соответствующих тригалогенидов металлов натрием в случае AlCl_3 или калием для GaCl_3 , в присутствии dpp-bian (Схема 21). Кроме того, было установлено, что $[(\text{dpp-bianGa})_2]$ возможно синтезировать восстановлением диимина избытком галлия [103], что не реализуется для производного со связью Al–Al.

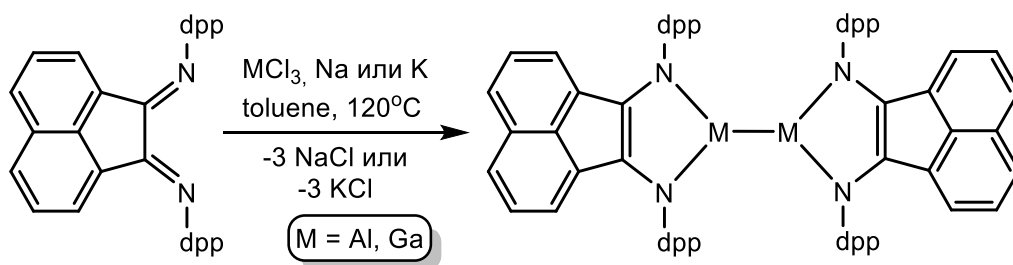


Схема 21. Синтез биметаллических комплексов Al (II) и Ga (II) на основе dpp-bian.

В отличие от Zn(I) производного $[(\text{dpp-bianZn})_2]$, в котором связь Zn–Zn образована за счет перекрывания s-орбиталей, в молекулярных системах $[(\text{dpp-bianAl})_2]$ и $[(\text{dpp-bianGa})_2]$ существенный вклад в образование металл–металл связи вносят p-орбитали металлов (61.5% s, 38.4% p, 0.1% d для $[(\text{dpp-bianAl})_2]$ и 67.8% s, 32.0% p, 0.2% d в случае $[(\text{dpp-bianGa})_2]$ согласно NBO-анализу [15, 16]). Без сомнения, одну из ключевых ролей в стабилизации связей Al–Al и Ga–Ga, как уже упоминалось ранее, играют объемные 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ заместители dpp-bian, экранирующие металлоцентры. Подобное влияние пространственных эффектов в бис(имино)аценафтенах следует продемонстрировать на примерах Ar-bian производных галлия, содержащих менее пространственно загруженные 2,6-Me₂C₆H₃– (dmp-bian) и 3,5-(CF₃)₂C₆H₃– (Ar^F-bian) заместителями при атомах азота. Так, при переходе к метил-замещенному арильному фрагменту не реализуется формирование Ga–Ga, а образуется бислигандное производное $[(\text{dmp-bian})_2\text{Ga}]$ [66], где металлоцентр хелатирован одновременно анион-радикалом dmp-bian и дианионом dmp-bian (Рис. 12а). Дальнейшее снижение объемности арильных заместителей при атомах азота, в случае Ar^F-bian, сопровождается образованием уже трислигандной системы $[(\text{Ar}^{\text{F}}\text{-bian})_3\text{Ga}]$ [77], содержащей три анион-радикальных фрагмента Ar^F-bian (Рис 12б).

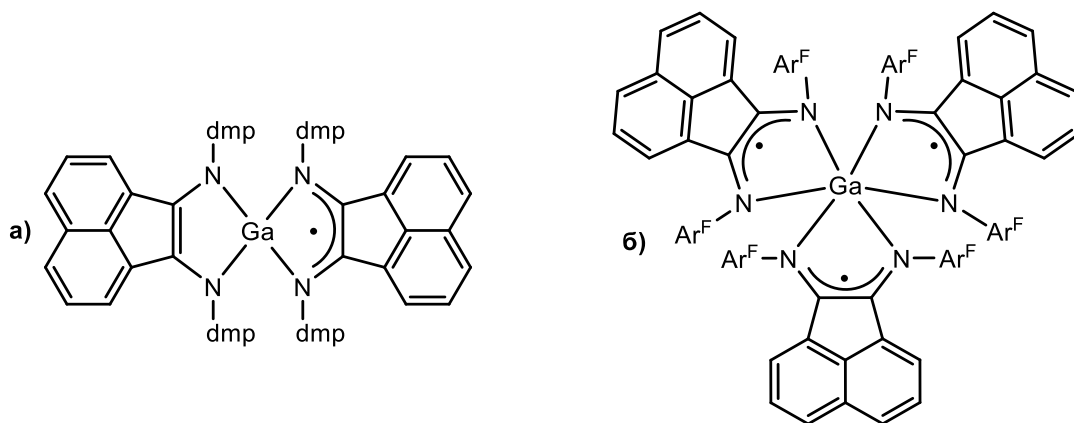


Рисунок 12. а) Бислигандный dmp-bian комплекс Ga (III).

б) Трислогандная система Ga (III) на основе Ar^F-bian.

Следовательно, повышение стерических препятствий в бис(имино)аценафтенах, путем варьирования заместителей при атомах азота дииминового фрагмента способствует понижению координационного числа атома галлия с шести до трех при переходе от $[(\text{Ar}^{\text{F}}\text{-bian})_3\text{Ga}]$ к $[(\text{dpp-bianGa})_2]$, а также стабилизации Ga (II) центров в низких степенях окисления, включая формирование металл–металл связи.

Важно отметить, что помимо образования связи Ga–Zn, продемонстрированной ранее, возможна стабилизация связей Ga–AM, где AM - щелочной металл (Li, Na, K) или Ga–AeM, где AeM - щелочноземельный металл (Mg, Ca, Sr, Ba). Такие молекулярные системы, соответствующие общей формуле $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-AM}]$ [104, 105], были синтезированы восстановлением дигаллана щелочными металлами в среде сольватирующего растворителя (Схема 22). Предполагается, что образование конечных продуктов реакции протекает через образование промежуточного Ga(I) производного.

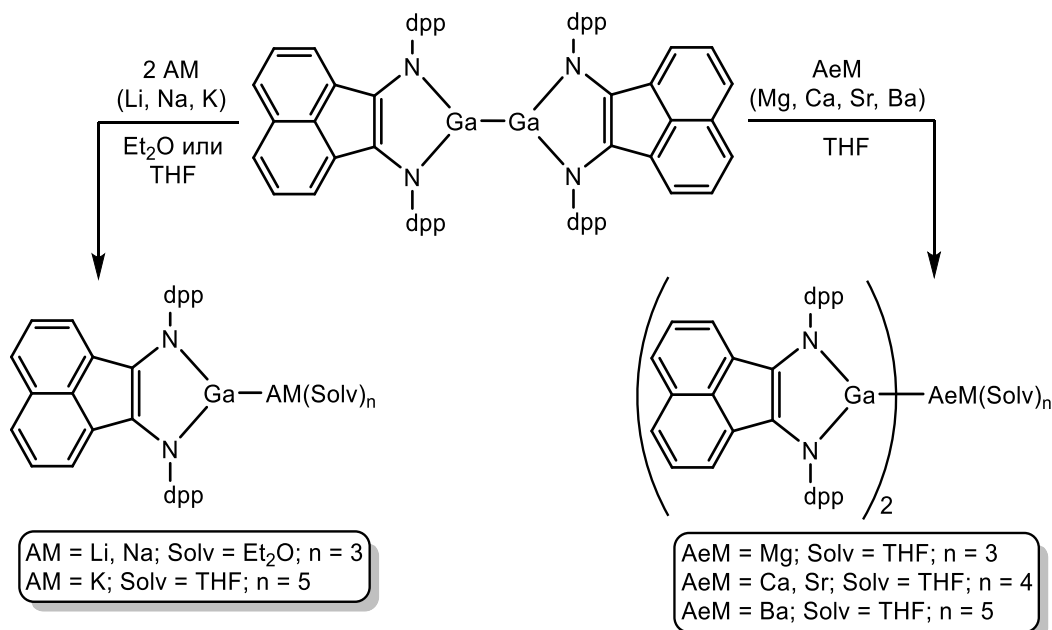


Схема 22. Синтез гетерометаллических комплексов Ga (II) с щелочными и щелочноземельными металлами.

В свою очередь, щелочноземельные металлы восстанавливают дигаллан с образованием гетеротриметаллических комплексов с общей формулой $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}]_2\text{-M}(\text{Solv})_n$ [105], как и в случае щелочных металлов, простым взаимодействием дигаллана с металлами 2 группы в тетрагидрофуране (Схема 22).

Благодаря наличию двух окислительно-восстановительных центров в составе дигаллана (дианион dpp-bian лиганда и связь Ga–Ga) были синтезированы (Схема 23) парамагнитный $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Mo}(\text{CO})_5]$ и диамагнитный $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-MoCp}(\text{CO})_3]$ комплексы [106], где галлиевый фрагмент может выступать по отношению к молибденовому центру в качестве нейтрального либо анионного лиганда.

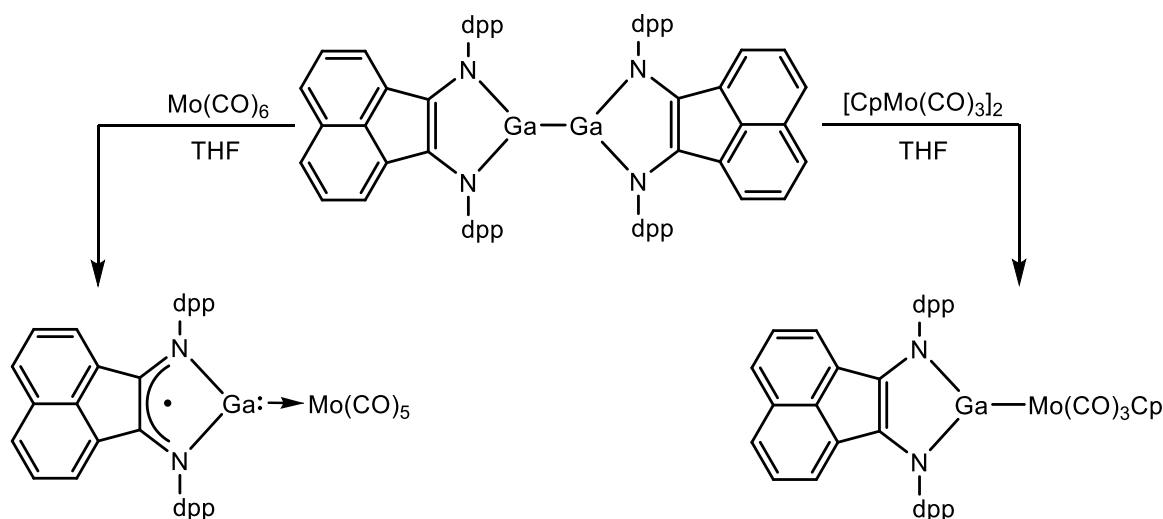


Схема 23. Синтез комплексов молибдена с галлиевыми гетероциклическими карбеноидами.

В соединении $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Mo}(\text{CO})_5]$ галлиевый гетероциклический карбеноид Ga (I) ведет себя как нейтральный σ -донор по отношению к центру Mo (0), в то время как в $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-MoCp}(\text{CO})_3]$ фрагмент Ga (II) действует как анионный лиганд по отношению к центру Mo (II). Кроме того, из литературных источников известно о других примерах реализации связи галлий–переходный металл [107] и галлий–лантан [108], в которых галлиевый фрагмент выступает в качестве анионного донорного лиганда.

Таким образом элементарноорганические соединения 13 группы с Ar-bian изучаются более интенсивно в сравнение с другими элементами главных групп и демонстрируют не только классические примеры трехвалентных производных, но и возможность образования производных элементов в низких степенях окисления, включая стабилизацию металл–металл связей. Подобного рода соединения являются высоко реакционноспособными по отношению к различным классам субстратов как органических, так и неорганических и находят применение в их каталитических трансформациях.

1.2.4. Комплексы элементов 14 группы с Ar-bian

Производные 1,3-имидазол-2-илидена, называемые карбенами Ванцлика-Ардуэнго, и их тяжелые кремневые, германиевые и оловянные аналоги – класс устойчивых двухвалентных производных элементов подгруппы углерода. Первые сообщения о таких молекулярных системах датируются концом XX века, однако и по настоящее время они активно исследуются мировыми научными коллективами как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Координационная химия элементов 14 группы с бис(имино)аценафтенами изучена в меньшей степени и в основном характеризуется описанием низковалентных производных кремния, германия и олова.

В 2004 году впервые описана серия стабильных гермиленов [(Ar-bian)Ge:] полученных в две стадии (Схема 24) [109], содержащих аценафтендиимины с различными арильными заместителями при атомах азота лигандов. На первом этапе соответствующие лиганды восстанавливаются до дианиона избытком магния, а вторая стадия заключается в реакции метатезиса полученных (*in situ*) магниевых аддуктов с хлоридом германия (II). Более того, сообщается о возможности синтеза гермилена взаимодействием тетранатриевой соли dpp-bian с хлоридом германия (IV) [109].

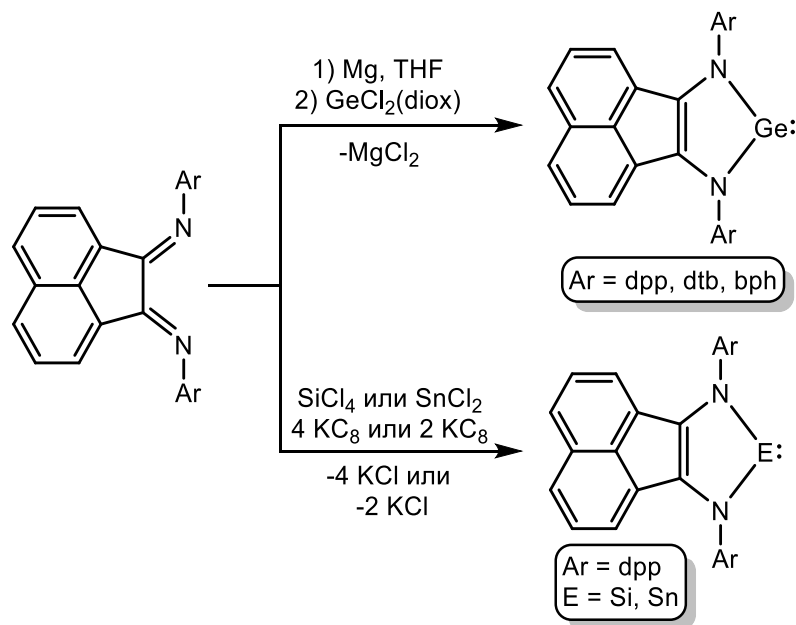


Схема 24. Синтез гетероциклических карбеноидов Si (II), Sn (II) и Ge (II).

В дальнейшем были синтезированы аналогичные двухвалентные производные кремния и олова с общей формулой [(dpp-bian)E:] [110-113], которые также стабилизированы дианионом dpp-bian. В данном случае метод подразумевает взаимодействие dpp-bian либо с хлоридом кремния (IV), либо с хлоридом олова (II) и добавление соответствующих количеств сильного восстановителя – графита калия (Схема 24)

Также были получены и охарактеризованы редкие трехкоординационные гетеролептические комплексы германия и олова [(dpp-bian)ECl] [111, 113, 114], содержащие в своем составе анион-радикальную форму dpp-bian лиганда. В обоих случаях реакция протекает в диэтиловом эфире, однако двухвалентное производное германия [(dpp-bian)GeCl] получается взаимодействием лиганда с избытком хлорида германия и элиминированием гексахлордигермана как второго продукта реакции (Схема 25). В случае получения производного Sn (II) используется стехиометрическое количество хлорида олова (II) в присутствии избытка металлического олова (Схема 25).

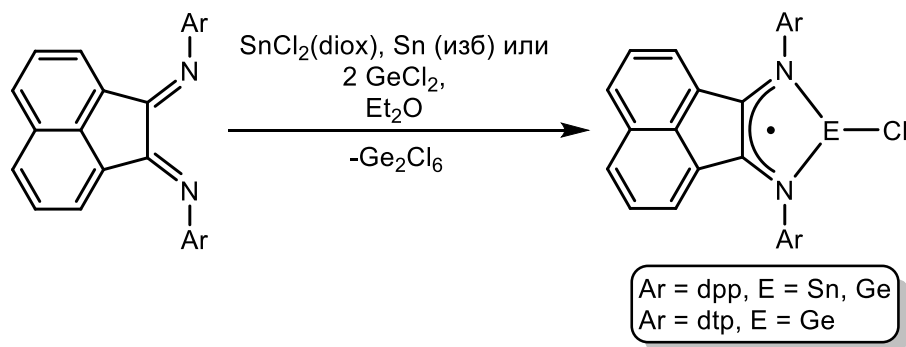


Схема 25. Синтез гетеролептических комплексов Ge (II) и Sn (II) с анион-радикалами Ar-bian.

В свою очередь, известны нейтральные Ar-bian комплексы олова в двух- и в четырехвалентных состояниях. В отличие от соли двухвалентного германия добавление хлорида олова (II) не вызывает восстановления dpp-bian и dtb-bian лигандных систем [111, 114], а приводит к образованию трехкоординационных комплексов олова (Рис. 13а). Похожая ситуация наблюдается и в случае взаимодействия dpp-bian с хлоридом олова (IV) [115], в результате которого из реакционной смеси выделен шестикоординационный комплекс олова (Рис. 13б).

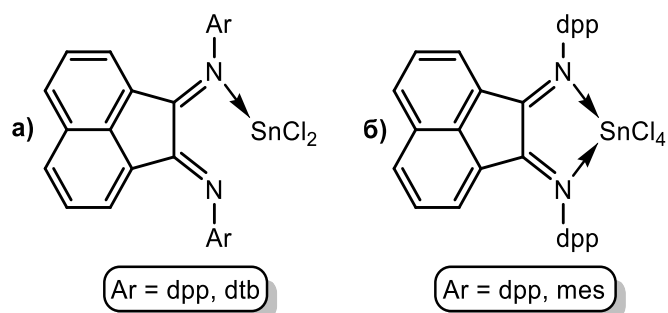


Рисунок 13. Нейтральные комплексы а) Sn (II) и б) Sn (IV) на основе Ar-bian.

Таким образом, основной интерес в элементарной органической химии 14 группы с N,N-донорными лигандами сосредоточен на синтезе их низковалентных производных (тяжелых аналогов карбенов Ардуэнго), которые выступают в качестве донорных лигандов в координационной химии переходных металлов. Кроме того, такие соединения элементов

подгруппы углерода в низких степенях окисления способны активировать малые молекулы (H_2 , CO_2 , NH_3 , PH_3), алкены и алкины, а также гетероаллены (CS_2 , RNCO).

В заключении следует отметить, что представленные выше элементарноорганические соединения элементов главных подгрупп не только расширили представления о координационной химии с бис(арилимино)аценафтенами, но и в дальнейшем продемонстрировали уникальную реакционную способность. Данное обстоятельство определяется несколькими факторами. Во-первых, такие лигандные системы способны выступать в качестве электронных резервуаров, т.е. принимать до четырех электронов и участвовать в процессах переноса электрона как самостоятельно, так и кооперативно, вовлекая металлоцентр. Во-вторых, способностью восстановленных форм Ag-bian стабилизировать состояния металлоцентра в низких степенях окисления, что может сопровождаться образованием металл–металл связей. Таким образом при взаимодействии металлокомплекса с субстратом могут образовываться связи не только металл–субстрат, но и лиганд–субстрат.

1.3. Реакционная способность комплексов элементов главных подгрупп с бис(арилимино)аценафтенами

В предстоящем разделе будут рассмотрены наиболее интересные и значимые примеры реакционной способности главным образом металлокомплексов 2 и 13 групп на основе dpp-bian. Данные молекулярные системы демонстрируют удивительную реакционную способность по отношению к широкому спектру субстратов. Например, они могут проявлять себя как восстановители и способствовать окислительному присоединению, циклоприсоединению и восстановительному сочетанию ненасыщенных молекул (алкены, алкины, производные азобензола, нитрилы и др.). Кроме того, было обнаружено что гидридные и низковалентные производные элементов главных групп, способны активировать множество неорганических и органических малых молекул.

1.3.1. Реакционная способность комплексов металлов 1 и 2 групп с Ar-bian

Начиная рассмотрение реакционной способности соединений 1 и 2 групп важно отметить, что молекулярные системы элементов главных групп на основе бис(арилимино)аценафтен чувствительны к кислороду и влаге воздуха, и в первую очередь, подвержены гидролизу, что приводит образованию диаминов, в частности **[dpp-bian(H)₂]** [116] (Рис 14а). Так, диамин был получен действием избытка или стехиометрического количества дегазированной воды на динатриевую соль dpp-bian или **[dpp-bianMg(THF)₃]**. Однако в случае реакции **[dpp-bianNa₂]** с одним эквивалентом воды происходит частичный протонолиз связей Na–N с образованием amino-амидного комплекса **[dpp-bian(H)Na(Et₂O)₂]** [116] (Рис. 14б)

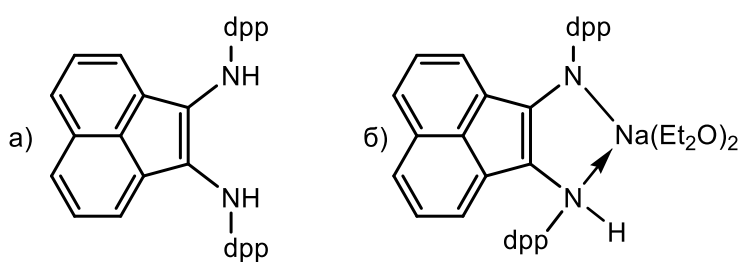


Рисунок 14. Протонированные формы dpp-bian.

В дальнейшем была обнаружена способность amino-амида натрия **[dpp-bian(H)Na(Et₂O)₂]** вступать в реакции с фенилзамещенными изоселеноцианатами, путем [4+2] циклоприсоединения последних C=N или C=Se фрагментам с образованием соответствующих циклоаддуктов [117], представленных на Схеме 26.

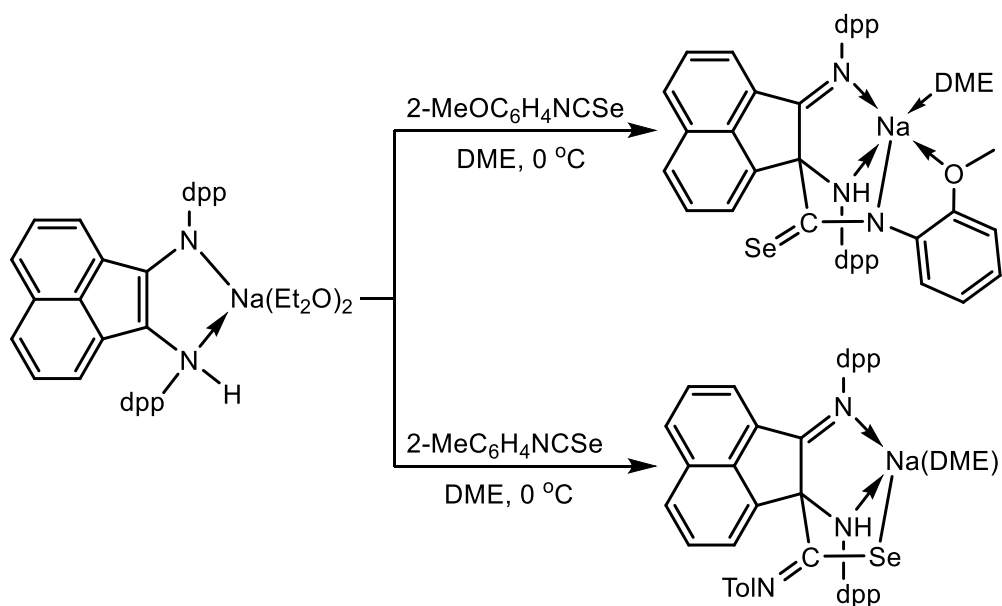


Схема 26. Циклоприсоединение изоселеноцианатов к **[dpp-bian(H)Na(Et₂O)₂]**.

Следует отметить, что представленные циклоаддукты были впервые получены с участием натрийметаллоцикла, образованного катионом натрия и амино-амидной формой dpp-bian. Выбор способа циклоприсоединения (по двойным связям C=N или C=Se), как предполагают авторы, зависит от баланса между стерическими и электронными факторами, сродства металлоцентра к атомам азота, кислорода или селена соответствующих гетерокумуленов [117].

Ввиду того, что системы щелочных металлов, содержащие Ar-bian, главным образом выступают как прекурсоры для синтеза комплексов элементов 2, 13, 14 групп их реакционная способность в отношении разного рода субстратов слабо изучена. В то же самое время, смешанное литий-натриевое производное dpp-bian (см. Схему 4) способно выступать в качестве катализатора гидроаминирования 2-винилпиридина, стирола и изопрена пирролидином [69].

Химия координационных соединений 2 группы на основе бис(арилимино)аценафтонов более многообразна. Например, синтезированный бисамид магния **[dpp-bianMg(THF)₃]** может образовывать амино-амидные формы в реакциях с субстратами, содержащими подвижный атом водорода, выступать в роли восстановителя и принимать участие в кооперативном механизме переноса электронов лиганд–металл. В частности, амино-амидные производные магния синтезированы реакцией енолизирующих кетонов (дибензилкетон, дифенилацетон и камфора) [118], фенилацетилена [119] или дифенилацетонитрила [74] с **[dpp-bianMg(THF)₃]** (Схема 27). Здесь енольные, алкильный и кетеминатный фрагменты присоединяются к атому магния, а протон к одному из атомов азота лиганда.

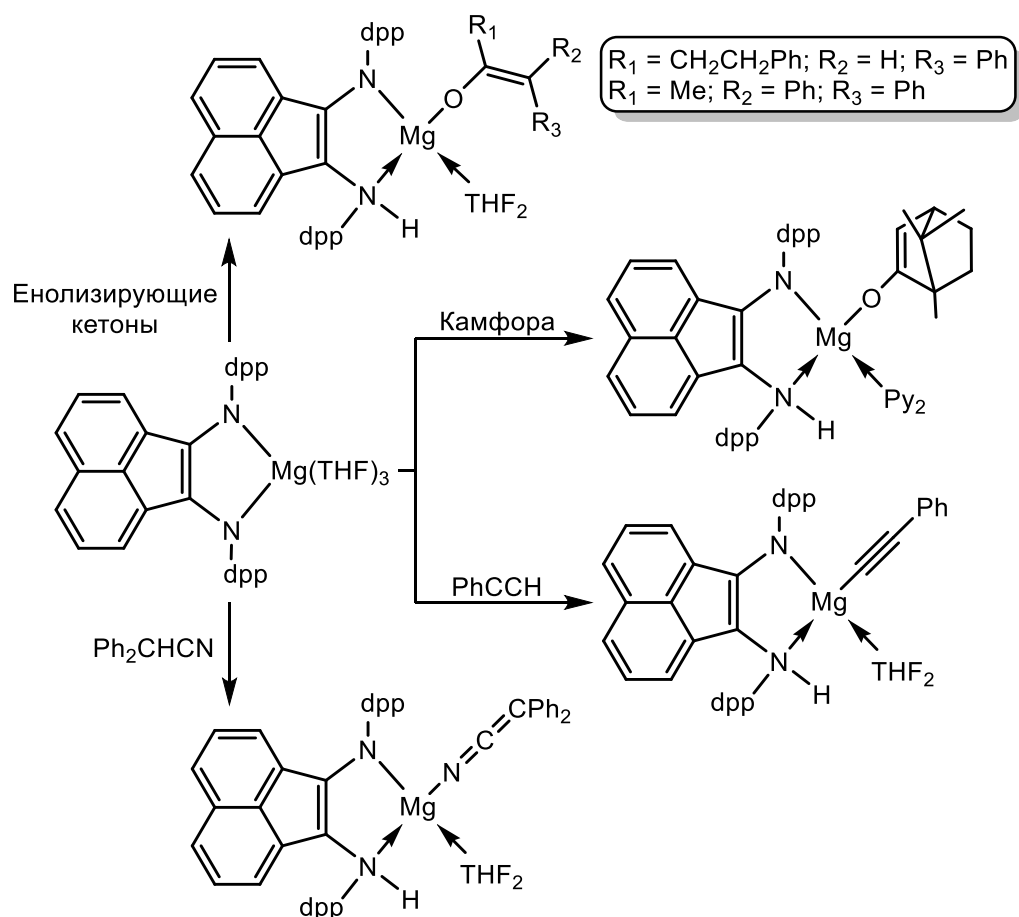


Схема 27. Взаимодействие бисамида магния с субстратами, содержащими подвижный атом водорода.

Возможность протекания представленных реакций обусловлена высоким сродством к протону *dpp*-*bian* лиганда, а также его прочным связыванием с металлоцентром. Кроме того, на основании ^1H спектроскопии ЯМР было сделано предположение, что в растворе продукта присоединения фенилацетилена, протон симметрично локализован между двумя атомами азота дииминового остова, которое можно описать, как ионное взаимодействие катиона H^+ с плоской сопряженной дианионной системой из шести *p*-электронов [119].

Аналогичным образом комплекс магния [**dpp-bianMg(THF)**]₃ реагирует и с бензойной кислотой, что сопровождается образованием димера [**dpp-bian(H)MgOC(O)Ph**]₂ (Рис. 15а) с амино-амидными формами лигандов [120]. Однако в отличие от вышеуказанных реакций использование фуранил-2-карбоновой кислоты в качестве субстрата не вызывает образования амино-амидных аддуктов. В данном случае реакция приводит к образованию биядерного производного магния, содержащего фуранил-2-карбоксовые лиганды, которые отличаются типами связывания с металлоцентрами (Рис. 15б) и выделению водорода. Из анализа длин связей авторы предположили, что данный продукт можно рассматривать как ионную пару, в которой анион [**dpp-bianMg(OCO(OC₄H₇))₂**]⁻ контактирует с катионом [**dpp-bianMg**]⁺ [120].

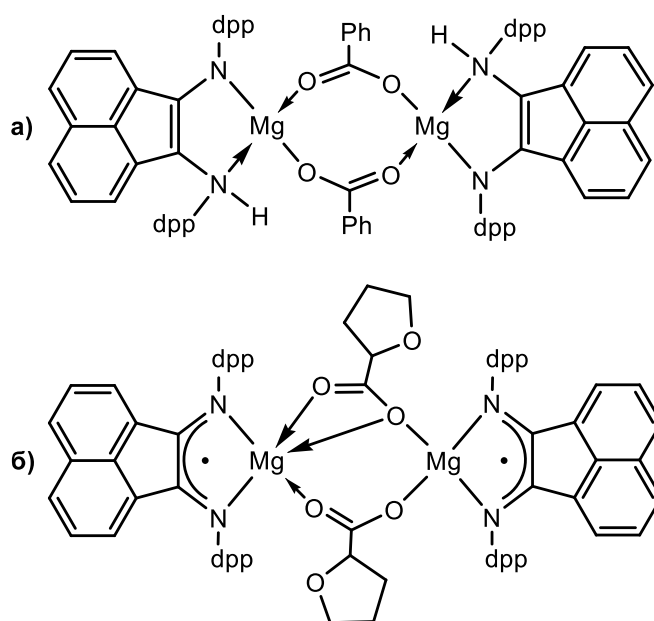


Рисунок 15. Продукты реакций $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ с а) бензойной, б) фуранил-2-карбоновой кислотами.

Помимо комплекса $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ с нитрилами также реагируют бисамиды стронция и бария. Реакция дифенилацетонитрила с бариевым комплексом протекает аналогично магниевому производному [74]. Однако в случае взаимодействия бисамида стронция $[\text{dpp-bianSr}(\text{THF})_4]$ с ацетонитрилом в стехиометрических соотношениях несмотря на образование близкого по строению кетеминатного производного с амино-амидной формой dpp-bian (Схема 28), полученный аддукт склонен к дальнейшей трансформации [74].

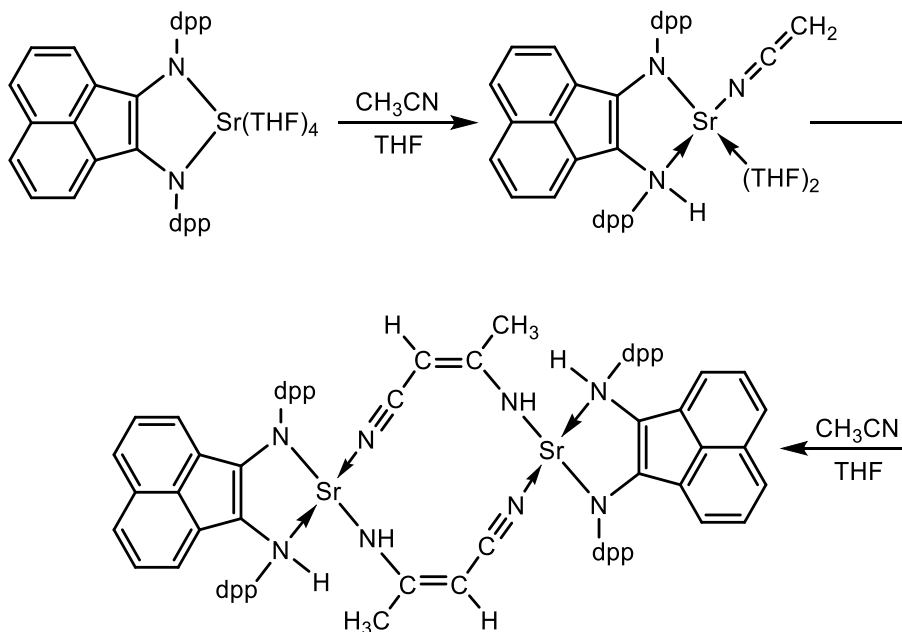


Схема 28. Взаимодействие бисамида стронция с ацетонитрилом.

Добавление второго эквивалента ацетонитрила приводит к образованию димерного комплекса стронция, металлоцентры которого связаны кротонитрильными лигандами

(Схема 28), образованными за счет формирования новых С–С связей [74]. Осторожным гидролизом полученного продукта была показана возможность получения свободного 3-аминокротонитрила и формирования диамина $[\text{dpp-bian}(\text{H})_2]$, как продукта протонолиза дианиона dpp-bian .

Дальнейшие исследования продемонстрировали способность $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ восстанавливать ароматические кетоны, в частности, бензофенон и антрон [121], путем одноэлектронного переноса от дианиона dpp-bian к субстрату (Схема 29). В случае реакции с бензофеноном перенос электрона приводит к образованию анион-радикалов бензофенон-кетила, которые в последствии димеризуются с формированием димерного комплекса магния, металлоцентры которого соединены бензпинаколятным фрагментом.

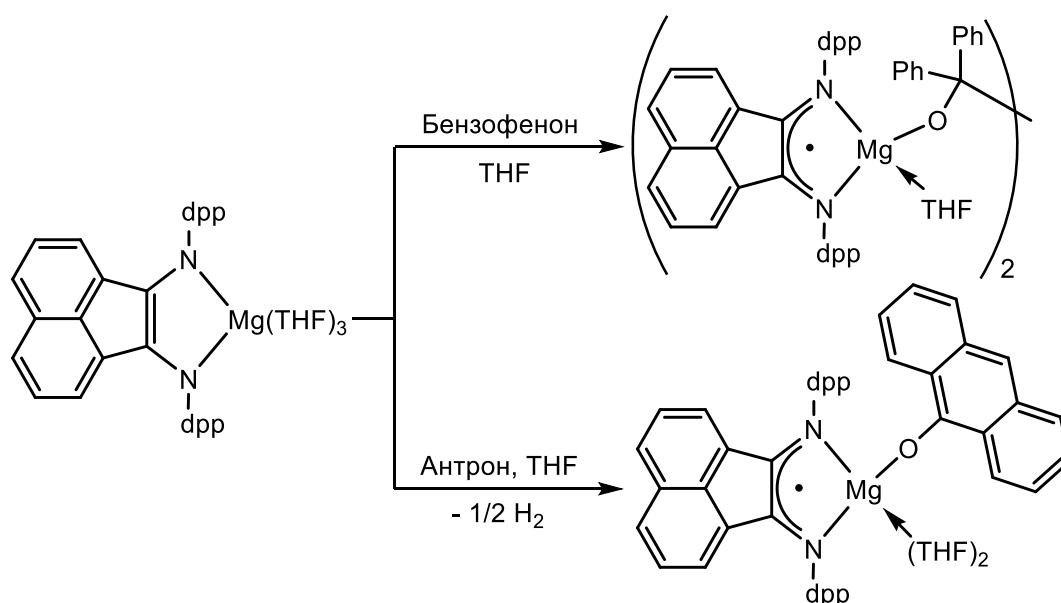


Схема 29. Восстановление ароматических кетонов $\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3$.

Поскольку в случае 9(10H)-антрацена (Схема 29) одноэлектронный перенос от дианиона не сопровождается образованием кетильного анион-радикала, в реакцию вступает его таутомер 9-антраценол, в результате депротонирования которого, с атомом магния связывается 9-антраценолят анион.

Одним из последних было обнаружено $[4+2]$ циклоприсоединение изоселеноцианатов [117] ($2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NCSe}$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NCSe}$) к бисамиду магния $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ (Рис. 16), которое, как и в случае amino-амидного производного натрия $[\text{dpp-bian}(\text{H})\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]$, протекает по двойным связям $\text{C}=\text{N}$ или $\text{C}=\text{Se}$ соответствующих изоселеноцианатов. Однако, в отличие от натрийсодержащих циклоаддуктов, которые стабильны в течение длительного времени, данные производные подвержены дальнейшей внутримолекулярной трансформации. Следует также отметить, что представленные на Рисунке 16 молекулярные системы являются первыми примерами циклоаддуктов образованных пятичленными магниевыми металлоциклами.

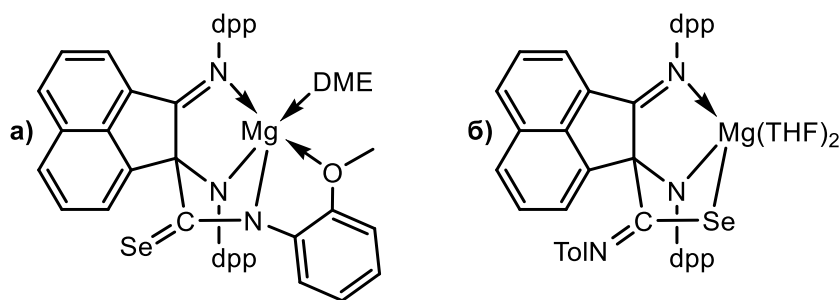


Рисунок 16. Продукты реакций $[\text{dpp-bianMg}(\text{THF})_3]$ с изоселеноцианатами

а) $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NCSe}$, б) $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NCSe}$.

Кроме того, функциональная лабильность dpp-bian в составе металлокомплекса, т.е. способность вступать в реакции с субстратами через кооперативный механизм, включающий участие как металлоцентра, так и лиганда, позволила использовать магнийсодержащие молекулярные системы в качестве катализаторов гидроаминирования 2-винилпиридина, стирола и изопрена пирролидином [69], а также полимеризации с раскрытием цикла L- и рац-лактида [122].

1.3.2. Реакционная способность низковалентных производных элементов 13 группы с Ar-bian

В данном подразделе будет рассмотрена реакционная способность низковалентных производных алюминия (II) – диалана и галлия (II) – дигаллана, содержащих связи металл–металл, как наиболее интересных систем не только с фундаментальной, но практической точки зрения. Данные молекулярные системы продемонстрировали возможность реализации циклоприсоединения алкинов [15, 17] по фрагменту M-N-C соответствующих гомобиметаллических соединений с образованием новых M-C и C-C связей (Схема 30).

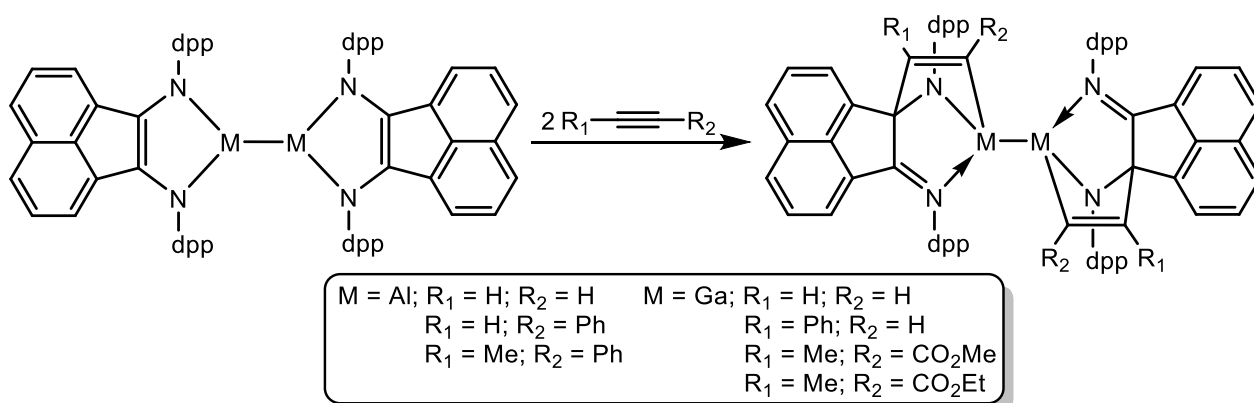


Схема 30. Циклоприсоединение алкинов к диалану и дигаллану.

В случае дигаллана реакции циклоприсоединения обратимы при повышении температуры. Кроме того, в продуктах реакций наблюдается региоселективность: более объемный заместитель при тройной связи алкина (например, Ph-группа) ориентирован от металла, в то время как менее объемная сложноэфирная группа ориентирована в сторону металл–металл связи [17]. В отличие

от дигаллана, циклоприсоединение, протекающее при участии диалана, необратимо. Например, в случае фенилацетиленового циклоаддукта повышение температуры сопровождается его перегруппировкой с разрывом Al–Al связи и образованием мостикового биядерного комплекса (Рис. 17), а также окислением dpp-bian лигандов до анион-радикальной формы [15].

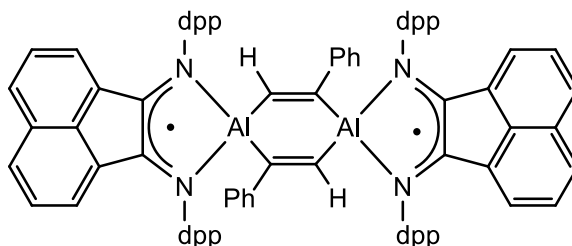


Рисунок 17. Продукт перегруппировки фенилацетиленового циклоаддукта.

В дальнейшем на дигаллане были продемонстрированы окислительно-восстановительные процессы, протекающие при использовании в качестве субстратов аценафтенхинона (AcQ), диоксида серы и азобензола (Схема 31). Благодаря существованию двух типов окислительно-восстановительных центров в молекуле могут происходить как металл-, так и лиганд-центрированные или кооперативные редокс-процессы [123].

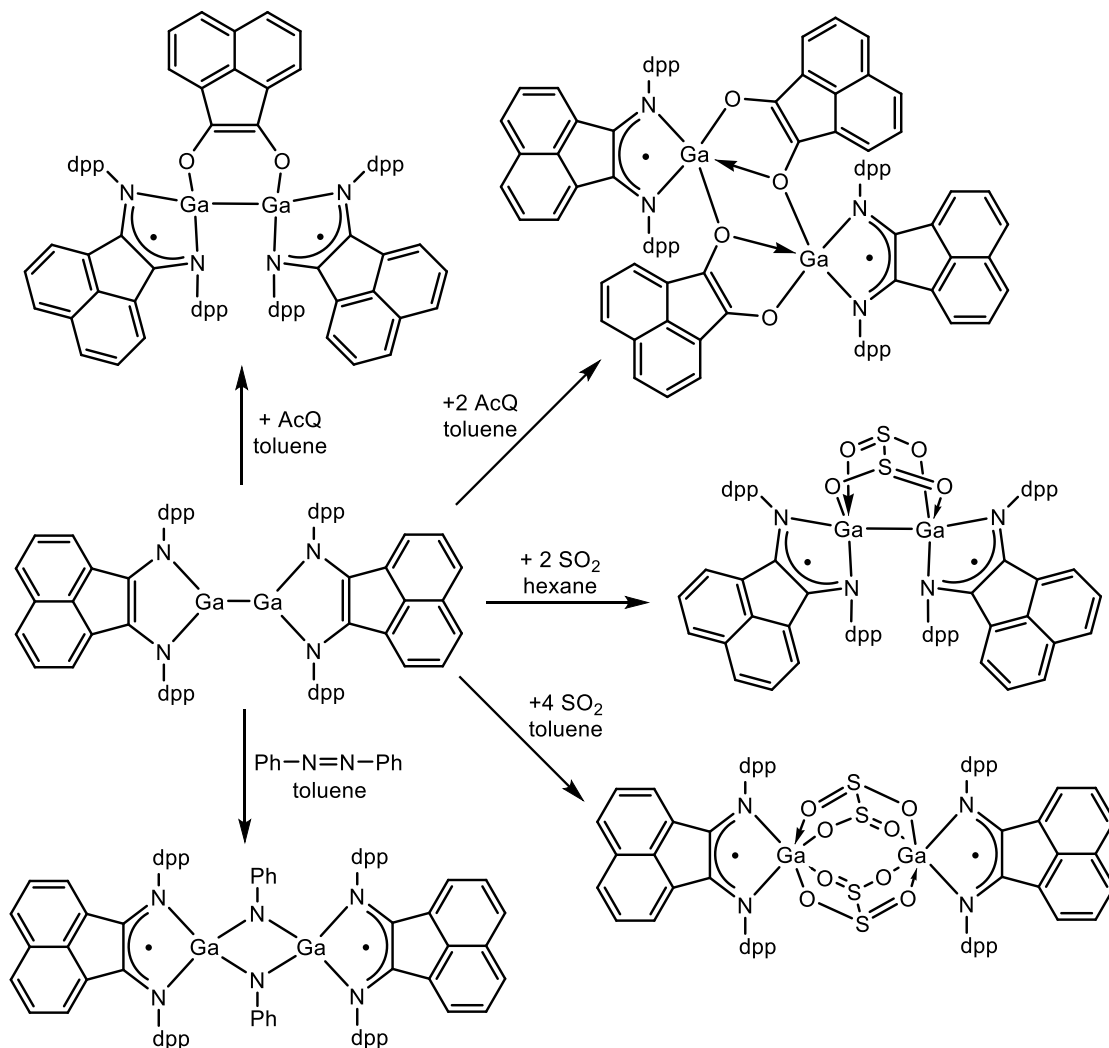


Схема 31. Реакции дигаллана с AcQ, SO₂ и азобензолом.

Например, реакции дигаллана с AcQ и SO₂ проходят по-разному в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов. В случае взаимодействия с первой молекулой AcQ (Схема 31), дианионы dpp-bian отдают по одному электрону, переходя в анион-радикальные формы, а реакция протекает с сохранением связи Ga–Ga. Однако с увеличением количества субстрата (AcQ), участвующего в реакции, до двух мольных эквивалентов (Схема 31), в процессе переноса электронов начинают участвовать Ga (II) центры, что вызывает разрыв Ga–Ga связи и соответственно, переход атомов галлия к трехвалентному состоянию. Аналогичные процессы реализуются и при взаимодействии дигаллана с двукратным и четырехкратным избытком оксида серы (IV) (Схема 31), в ходе восстановления которого, реализуются электронные переносы с участием как лиганда, так и через кооперативный механизм металл–лиганд. Четырехэлектронное восстановление азобензола дигалланом (Схема 31), в котором принимают участие оба окислительно-восстановительных центра, сопровождается разрывом двойной N=N связи с образованием димерной частицы с мостиковыми амидными фрагментами [123].

Дополнительно было изучено поведение низковалентных производных алюминия и галлия с широким спектром малых молекул (Схема 32), включая диоксид углерода и его изоэлектронные аналоги (изоцианаты, изотиоцианаты, карбодимиды), а также с азотсодержащими соединениями (органическими азидами, азо- и диазосоединениями).

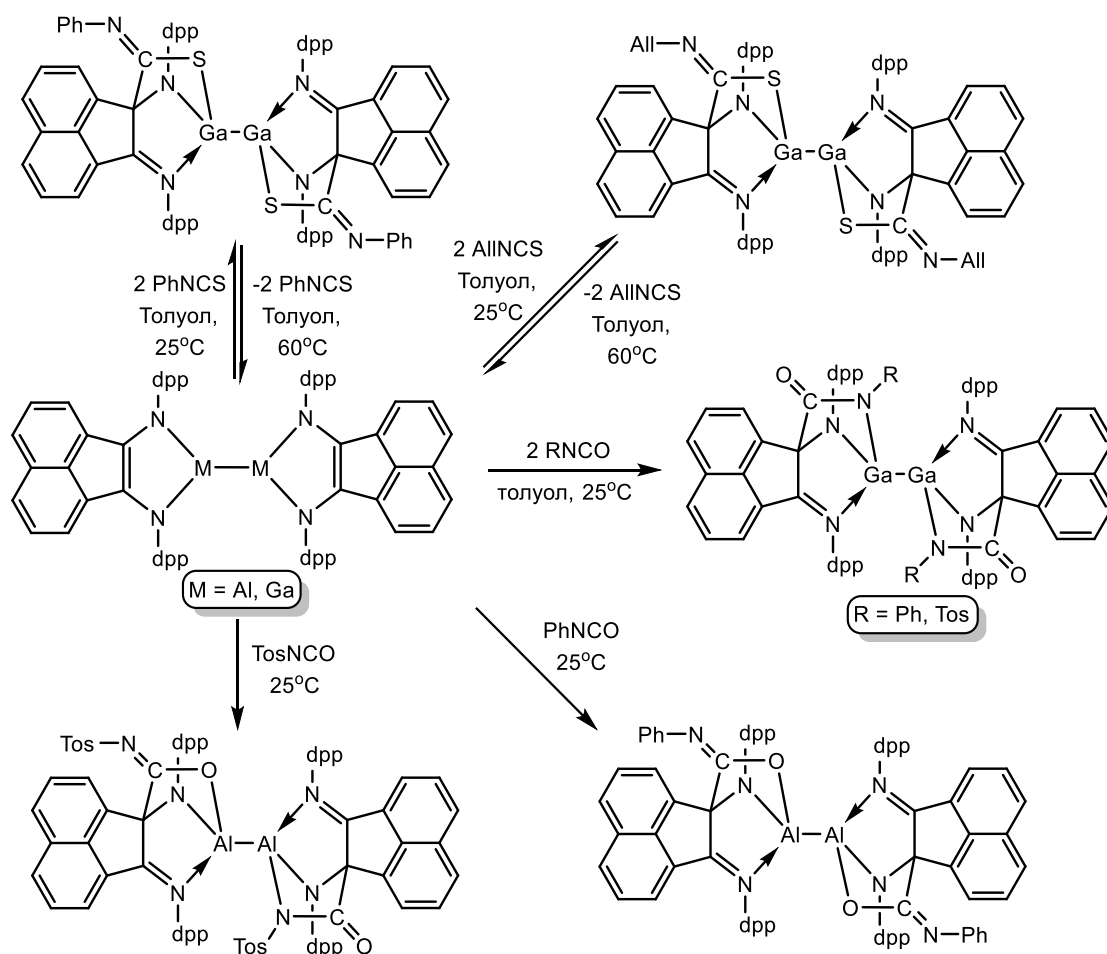


Схема 32. Реакции циклоприсоединения изо- и изотиоцианатов к диалану и дигаллану.

Взаимодействие дигаллана с изотиоцианатами (PhNCS, AlNCS) (Схема 32) протекает, через [4+2] циклоприсоединение двойных связей C=S изотиоцианатов по фрагменту Ga–N–C. В ходе процесса также не затрагивается связь металл–металл, а происходит формирование новых Ga–S и C–C связей [124]. Примечательно, что такой процесс циклоприсоединения является обратимыми и позволяет элиминировать исходный изотиоцианат при повышении температуры, в отличие от родственных производных, содержащих связи галлий–галлий, стабилизированные диазидиеновыми (dad) лигандами [124]. Аналогичным образом, путем циклоприсоединения протекает реакция дигаллана с изоцианатами (PhNCO, TosNCO) [125]. Однако, несмотря на сходство между гетерокумуленами, в случае изоцианатов, циклоаддукты образуются за счет циклоприсоединения последних двойной связью C=N (Схема 32), в результате которого формируются Ga–N и C–C связи, что можно объяснить меньшей прочностью двойной связи C=N по сравнению со связью C=O. В свою очередь использование диалана в качестве исходного вещества в реакциях с изоцианатами (PhNCO, TosNCO) [126] продемонстрировало иной путь протекания реакции циклоприсоединения. В случае PhNCO образование соответствующего циклоаддукта (Схема 32) вызвано формированием Al–O и C–C связей, что может быть обусловлено высокой оксофильностью атома алюминия, по сравнению с галлием. Однако, было установлено, что при взаимодействии диалана с TosNCO образуется продукт асимметричного циклоприсоединения (Схема 32), где к двум фрагментам Al–N–C гомобиметаллического соединения [(dpp-bianAl)₂] один изоцианат присоединяется двойной связью C=O, а другой за счет C=N двойной связи [126].

В свою очередь, галлиеновые производные переходных металлов (железа и хрома), которые содержат в себе низковалентные Ga (II) центры, и аналогичны по строению приведенным ранее молекулярным системам (см Схему 23), также демонстрируют способность к циклоприсоединению кетенов и изотиоцианатов [127]. Использование таких соединений позволяет проводить реакцию обратимо, что в свою очередь указывает на независимость друг от друга двух металлоцентров.

В 2021 году впервые была продемонстрирована способность диалана активировать слабо электрофильные молекулы диоксида углерода [18] путем их циклоприсоединения двойными связями C=O, по фрагментам Al–N–C диалана (Схема 33).

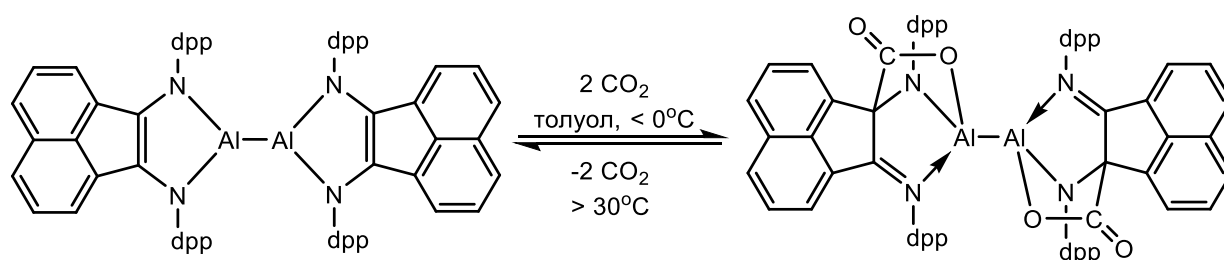


Схема 33. Обратимое циклоприсоединение CO₂ к диалану.

Важно отметить, что продемонстрированный процесс является обратимым и циклоаддукт легко элиминирует молекулы CO_2 при повышенной температуре или пониженном давлении, что было установлено авторами методами ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР в том числе с использованием изотопно-обогащенного $^{13}\text{CO}_2$ [18]. При этом, несмотря на продемонстрированную ранее способность дигаллана к активации изоэлектронных аналогов CO_2 , в отношении самого диоксида углерода он оказался инертен. Однако, гетеробиметаллическому соединению галлия [**dpp-bianGa-Na(DME)₂**] [128] удалось преодолеть активационный барьер молекулы диоксида углерода. Так в ходе реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении молекула CO_2 фиксируется между тремя атомами металлов, при этом одна из двойных связей $\text{C}=\text{O}$ преобразовывается в одинарную $\text{C}-\text{O}$ связь (Схема 34).

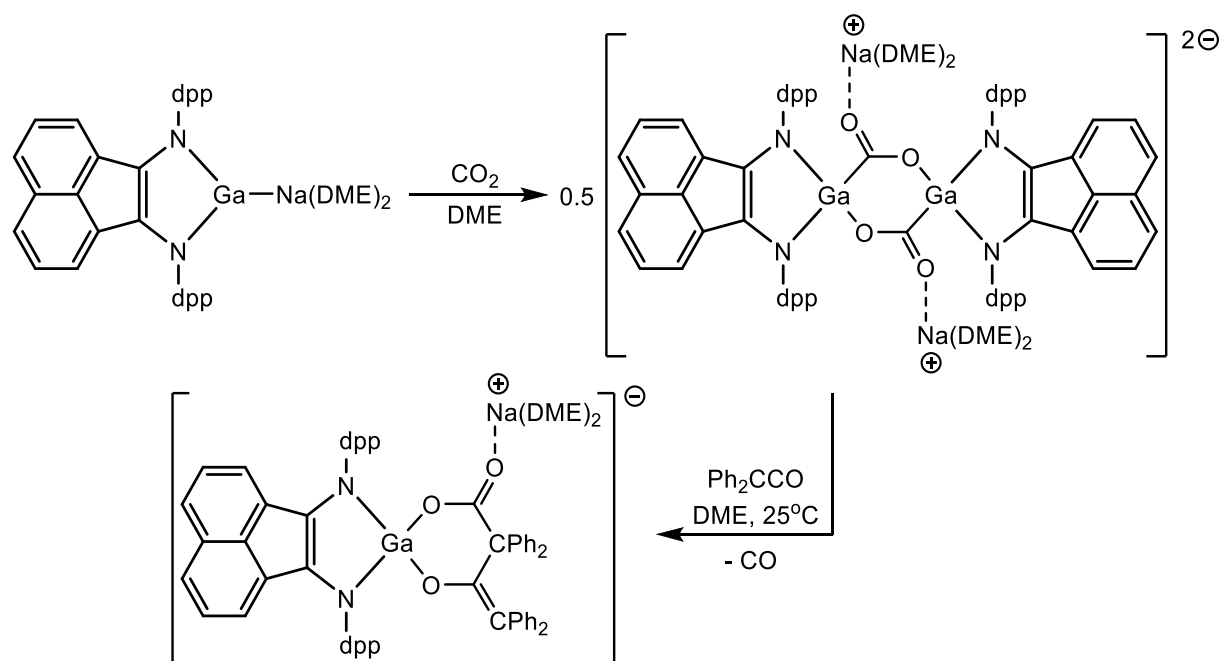


Схема 34. Активация и последующая трансформация CO_2 гетеробиметаллическим соединением галлия [**dpp-bianGa-Na(DME)₂**].

Продукт активации диоксида углерода в силу своей лабильности способен к дальнейшей трансформации. Например, действием избытка дифенилкетена [128] был получен продукт трансформации активированной молекулы CO_2 (Схема 34), где по мнению авторов процесс протекает через предварительное элиминирование монооксида углерода. Трансформация CO_2 может быть также осуществлена с использованием изоцианатов (PhNCO или CuNCO) в качестве субстратов [128]. Кроме того, с участием соединения [**dpp-bianGa-Na(DME)₂**] возможно осуществить активацию и последующую трансформацию карбодиимидов [129], как изоэлектронных аналогов диоксида углерода.

С другой стороны, с помощью диалана возможна активация азотсодержащих соединений (азидов и азосоединений), протекающая с образованием биядерных комплексов. Продукты

активации содержат в своем составе диимидные мостики, образованные путем разрыва связей в азидах и азобензолах (Схема 35) [130]. В обоих представленных случаях диалан действует на субстрат как четырехэлектронный донор благодаря кооперативному взаимодействию металл–лиганда, что сопровождается не только окислением металлоцентров до Al (III) состояний, но и переходом dpp-bian лигандов от дианионных к анион-радикальным формам.

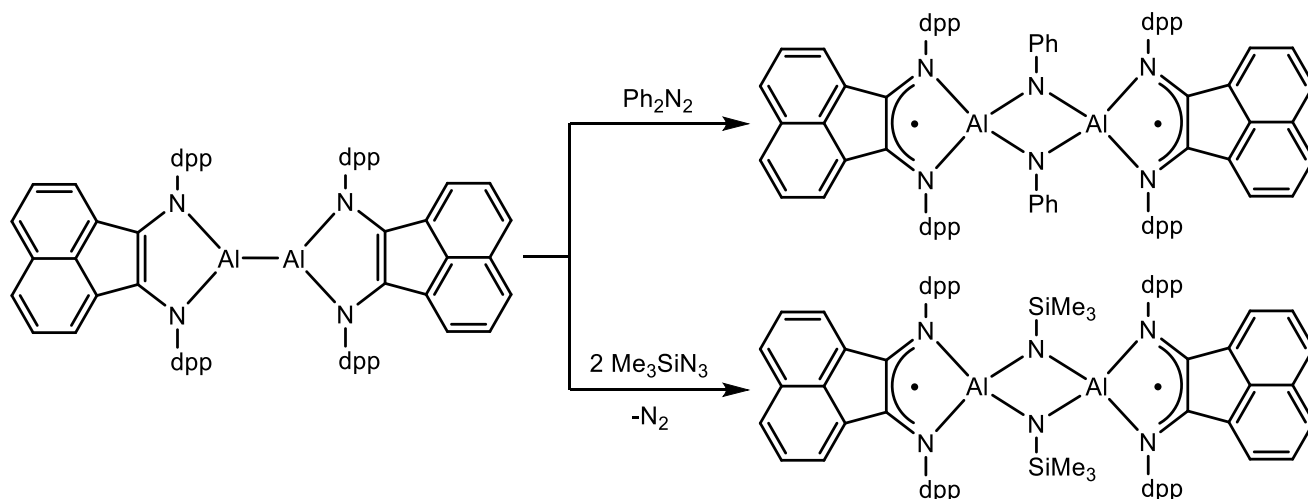


Схема 35. Взаимодействие диалана с азобензолом и триметилсилилазидом.

Таким образом, низковалентные производные алюминия (II) и галлия (II) зарекомендовали себя как эффективные катализаторы полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров (лактида и ϵ -капролактона) [131], а также в реакциях гидроаминирования [132] и гидроарилрования [133] алкинов ароматическими аминами и фенолами.

В заключительной части литературного обзора, следует сказать, что α -дииминовые лиганды, в частности, бис(арилимино)аценофены в восстановленных (анион-радикальных и дианионных) формах участвуют в комплексообразовании как элементов главных групп, так и d-, f-элементов. Отдельного внимания заслуживают стабилизированные ими низковалентные производные цинка (I), алюминия (II) и галлия (II), содержащие в своем составе металл–металл связи. Редокс-активность бис(арилимино)аценофенов обеспечивает таким соединениям высокую реакционную способность, в которой могут реализовываться металлоцентрированные либо лигандцентрированные или кооперативные металл–лиганд процессы. Нет сомнений, что α -диимины в будущем будут оставаться популярными лигандными системами, модернизация которых позволит расширить ряд металлокомплексов с низковалентными центрами, что в свою очередь, будет способствовать, например, детальному изучению механизма активации малых молекул, способствующему более глубокому пониманию реакционной способности этих систем. Кроме того, возможность реализации таких процессов как двухэлектронное окислительное присоединение [93], которое характерно для производных переходных металлов и является одной из элементарных стадий каталитических циклов, позволит использовать данные молекулярные системы органическом синтезе и катализе.

Глава II. Результаты и их обсуждение

2.1. Синтез комплексов щелочных металлов с лигандом Ar^{BIG}-bian

Комплексы щелочных металлов с анион-радикалом Ar^{BIG}-bian

Одним из ключевых свойств аценафтендииминов, как уже упоминалось ранее, является способность принимать до четырех электронов, образуя соответствующие восстановленные формы [32, 67]. Поэтому, на одном из первых этапов диссертационной работы было решено исследовать восстановленные щелочными металлами формы Ar^{BIG}-bian, в частности, их структурные особенности в сравнении с похожими производными 1 группы на основе Ar-bian.

Добавление эквимольных количеств лития, натрия или калия к суспензии Ar^{BIG}-bian в тетрагидрофуране (Схема 36) сопровождается изменением цвета раствора с темно-оранжевого на красно-коричневый и приводит к восстановлению лиганда до анион-радикального состояния с делокализацией электронной плотности по дииминовой части лиганда, как и в случае восстановления dpp-bian [32]. Мономерные продукты восстановления [Ar^{BIG}-bianLi(THF)] (**1**), [Ar^{BIG}-bianNa(THF)] (**2**) и [Ar^{BIG}-bianK(THF)] (**3**) выделены в кристаллических состояниях и охарактеризованы методами ЭПР- и ИК-спектроскопии, а молекулярные структуры комплексов **1**, **2** и **3** установлены методом РСА [134].

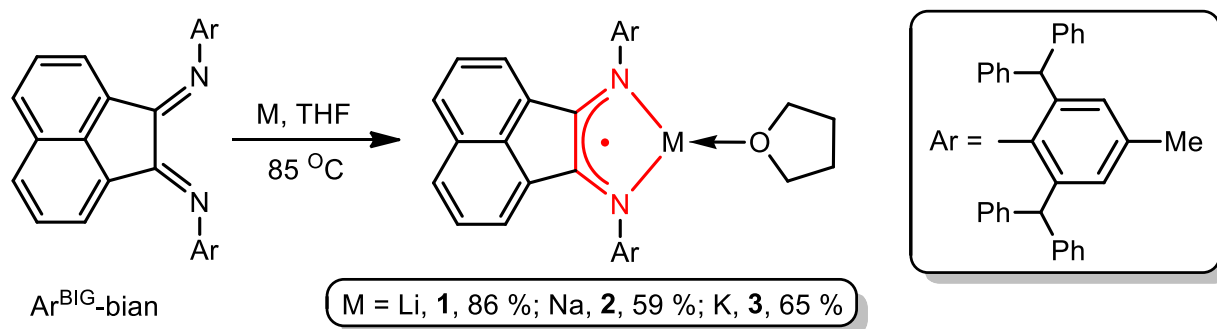


Схема 36. Синтез производных щелочных металлов **1-3** с анион радикалом Ar^{BIG}-bian.

ИК-спектры полученных комплексов подтверждают, что Ar^{BIG}-bian находится в анион-радикальном состоянии. В спектрах наблюдаются узкие интенсивные полосы поглощения с частотами 1524 см⁻¹ в случае комплекса **1**, 1521 см⁻¹ для комплекса **2** и 1518 см⁻¹ для **3** соответственно, которые следует отнести к валентным колебаниям полуторной C–N связи. В то же время, в ИК-спектре свободного лиганда полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ наблюдаются в области 1642–1671 см⁻¹. Таким образом, данная спектральная картина указывает на снижение порядка C=N связи в полученных соединениях по сравнению с нейтральным Ar^{BIG}-bian лигандом.

Анион-радикальное состояние Ar^{BIG}-bian обуславливает парамагнитные свойства полученных комплексов **1-3**. В спектрах ЭПР соединений **1** (Рис. 18), **2** (Рис. 19) и **3** (Рис. 20) квинтетный сигнал свидетельствует о том, что основной вклад в формирование сверхтонкой структуры вносит

взаимодействие неспаренного электрона с эквивалентными ядрами атомов азота. Так, моделированием ЭПР сигналов для полученных соединений были найдены константы спин-спинового взаимодействия на ядрах азота. В случае комплекса **1** $A_i = 0.458$ мТл ($2 \times {}^{14}\text{N}$) и g -фактор, равный 2.0034, для соединения **2** $A_i = 0.498$ мТл ($2 \times {}^{14}\text{N}$), g -фактор 2.0033, а также $A_i = 0.53$ мТл ($2 \times {}^{14}\text{N}$) и g -фактор, равный 2.0033 для комплекса **3** соответственно.

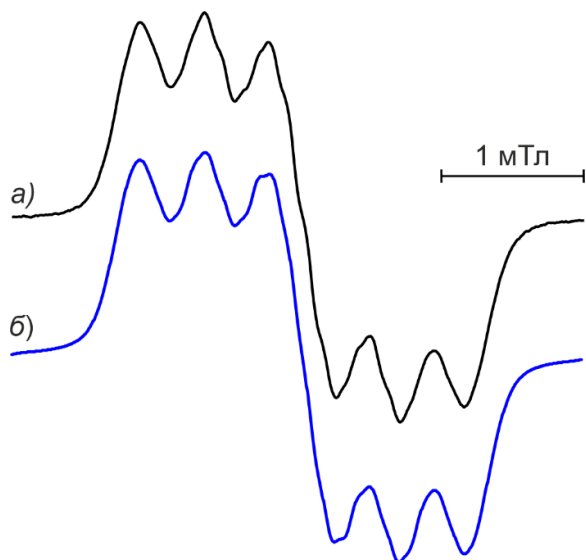


Рисунок 18. Спектр ЭПР соединения **1** в ТГФ (25 °С) (а - экспериментальный, б - моделированный).

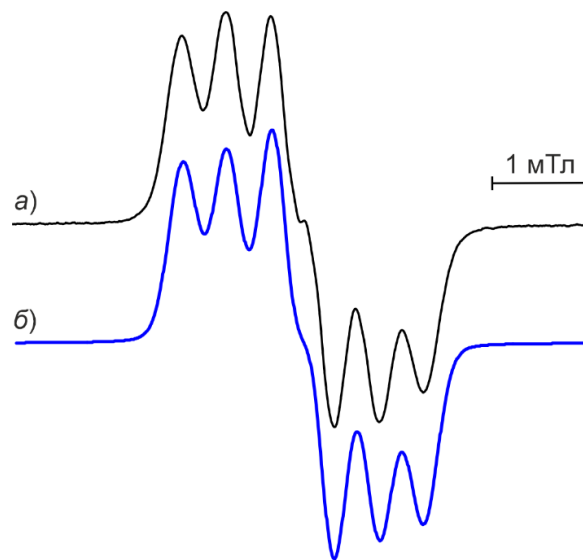


Рисунок 19. Спектр ЭПР соединения **2** в ТГФ (25 °С) (а - экспериментальный, б - моделированный).

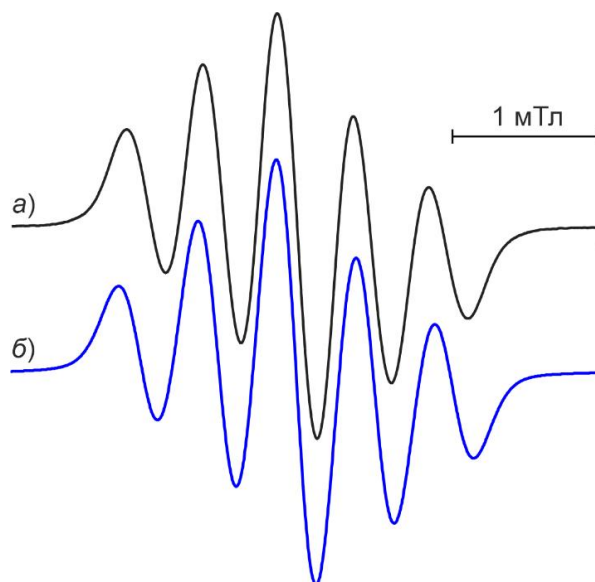


Рисунок 20. Спектр ЭПР соединения **3** в ТГФ (25 °С) (а - экспериментальный, б - моделированный).

Кроме того, в соединении **1** неспаренный электрон также взаимодействует с ядрами атомов лития и тремя группами эквивалентных протонов нафталиновой части. Константы СТВ составили: $A_i = 0.122$ ($1 \times {}^{67}\text{Li}$), $A_i = 0.093$ ($2 \times {}^1\text{H}$), $A_i = 0.089$ ($2 \times {}^1\text{H}$), $A_i = 0.086$ ($2 \times {}^1\text{H}$) мТл, а в случае соединения **2** неспаренный электрон взаимодействует с ядром атома натрия, константа СТВ

которого составила: $A_i = 0.153 (1 \times {}^{23}\text{Na})$. Однако, представленные выше константы взаимодействия не оказывают существенного влияния на формирования СТС спектра по причине их малой величины в сравнении с значениями констант расщепления электрона на ядрах атомов азота. Уширение спектров ЭПР соединений **2** и **3** следует объяснить динамическими процессами в растворах металлокомплексов, обусловленные либо их диссоциацией на разделенные растворителем ионные пары, либо координацией фенильных колец бензгидрильных заместителей (Ph_2CH^-) катионами щелочных металлов. Последнее предположение наглядно подтверждается молекулярными структурами соединений **2** и **3**.

Молекулярные структуры комплексов 1-3. Строение соединений **1-3** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлены на Рисунках 21-23. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединений **1-3** приведены в Таблице 3.

Геометрические параметры комплексов **1-3** согласуются с данными спектроскопии ЭПР и ИК, подтверждая анион-радикальное состояние $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда. В комплексах **1-3** наблюдается уменьшение межатомных расстояний $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ (1.455(4), 1.449(2) и 1.447(3) Å) и увеличение длин связей $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ (1.331(4), 1.330(2) и 1.334(3)), $\text{C}(2)\text{-N}(2)$ (1.322(4), 1.348(2) и 1.352(3)) дииминового фрагмента по сравнению со свободным лигандом [46], где длины связей $\text{C}(1)\text{-C}(2)$, $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ и $\text{C}(2)\text{-N}(2)$ равны 1.515(4), 1.294(4) и 1.283(4) Å соответственно.

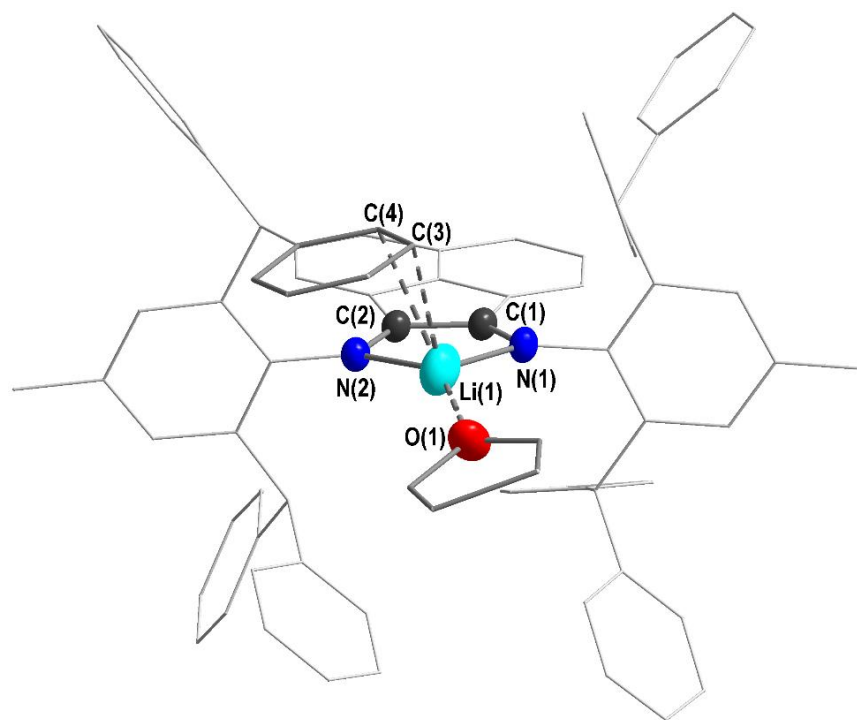


Рисунок 21. Молекулярная структура $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianLi}(\text{THF})]$ (**1**). Здесь и на следующих рисунках тепловые эллипсоиды отображены с 30% вероятностью за исключением нафталинового и дибензгидрильных фрагментов, отображенных схематично. Атомы водорода не показаны.

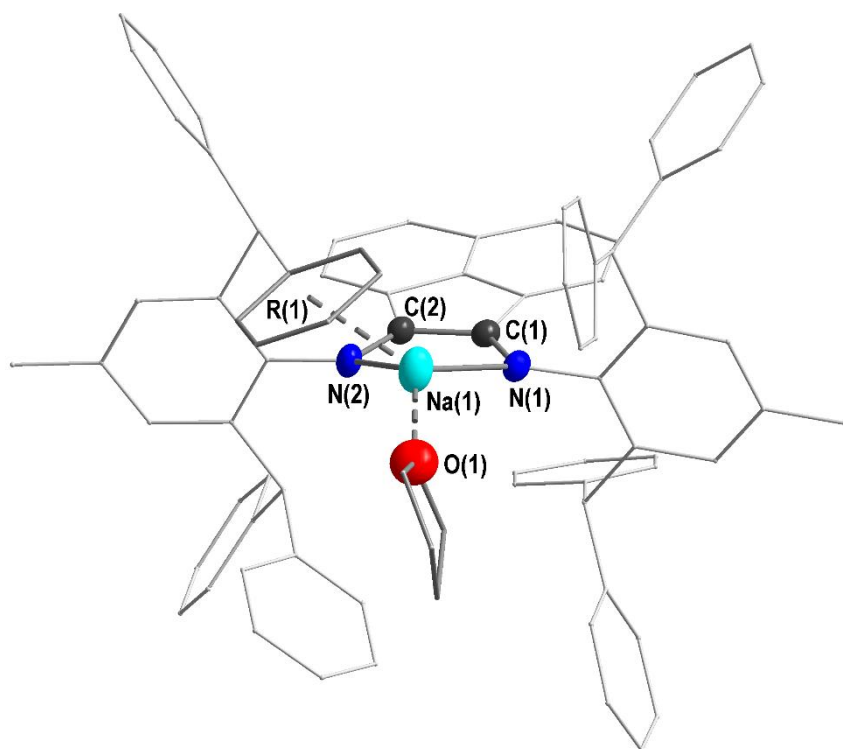


Рисунок 22. Молекулярная структура $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianNa}(\text{THF})]$ (2).

Атомы водорода не показаны.

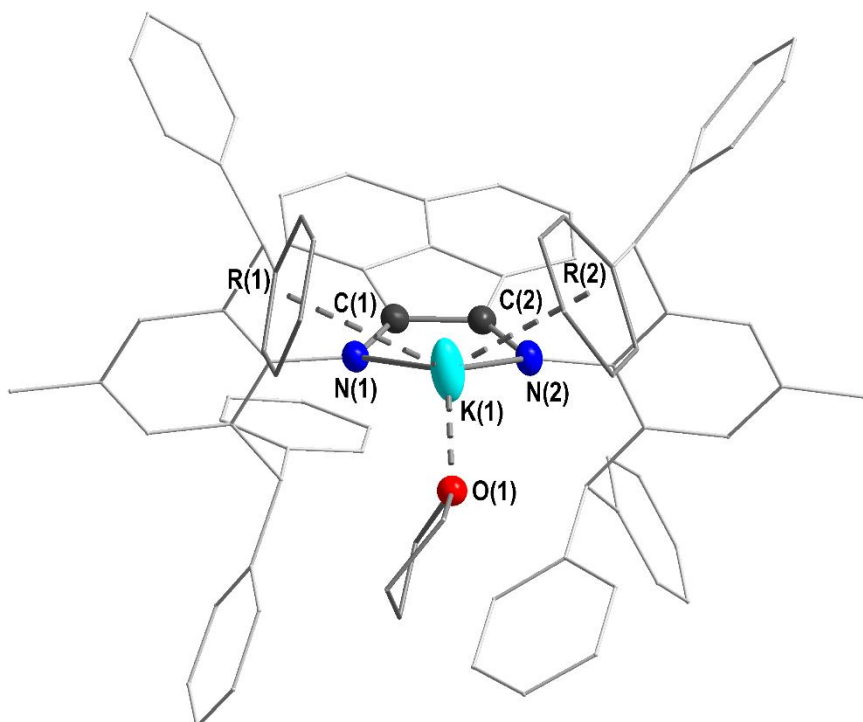


Рисунок 23. Молекулярная структура $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianK}(\text{THF})]$ (3).

Атомы водорода не показаны.

Таблица 3. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединений **1-3** и $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ [46], определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа и DFT расчетов (приведены в скобках).

	$\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$	1	2	3
Длины связей (Å)				
C(1)–C(2)	1.515(4)	1.455(4) (1.457)	1.449(3) (1.464)	1.447(3) (1.463)
C(1)–N(1)	1.294(4)	1.331(4) (1.336)	1.330(2) (1.335)	1.334(3) (1.333)
C(2)–N(2)	1.283(4)	1.322(4) (1.339)	1.348(2) (1.338)	1.352(3) (1.337)
M(1)–N(1)		1.980(8) (1.998)	2.378(3) (2.351)	2.697(3) (2.768)
M(1)–N(2)		2.001(7) (1.985)	2.378(3) (2.351)	2.761(3) (2.758)
M(1)–O(1)		1.87(2) (1.90)	2.195(7) (2.284)	2.496(10) (2.719)
Li(1)···C(3)		2.84 (3.72)		
Li(1)···C(4)		3.25 (4.37)		
M(1)···R(1)			3.11 (3.42)	3.15 (3.23)
M(1)···R(2)				3.64 (4.32)
Углы (°)				
N(1)–C(1)–C(2)	120.4(3)	120.6(3) (120.7)	122.05(1) (122.5)	122.6(2) (123.0)
C(1)–C(2)–N(2)	120.3(3)	121.4(3) (121.1)	121.31(17) (122.5)	121.9(2) (123.1)
C(1)–N(1)–M(1)		103.9(3) (103.7)	108.17(12) (108.1)	111.27(15) (113.4)
C(2)–N(2)–M(1)		103.0(3) (103.7)	108.61(13) (107.9)	109.53(16) (113.3)
N(1)–M(1)–N(2)		90.3(3) (90.6)	74.20(8) (76.2)	63.70(8) (63.76)

В качестве сравнения структурных особенностей полученных соединений следует отметить, что монокристаллическая соль на основе dpp-bian была выделена в индивидуальном состоянии только с использованием бидентатного N,N-донорного лиганда – ТМЭДА [67], что на наш взгляд объясняется динамическими процессами в координационной сфере металла, вызванными низким координационным насыщением атома лития и невозможностью dpp-bian так эффективно экранировать металлоцентр, как это происходит в случае комплекса **1**. С другой стороны, калиевая соль dpp-bian [71] имеет похожее соединению **3** строение металлоцентра. В случае восстановления dpp-bian одним мольным эквивалентом металлического натрия в диэтиловом эфире также происходит восстановление лиганда до анион-радикального состояния, с образованием соответствующей соли. Замена диэтилового эфира на бензол вызывает образование димерной структуры (см. Схема б), в которой атомы натрия взаимодействуют с ароматическими системами 2,6-ди-*изо*-пропилфенильных заместителей при атомах азота dpp-bian лиганда [32]. Синтезированные соединения **1-3** ввиду высокой стерической загруженности заместителей при атомах азота $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, по всей видимости, не способны образовывать подобные димерные ассоциаты.

Длины связей M(1)–N(1) и M(2)–N(2) в соединениях **1-3** аналогичны таковым в комплексах щелочных металлов на основе лигандов с хелатирующим фрагментом N–C–C–N, например, 1,4-диаза-1,3-диенов [40, 135-137], аминотропониминатов [138-141] и аценафтен-1,2-дииминов [32, 71]. Увеличение ионных радиусов щелочных металлов при переходе от лития к натрию, а

затем к калию вызывает не только удлинение связей M–N, но и сопровождается отклонением иона металла от плоскости диимина (**1**: 0.18; **2**: 0.69; **3**: 1.11 Å). В свою очередь, двугранные углы между плоскостями, определяемыми N(1)–M(1)–N(2) и N(1)–C(1)–C(2)–N(2), в комплексах **1**, **2** и **3** составляют 7.5°, 21.3° и 28.6° соответственно. Выход щелочного металла из плоскости дииминового фрагмента в комплексах **2** и **3** объясняется короткими контактами ионов натрия или калия с π-системами фенильных колец (R₁ или R₁ и R₂) бензгидрильных заместителей (Ph₂CH–). Расстояния M···R_{центр} равные 3,11 Å для **2**, а также 3,15 и 3,64 Å в случае **3** можно сравнить с таковыми в N-арилзамещенных амидинатных [142], гуанидинатных [143, 144] триазенидных [145-147] и бис(иминофосфорано)метанидных [148] комплексах металлов 1 группы.

Комплексы щелочных металлов с дианионом Ar^{BIG}-bian

Продолжая исследования структурных особенностей восстановленных щелочными металлами форм, было осуществлено восстановление Ar^{BIG}-bian до дианионного состояния. Продукты **4-6** получены действием на Ar^{BIG}-bian, как и в случае dpp-bian [32], двукратным избытком лития, натрия и калия соответственно (Схема 37) в среде сольватирующих растворителей (ТГФ или ДМЕ).

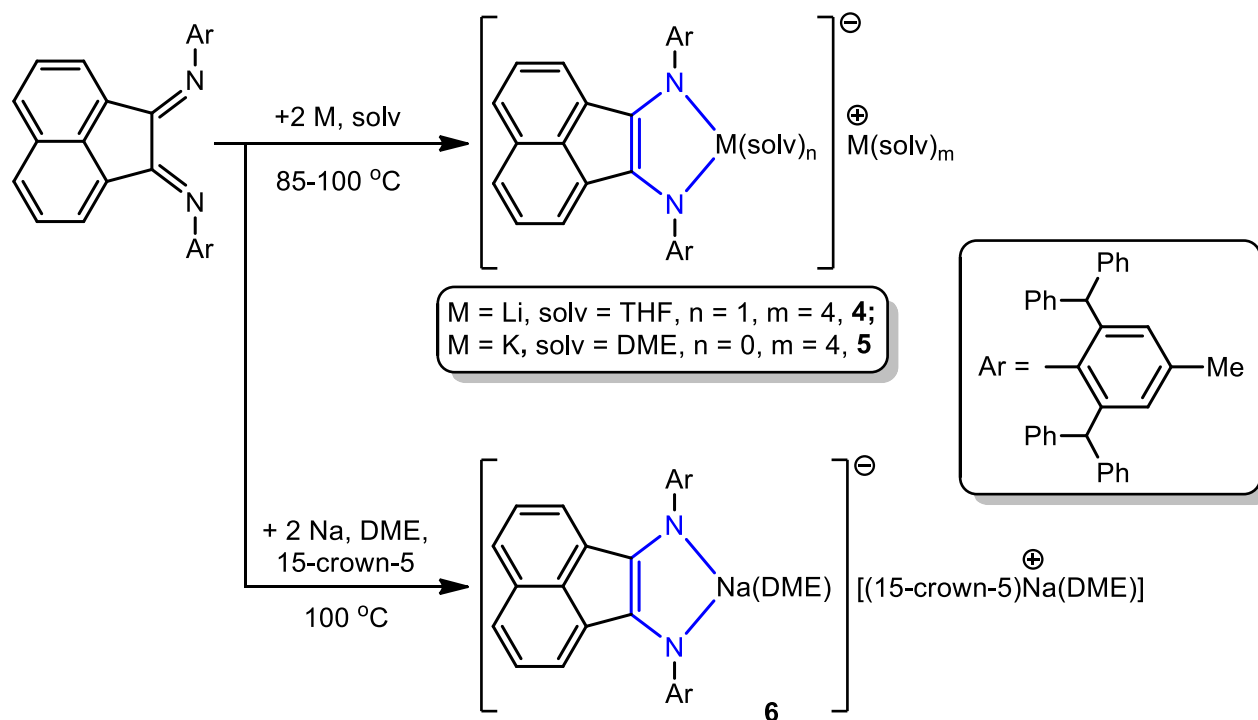


Схема 37. Синтез производных щелочных металлов **4-6** с дианионом Ar^{BIG}-bian.

Реакция лиганда с избытком лития вызывает изменение цвета раствора с оранжевого на коричневый, в то время как, взаимодействие Ar^{BIG}-bian с избытками натрия или калия сопровождается изменением цвета реакционных смесей с оранжевого на зеленый. Однако, в случае динатриевого производного **6** потребовалось добавление краун-эфира (15-crown-5) для

более сильной сольватации одного из ионов натрия, поскольку при использовании ТГФ или ДМЕ не удавалось выделить продукт реакции в индивидуальном состоянии. Комплексы **4-6** выделены в кристаллических состояниях и охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектроскопии, а комплекс **4** удалось охарактеризовать спектроскопией ЯМР.

Дальнейшее снижение порядка связи C–N дииминового фрагмента лиганда при переходе от анион-радикальной к дианионной формам восстановления $\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ сопровождается появлением в ИК-спектрах соединений **4-6** полос поглощения, которые следует отнести к валентным колебаниям одинарных C–N связей. Соответствующие частоты валентных колебаний указанных связей составили 1320, 1289 и 1270 cm^{-1} в случае комплекса **4**; 1323, 1286 и 1262 cm^{-1} для **5**, а также 1319, 1299, 1269 cm^{-1} для соединения **6** соответственно. Аналогичные полосы поглощения наблюдались в дилитиевом комплексе $[\{(\text{tms-bian})\text{Li}_2\}_2]$ [70] и имели близкие к представленным выше значениям частоты: $\nu(\text{C-N}) = 1345, 1291$ и 1248 cm^{-1} . Кроме того, отсутствие полос поглощения в области 1525–1515 cm^{-1} , наблюдаемых в комплексах **1-3** с анион-радикалом $\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, может также свидетельствовать о наличии дианионного состояния лиганда в полученных соединениях

Поскольку дианионные производные Ag-bian диамагнитны, производные щелочных металлов должны иметь соответствующие спектры ^1H ЯМР. К сожалению, в случае молекулярных систем **5** и **6**, зарегистрированные в C_6D_6 , спектры ^1H ЯМР оказались малоинформативны ввиду слабой интенсивности сигналов, вызванной низкой растворимостью комплексов. В то же время, использование в качестве растворителя ТГФ- d^8 хоть и позволило получить пригодные для анализа растворы комплексов **5** и **6** их интерпретацию осложняют множества уширенных сигналов, обусловленных динамическими процессами либо сольватации, либо десольватации ионов натрия или калия молекулами растворителя. Кроме того, подобное уширение сигналов в спектрах ^1H ЯМР может быть вызвано процессами диспропорционирования в растворах комплексов **5** и **6**, сопровождающиеся формированием производных как с анион-радикальными, так и трианионными формами $\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда. Подобные процессы наблюдались ранее при исследовании восстановленных форм dpp-bian [67].

В свою очередь, для дилитиевого производного **4**, несмотря на его плохую растворимость, нам все же удалось зарегистрировать ^1H ЯМР спектр (Рис. 24). Так, синглет в области сильного поля ($\delta = 2.06$ м.д.) соответствует метильным протонам 2,6-добензгидрил-4-метилфенильных заместителей, в то время как, метиновые протоны $\text{Ph}_2\text{CH-}$ групп представлены синглетом ($\delta = 6.52$ м.д.) в области слабого поля. Две попарно эквивалентные группы протонов нафталиновой части лиганда соответствуют двум дублетам с химическими сдвигами 6.37 и 7.06 м.д., последний из которых перекрывается с сигналами протонов фенильных колец бензгидрильных заместителей. Третья группа нафталиновых протонов представлена дублетом-дублетов ($\delta = 6.72$ м.д.).

Слабopольные сигналы в области 6.87–7.34 м.д. соответствуют ароматическим протонам арильных заместителей при атомах азота Ag^{BIG}-bian лиганда.

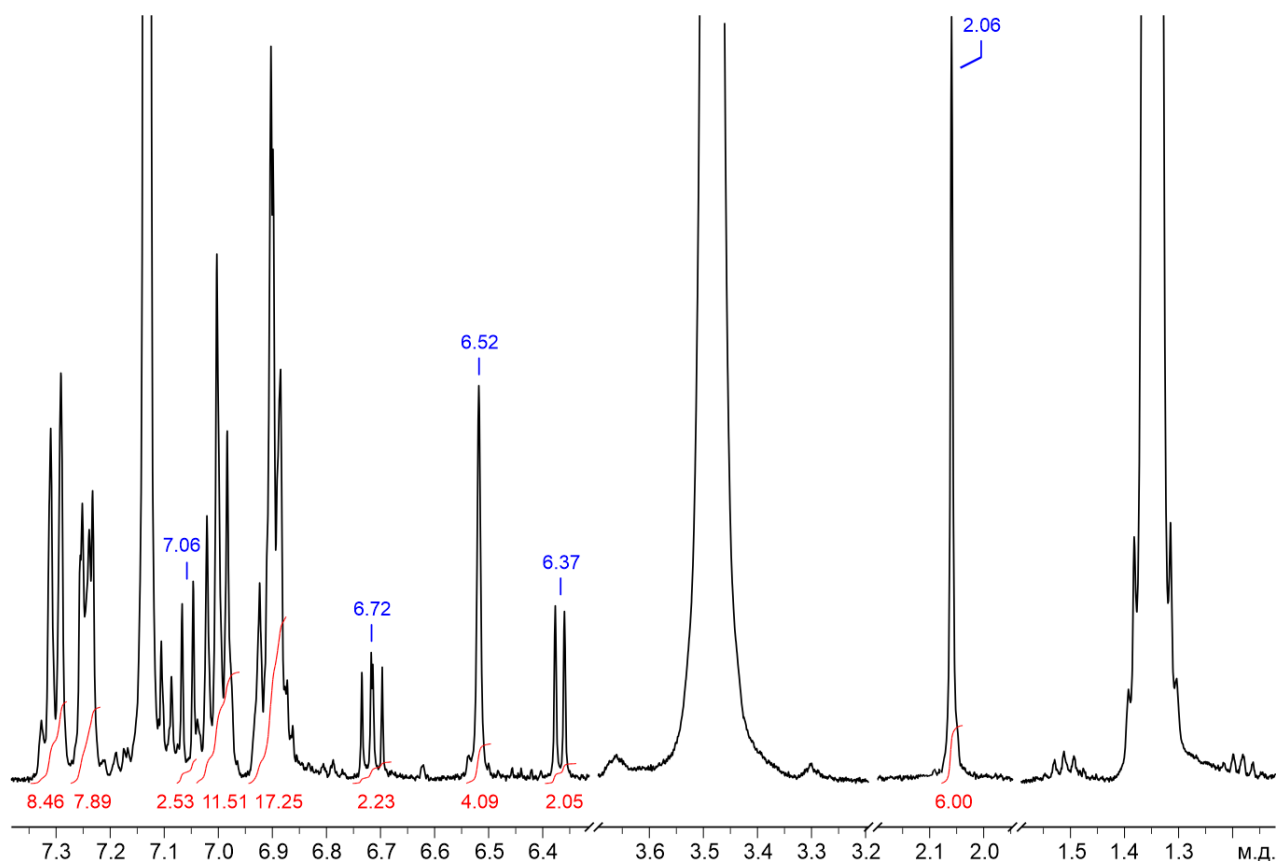


Рисунок 24. ¹H ЯМР спектр соединения **4** (296.9 К, 400 МГц, C₆D₆).

Молекулярные структуры комплексов 4-6. Строение соединений **4-6** было установлено методом рентгеноструктурного анализа при 100(2) К и представлены на Рисунках 25-27. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы в соединениях **4-6** приведены в Таблице 4.

Согласно рентгеноструктурным данным, все полученные соединения (**4-6**) представляют собой сольватно-разделенные ионные пары. Добавление второго эквивалента щелочного металла к лиганду вызывает его восстановление до дианионного состояния, что хорошо видно из анализа длин связей дииминовых фрагментов. В полученных соединениях наблюдается уменьшение длин связей C(1)–C(2), которые составили 1.404(2) Å в случае **4**; 1.4216(19) Å для **5**, а также 1.416(2) Å в комплексе **6**, что близко к значениям двойной связи C=C. В свою очередь, также хорошо заметно характерное для дианионной формы Ag^{BIG}-bian увеличение межатомных расстояний C(1)–N(1) и C(1)–N(2) для **4** (1.3914(19) и 1.3713(19) Å), **5** (1.380(2) и 1.369(2) Å) и **6** (1.3747(18) и 1.3705(18) Å), по сравнению с таковыми расстояниями как в свободном диимине [46], так и в ранее представленных комплексах **1-3**. Кроме того, сопоставление приведенных выше длин связей с аналогичными межатомными расстояниями в динатриевом комплексе, содержащим дианион

dpp-bian, в котором C(1)–C(2), C(1)–N(1) и C(1)–N(2) составили 1.402(4), 1.387(4) 1.386(4) Å, также указывает на наличие дианионной формы лиганда в металлокомплексах **4-6**.

В дилитиевом производно **4** не наблюдается отклонения атома лития от плоскости дииминового фрагмента, что вызвано отсутствием взаимодействия центрального иона металла с π -системами фенильных колец Ph₂CH– групп, как это наблюдалось ранее в случае соединения **1**. Похожая картина наблюдается и в случае динатриевого комплекса **6**, где двугранный угол между плоскостями N(1)–C(1)–C(2)–N(2) и N(1)–M(1)–N(2) составил 8.9°, в то время как, в случае комплекса **2** он имел значение равное 21.3°. Данную особенность, скорее всего, следует объяснить более выгодным, для стабилизации низко-координационных состояний, связыванием лигандцентрированных ионов лития или натрия с дианионом Ar^{BIG}-bian и молекулами растворителя. С другой стороны, несмотря на то, что рентгеноструктурные данные не демонстрируют четко определенных значений таких коротких контактов, анализ межатомного расстояний Na(1)···C(3) равное 3.21 Å в **6** позволяет предполагать об их наличии.

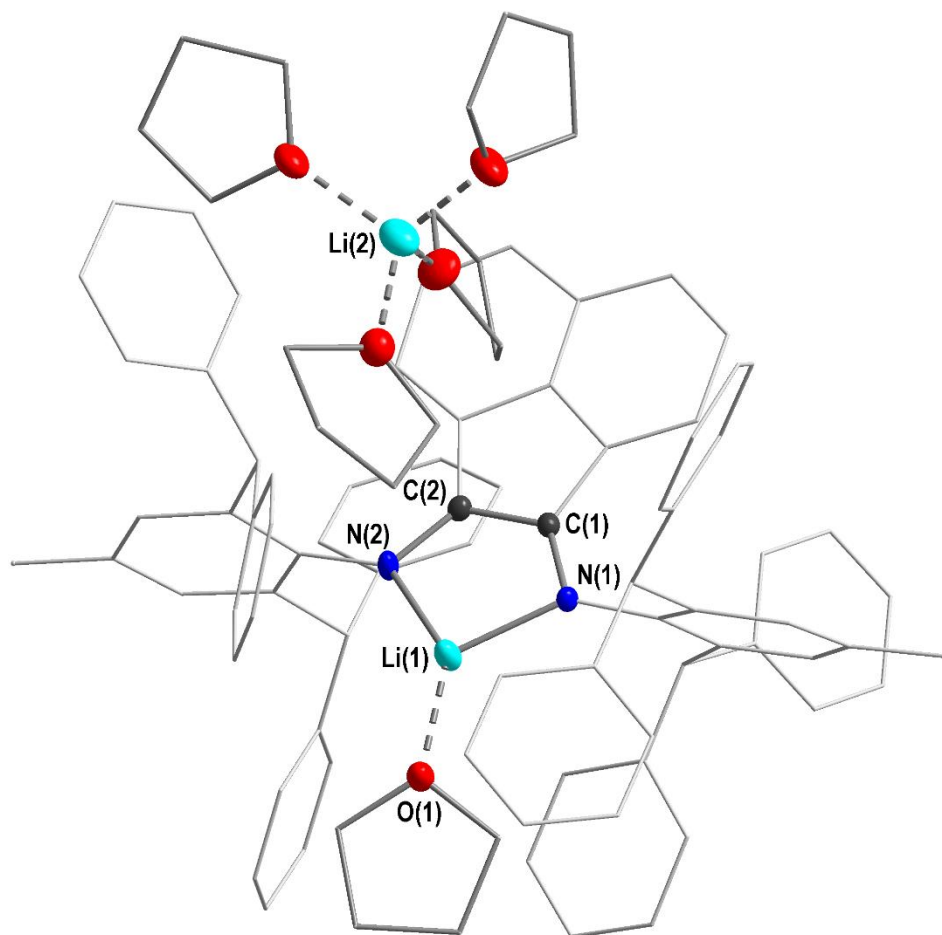


Рисунок 25. Молекулярная структура $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Li}(\text{THF})\}^{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^{+}]$ (**4**).

Атомы водорода не показаны.

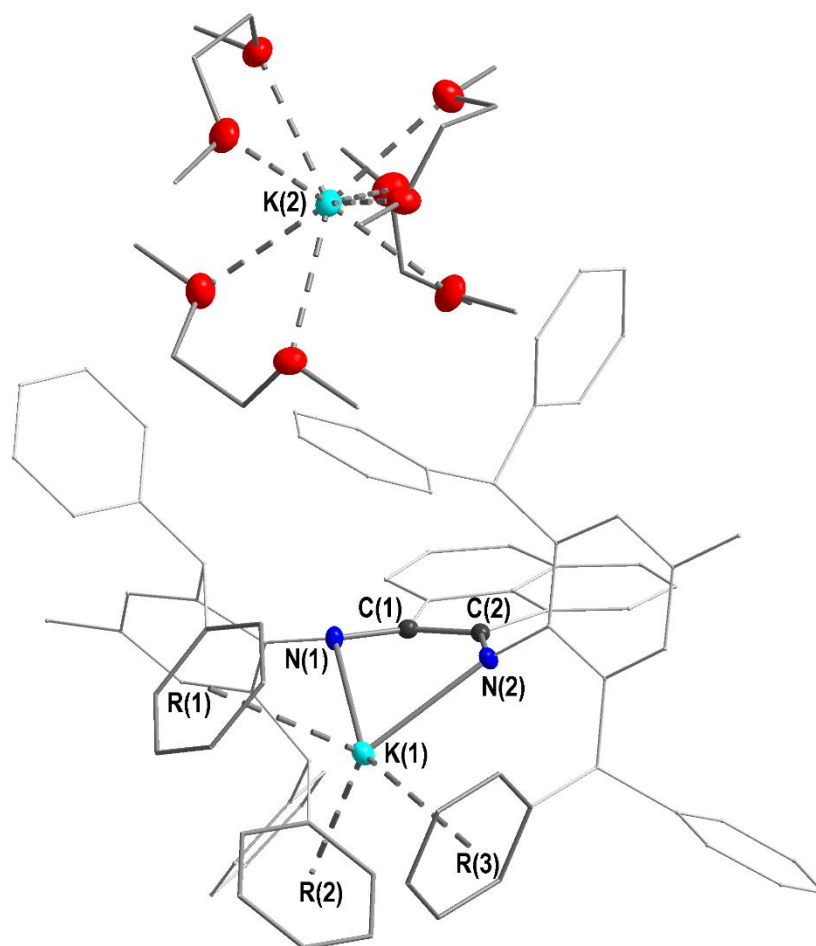


Рисунок 26. Молекулярная структура $[\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianK}\}^{-}\{\text{K}(\text{DME})_4\}^{+}]$ (5).

Атомы водорода не показаны.

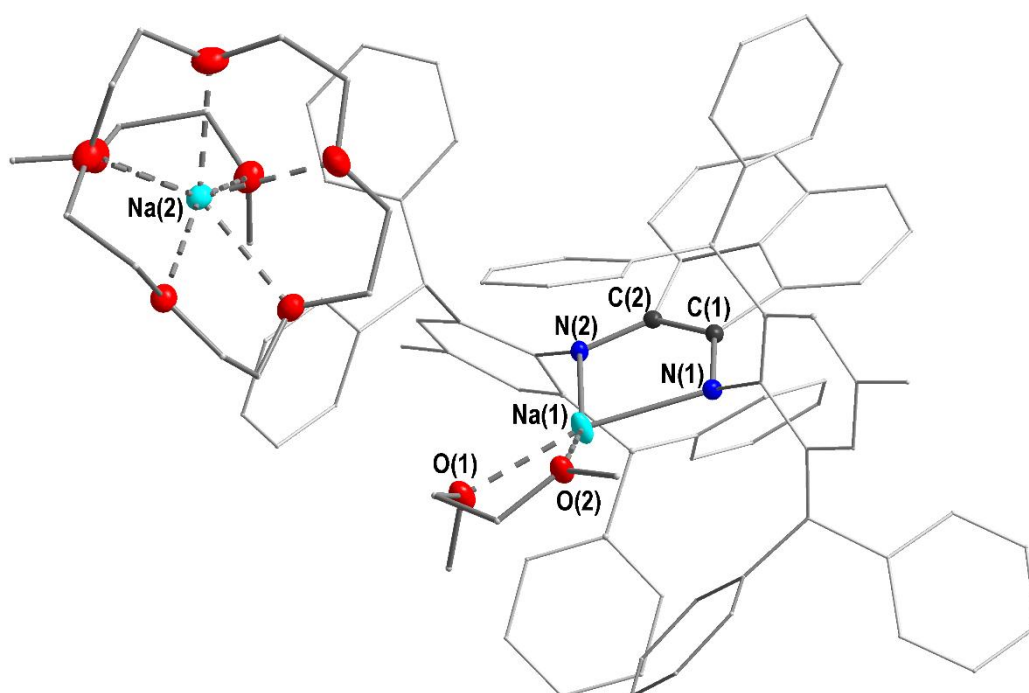


Рисунок 27. Молекулярная структура $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Na}(\text{DME})\}^{-}\{(15\text{-crown-5})\text{Na}(\text{DME})\}^{+}]$ (6).

Атомы водорода не показаны.

Таблица 4. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединений **4-6** и $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ [46], определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

	$\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$	4	5	6
Длины связей (Å)				
C(1)–C(2)	1.515(4)	1.404(2)	1.416(2)	1.4216(19)
C(1)–N(1)	1.294(4)	1.3914(19)	1.380(2)	1.3747(18)
C(2)–N(2)	1.283(4)	1.3713(19)	1.369(2)	1.3705(18)
M(1)–N(1)		1.930(3)	2.7114(12)	2.3237(17)
M(1)–N(2)		1.941(3)	2.6594(12)	2.3423(16)
M(1)···R(1)			3.11	
M(1)···R(2)			3.08	
M(1)···R(3)			3.22	
Углы (°)				
N(1)–C(1)–C(2)	120.4(3)	121.33(13)	122.21(12)	124.31(15)
C(1)–C(2)–N(2)	120.3(3)	120.94(13)	126.09(13)	124.55(15)
C(1)–N(1)–M(1)		101.52(12)	102.43(8)	105.19(10)
C(2)–N(2)–M(1)		102.11(12)	104.72(8)	105.33(10)
N(1)–M(1)–N(2)		94.10(13)	67.16(4)	79.24(6)

В тоже самое время, в случае дикалиевого производного **5** реализуется обратная ситуация. В отличие от соединений **4, 6** ион калия, связанный с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, экранирован и не может координировать молекулы растворителя. Ориентация плоскостей Ph колец в направлении иона калия и короткие расстояния K(1)···R(центр) (3.110(1), 3.083(0) и 3.215(1) Å) указывают на электростатическое взаимодействия иона калия с π -системами фенильных колец, что соотносится как с особенностями строения обнаруженными в соединениях **2** и **3**, так и с литературными данными [142-148]. Данная особенность приводит к большему отклонению атома калия от плоскости дииминового фрагмента (диэдральный угол 37.1°) в отличие от комплекса **3**, в котором аналогичный угол составил 28.6° .

Незначительные уменьшения длин связей M(1)–N(1) и M(1)–N(2) в комплексах **4** (1.930(3) и 1.941(3) Å), **5** (2.7114(12) и 2.6594(12) Å), а также в **6** (2.3237(17) и 2.3423(16) Å) по сравнению с металлокомплексами **1-3**, содержащими анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, может свидетельствовать о несколько более прочном связывании щелочных металлов с дианионой формой лиганда.

Таким образом установлено, что щелочные металлы способны восстанавливать $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ также как и dpp-bian [32, 67] по крайней мере до моно- и дианионного состояний. Молекулярные структуры установленные для соединений **1-6** демонстрируют несколько отличительных черт для данных систем: (1) в отличие от комплексов щелочных металлов с dpp-bian [32] и tms-bian [70] лигандами $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ производные не образуют димеров, поскольку ионы металлов в них экранированы объемными заместителями при атомах азота; (2) координационная ненасыщенность ионов металлов компенсируется взаимодействием с π -системами фенильных колец, которое носит в основном электростатический характер.

2.2. Синтез производных магния, содержащих Ar^{BIG}-bian.

Бисамиды магния с дианионом Ar^{BIG}-bian.

Взаимодействием Ar^{BIG}-bian с магнием в присутствии каталитического количества MgI₂ в ТГФ происходит восстановление лиганда до дианионного состояния (Схема 38). Реакция сопровождается изменением цвета раствора с темно-оранжевого на темно-зеленый с образованием комплекса [Ar^{BIG}-bianMg(THF)₂] (**7**), который был выделен в кристаллическом состоянии с выходом 88 % и охарактеризовано спектральными методами, а так же методом PCA [149].

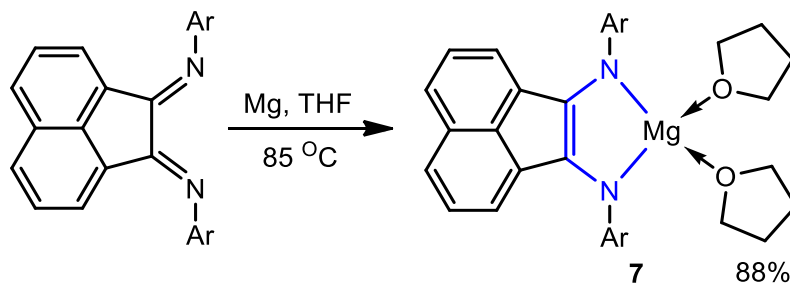


Схема 38 Восстановление Ar^{BIG}-bian магнием.

С целью получения бессольватного производного магния была проведена замена растворителя с ТГФ на толуол, в полученном (*in situ*) комплексе **7**, с последующим нагреванием при 120 °С в течение 24 часов. В данном случае процесс сопровождался изменением цвета раствора с темно-зеленого на коричневый и приводит к образованию [Ar^{BIG}-bianMg(THF)] (**8**) (Схема 39). При этом, однако, из координационной сферы магния удается удалить лишь одну молекулу тетрагидрофурана. Комплекс **8** также выделен в кристаллическом состоянии и охарактеризован ИК-спектроскопией и PCA.

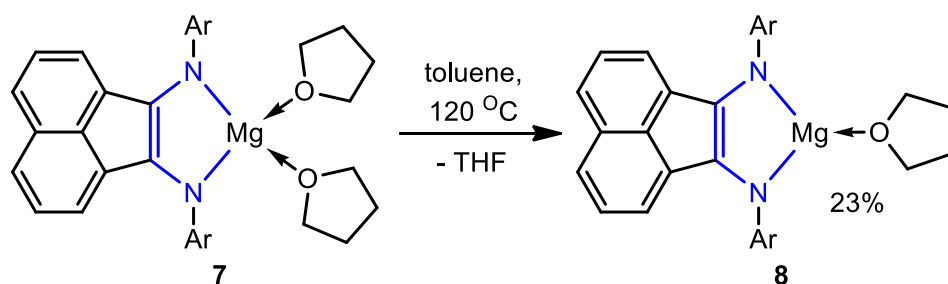


Схема 39. Элиминирование одной молекулы ТГФ из координационной сферы магния.

ИК спектр комплекса **7** содержит полосы поглощения с частотами: 1306, 1287 и 1261 см⁻¹, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям одинарной C–N связи в дианионе Ar^{BIG}-bian. Схожая спектральная картина наблюдается в случае рассмотрения аналогичного комплекса магния с дианионом dpp-bian. В соединении [dpp-bianMg(THF)₃] валентные колебания C–N связей представлены широкой полосой поглощения с частотой, примерно, 1300 см⁻¹ [72]. В тоже самое время, ИК-спектр комплекса **8** практически идентичен **7**. Здесь,

полосы поглощений валентных колебаний одинарной C–N связей имеют частоты: 1312, 1289 и 1268 cm^{-1} соответственно.

^1H ЯМР спектр (Рис. 28) соединения **7**, зарегистрированный в тетрагидрофуране- d_8 , содержит набор хорошо разрешенных сигналов. Метильные протоны бензгидриларильных заместителей представлены синглетом в области сильного поля с химическим сдвигом 2.10 м.д. Сигналы шести попарно эквивалентных протонов нафталинового фрагмента $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$ представлены двумя дублетами ($\delta = 5.47$ и 6.78 м.д.) и дублетом-дублетов ($\delta = 6.38$ м.д.). Дублет одной из двух групп эквивалентных нафталиновых протонов ($\delta = 6.78$ м.д.) перекрывается с сигналом в форме синглета ($\delta = 6.80$ м.д.), который относится к четырем эквивалентным *мета*-протонам арильного фрагмента при атомах азота лиганда. Такое отнесение сигналов было установлено из анализа корреляционного спектра COSY ^1H – ^1H . Другой синглет ($\delta = 6.58$ м.д.) относится к четырем эквивалентным метиновым протонам бензгидрильных (Ph_2CH) групп. Ароматические протоны фенильных колец представлены в спектре тремя мультиплетами сигналов в области 7.10–6.85 м.д. Кроме того, в спектре наблюдаются два интенсивных сигнала в виде синглетов ($\delta = 3.60$ и 1.74 м.д.), относящихся к протонам координированных к атому магния молекул ТГФ, сопоставление интегральных интенсивностей которых, позволило сделать вывод о координации металлоцентром двух молекул ТГФ, что в свою очередь согласуется с данными РСА.

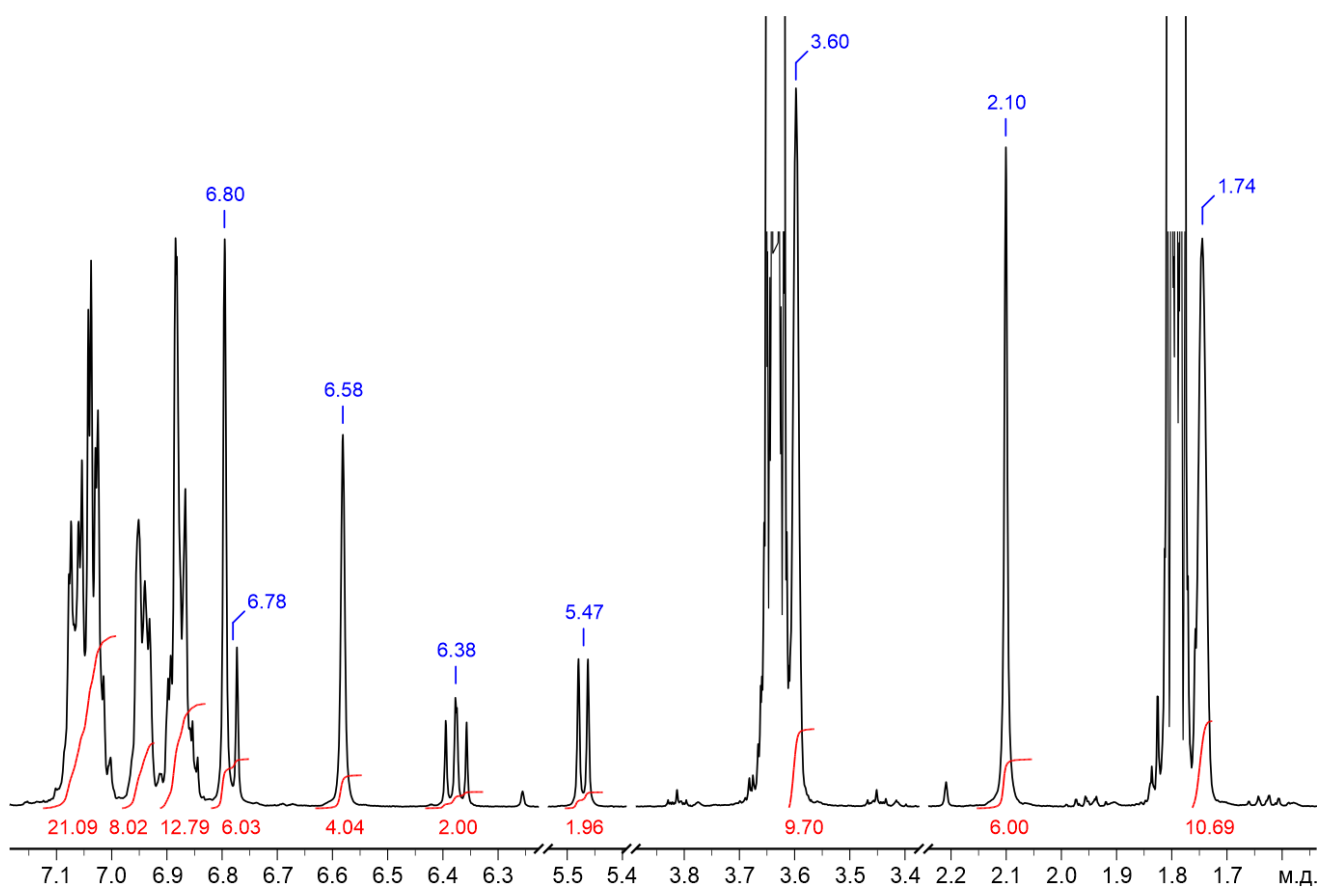


Рисунок 28. ^1H ЯМР спектр соединения **7** (296.5 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

К сожалению, спектр ^1H ЯМР для соединения **8**, зарегистрированный в C_6D_6 , оказался неинформативным вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности по причине низкой растворимости комплекса.

Молекулярная структура комплексов 7, 8. Строение полученных соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлены на Рисунках 29, 30. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединений **7, 8** приведены в Таблице 5.

Согласно данным РСА, в отличие от комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ [72], соединение **7** кристаллизуется из раствора ТГФ только с двумя координированными металлом молекулами ТГФ, атом магния имеет координационное число равное четырем. Данное отличие вызвано большей степенью экранирования металлоцентра объемными заместителями $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Ar}^{\text{BIG}}-\text{bian}$ лиганда по сравнению с известным магниевым комплексом на основе dpp-bian . Длины связей $\text{N}(1)-\text{Mg}(1)$, $\text{N}(2)-\text{Mg}(1)$ в **7** составили: 2.017(4) и 2.011(4) Å, что несколько меньше соответствующих расстояний $\text{N}-\text{Mg}$ (2.045(5) и 2.105(5) Å) в соединении $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ [72], но сопоставимы с таковыми в четырехкоординационном комплексе $[(\text{dtb-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ [73], где расстояния $\text{N}(1)-\text{Mg}(1)$, $\text{N}(2)-\text{Mg}(1)$ имеют значения равные 2.007(2) и 2.011(2) Å соответственно. Межатомные расстояния дииминовых фрагментов $\text{C}(1)-\text{C}(2)$, $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ и $\text{C}(2)-\text{N}(2)$ в комплексах **7** и **8**, в обоих случаях, подтверждают дианионную форму лиганда и имеют величины равные 1.384(7), 1.415(6) и 1.393(6) Å для **7**, и 1.3936(19), 1.4045(19) и 1.3927(18) Å в комплексе **8**.

В соединении **7**, как и в случае $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$, наблюдается отклонение атома металла от плоскости дииминового фрагмента, которое нельзя объяснить коротким контактом между ионом магния и фенильными кольцами арильных заместителей, что отчетливо наблюдалось в случае комплексов щелочных металлов **2, 3** и **5**. Диэдральный угол между плоскостями, в которых находятся группы атомов $\text{N}(1)-\text{Mg}(1)-\text{N}(2)$ и $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$ составляет 20.6° и значительно больше, чем в сравниваемом бисамиде магния на основе dpp-bian [72], где диэдральный угол составляет 5.7° . Для соединения **7** наблюдается аналогичная $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ [72] структурная особенность, когда одна из молекул тетрагидрофурана помещается в «карман», образованный двумя фенильными кольцами бензгидрильных заместителей, что по всей видимости обуславливает отклонение атома магния от плоскости $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ фрагмента, равное 0.49 Å. Похожие структурные особенности наблюдаются и в случае ближайших аналогов – бисамидов магния, содержащих в качестве лигандов 1,4-диаза-1,3-диены [150, 151] и фенантрендиимины [152, 153].

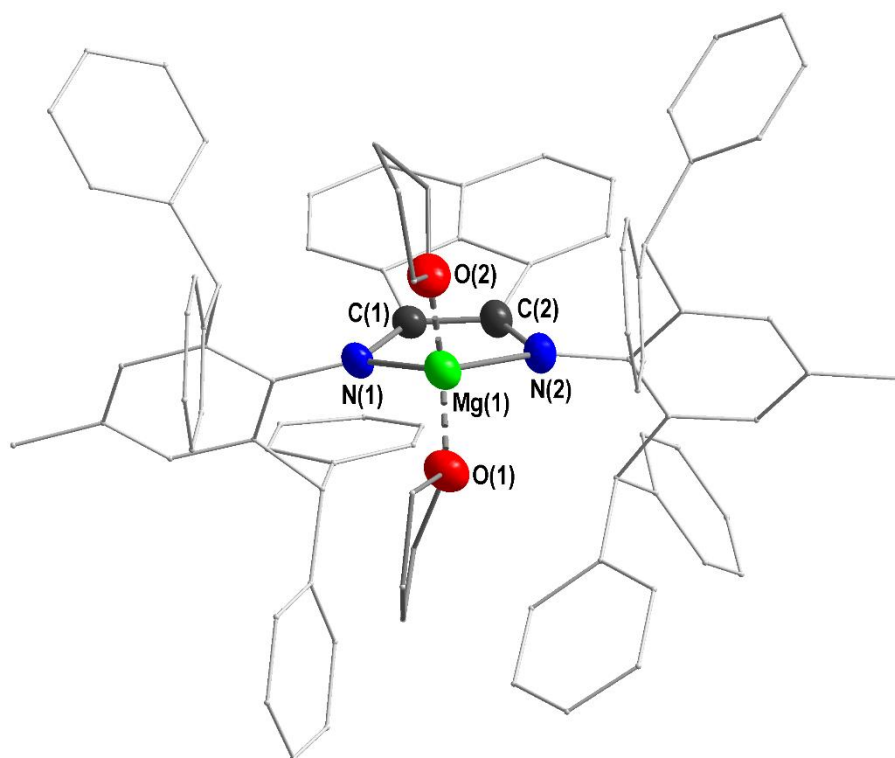


Рисунок 29. Молекулярная структура $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\text{THF})_2]$ (7).

Атомы водорода не показаны.

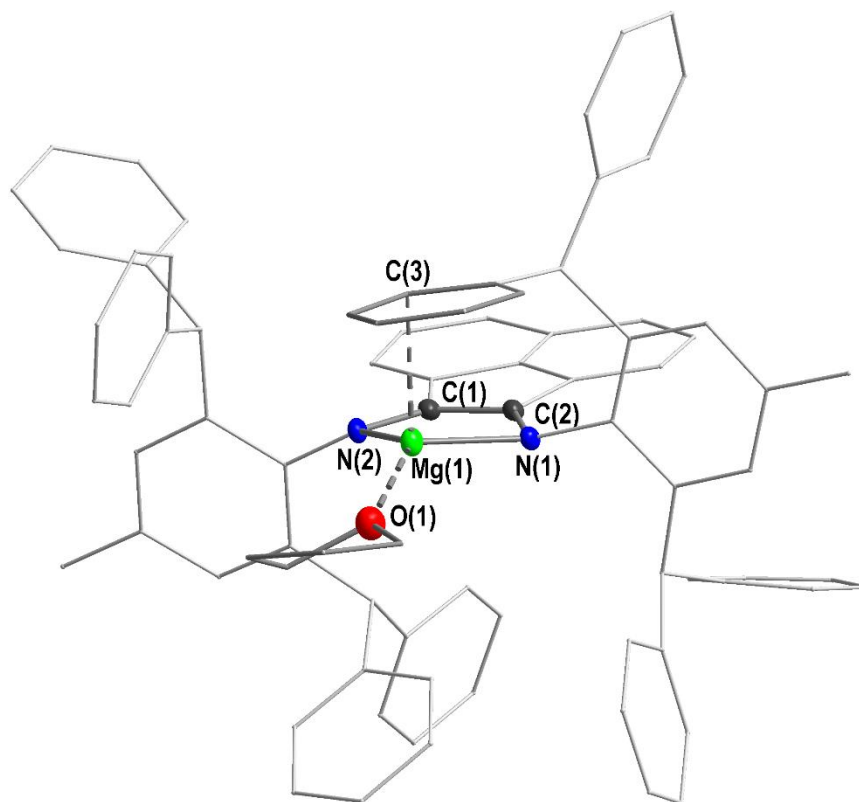


Рисунок 30. Молекулярная структура $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\text{THF})]$ (8).

Атомы водорода не показаны.

Таблица 5. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **7** и **8**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

	7	8
Длины связей (Å)		
C(1)–C(2)	1.384(7)	1.3936(19)
C(1)–N(1)	1.415(6)	1.4045(19)
C(2)–N(2)	1.393(6)	1.3927(18)
Mg(1)–N(1)	2.017(4)	1.9826(13)
Mg(1)–N(2)	2.011(4)	1.9888(13)
Mg(1)–O(1)	1.980(5)	1.9693(14)
Mg(1)–O(2)	2.017(4)	
Mg(1)···C(3)		2.527(1)
Углы (°)		
C(2)–C(1)–N(1)	121.67(41)	121.88(13)
C(1)–C(2)–N(2)	123.62(48)	120.76(13)
C(1)–N(1)–Mg(1)	99.32(22)	101.54(9)
C(2)–N(2)–Mg(1)	99.06(29)	101.96(9)
N(1)–Mg(1)–N(2)	91.98(17)	91.70(5)

В комплексе **8**, по сравнению с комплексом **7**, наблюдается незначительное уменьшение длин связей C(1)–N(1), C(2)–N(2), N(1)–Mg(1) и N(2)–Mg(1), а также увеличение межатомного расстояния C(1)–C(2) дииминового фрагмента. В данном случае координационное число атома магния равно трем. Свободное пространство в координационной сфере магния в соединении **8** занимает одно фенильное кольцо бензгидрильного заместителя за счет их электростатического взаимодействия. Значение такого короткого контакта Mg(1)···C(3) составляет 2.527(1) Å, что сопоставимо со значениями обнаруженными на β-дикетиминатных производных магния [154-155] и их катионных π-ареновых комплексах [156-157], в которых величина коротких контактов магний–арен не превышает 2.7 Å. Такое взаимодействие, по всей видимости, вызывает выход атома магния из плоскости дииминового (N–C–C–N) фрагмента на 0.33 Å, а двугранный угол между плоскостями N(1)–Mg(1)–N(2) и N(1)–C(1)–C(2)–N(2) составляет 13.8°.

Синтез йодсодержащего комплекса магния с анион-радикалом Ar^{BIG}-bian

Придерживаясь идеи получения низко-координационных производных магния, нами было проведено восстановление Ar^{BIG}-bian избытком магния в присутствии 0.5 мольных эквивалентов йода в несольватирующей среде толуола (Схема 40). В ходе реакции цвет реакционной смеси изменился с малинового на красный. Однако, выделить индивидуальное соединение, которое по нашим предположениям представляет собой мономерный комплекс **9'** (Схема 40) как из толуола, так и других углеводородных растворителей не удалось, что, скорее всего, объясняется ассоциативными процессами полученного соединения с образованием олиго- или полимерных структур. Замена растворителя с толуола на ТГФ (Схема 40) позволила выделить из реакционной смеси мономерный

комплекс $[(Ar^{BIG}\text{-bian})MgI(THF)]$ (**9**) в кристаллическом состоянии с выходом 84 %, который был охарактеризован как спектрально, так и рентгеноструктурно.

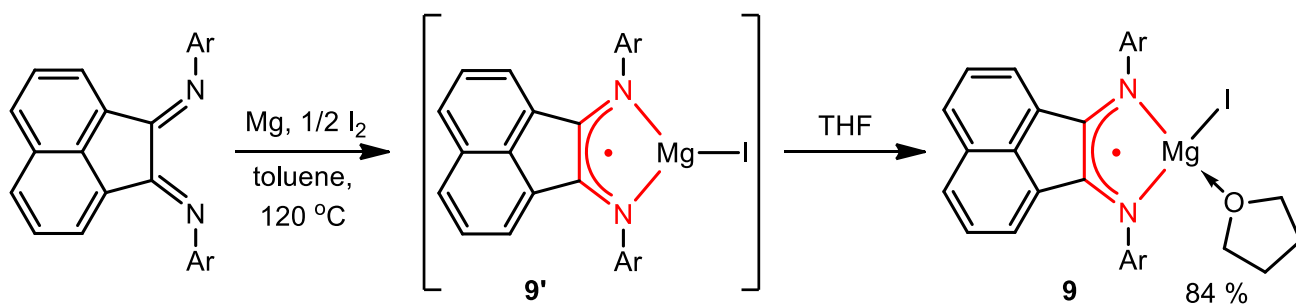


Схема 40. Синтез йодсодержащего производного магния с анион-радикалом $Ar^{BIG}\text{-bian}$.

ИК-спектр комплекса **9** содержит узкую полосу поглощения средней интенсивности с частотой 1513 см^{-1} , которую следует отнести к валентным колебаниям полуторной C–N связи. Снижение порядка C=N связи в йодсодержащем производном магния по сравнению с нейтральным лигандом, указывает на наличие в соединении **9** анион-радикальной формы лиганда. Похожая спектральная картина наблюдалась ранее в комплексах щелочных металлов **1-3** с анион-радикальной формой $Ar^{BIG}\text{-bian}$. Кроме того, представленные данные согласуются со спектральной картиной для ранее описанных галогенсодержащих систем щелочноземельных металлов на основе $dpp\text{-bian}$ [79, 80], в которых полосы поглощения полуторных связей C–N находились в области $1520\text{--}1540\text{ см}^{-1}$.

В спектре ЭПР соединения **9** (Рис. 31) основной вклад в формирование сверхтонкой структуры вносит взаимодействие неспаренного электрона с эквивалентными ядрами атомов азота. Уширение линий, в данном случае, обусловлено наличием квадрупольных ядер ^{25}Mg и ^{127}I в составе комплекса **9**.

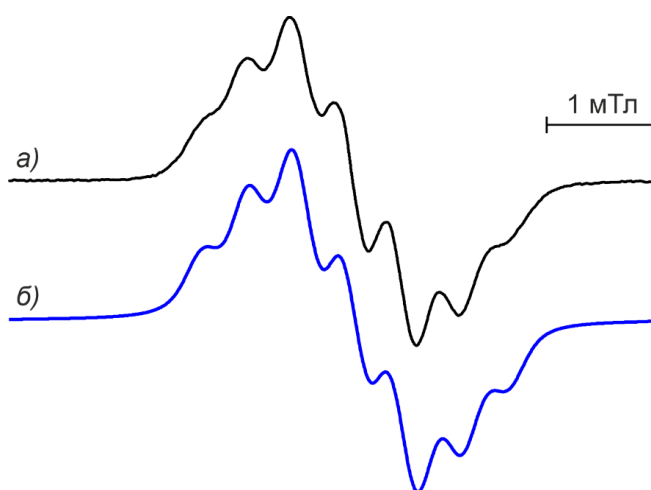


Рисунок 31. Спектр ЭПР соединения **9** в ТГФ (25 °C) (а - экспериментальный, б - моделированный).

Моделированием ЭПР сигнала для **9** были определены константы спин-спинового взаимодействия на ядрах азота и ядре атома йода, которые составили: $A_i = 0.424$ мТл ($2 \times {}^{14}\text{N}$) и $A_i = 0.189$ мТл ($1 \times {}^{127}\text{I}$), а также g -фактор, равный 2.0028.

Молекулярная структура комплекса 9. Строение соединения **9** установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 32. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **9** приведены в Таблице 6.

Геометрическое кружение металлоцентра в мономерном комплексе **9** представляет собой искаженный тетраэдр (геометрический индекс $\tau_4 = 0.81$) [158]. Анализ рентгеноструктурных данных демонстрирует уменьшение отклонения атома магния от плоскости дииминового фрагмента. Так, диэдральный угол, образованный плоскостями N(1)–Mg(1)–N(2) и N(1)–C(1)–C(2)–N(2), составил 9.3° , в отличие от бисамидов магния **7** (20.6°) и **8** (13.8°). Увеличение длин связей C(1)–C(2) ($1.446(6)$ Å), а также C(1)–N(1) и C(2)–N(2) ($1.337(5)$ и $1.340(6)$ Å) дииминового фрагмента по сравнению со свободным лигандом указывает на наличие в составе **9** анион-радикальной формы лиганда. Для сравнения, бисамиды **7** и **8**, металлоцентры которых хелатированны дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, имеют значение длин связей C(1)–C(2) ($1.384(7)$ Å для **7**; $1.3936(19)$ Å в случае **8**) и C(1)–N(1) и C(2)–N(2) ($1.415(6)$ и $1.393(6)$ Å для **7**, а также $1.4045(19)$ и $1.3927(18)$ Å). Кроме того, длины связей дииминового фрагмента в похожих галогенсодержащих производных магния и кальция [79, 80], содержащих анион-радикал dpp-bian , согласуются со значениями представленными для соединения **9**. Например, в соединении $[(\text{dpp-bian})\text{MgI}(\text{DME})]$ [79] межатомные расстояния C(1)–C(2), C(1)–N(1) и C(2)–N(2) составили: $1.438(5)$, $1.336(4)$ и $1.328(4)$ Å соответственно.

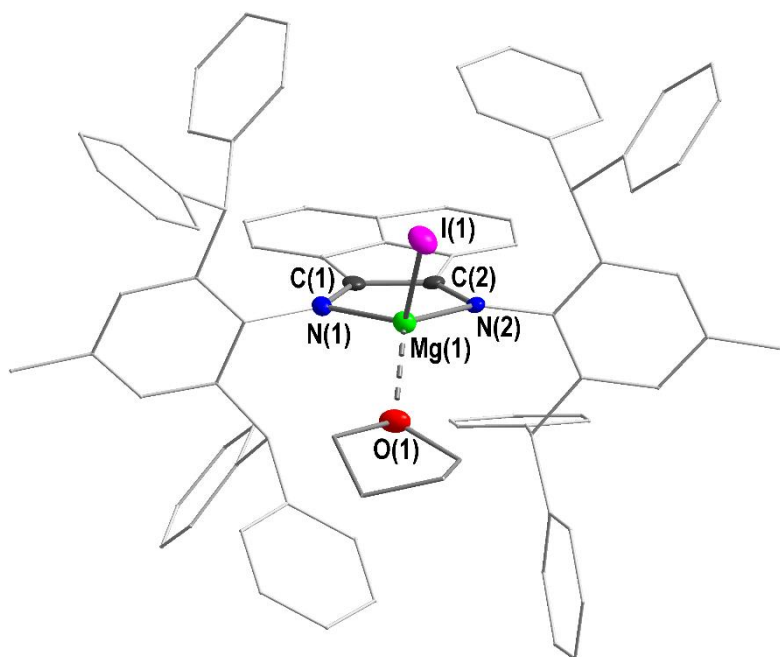


Рисунок 32. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{MgI}(\text{THF})]$ (**9**).

Атомы водорода не показаны.

Таблица 6. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **9**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

9	
Длины связей (Å)	
C(1)–C(2)	1.446(6)
C(1)–N(1)	1.337(5)
C(2)–N(2)	1.340(6)
Mg(1)–N(1)	2.053(4)
Mg(1)–N(2)	2.073(4)
Mg(1)–I(1)	2.6832(16)
Углы (°)	
N(1)–Mg(1)–N(2)	85.45(15)
N(1)–Mg(1)–O(1)	111.08(16)
N(2)–Mg(1)–O(1)	122.11(15)
O(1)–Mg(1)–I(1)	97.94(11)
N(1)–Mg(1)–I(1)	124.06(12)
N(2)–Mg(1)–I(1)	118.19(12)

В свою очередь, наблюдается незначительное увеличение длин связей Mg(1)–N(1) и Mg(1)–N(2), значение которых составили: 2.053(4) и 2.073(4) Å, по сравнению, с ранее представленными комплексами **7** и **8**, что также указывает на наличие анион-радикальной формы лиганда в соединении **9**. Продемонстрированные значения длин связей Mg–N комплекса **9** короче таковых расстояний Mg(1)–N(1) и Mg(1)–N(2) в галогенсодержащих комплексах магния [(**dpp-bian**)MgCl(THF)]₂ (2.123(3) и 2.130(3) Å) и [(**dpp-bian**)MgI(DME)] (2.104(3) и 2.117(3) Å) [79], что может указывать на более прочное связывание с атомом магния анион-радикала Ar^{BIG}-bian по сравнению с **dpp-bian**. Сопоставление межатомного расстояния Mg(1)–I(1), которое имеет значение равное 2.6832(16) Å, с длиной связи Mg–I в соединении [(**dpp-bian**)MgI(DME)] показало, что в последнем она имеет несколько большее значение, которое составило 2.7420(11) Å.

Синтез йодсодержащего димерного комплекса магния с дианионом Ar^{BIG}-bian

С целью получения бессольватного магниевое производного с дианионом Ar^{BIG}-bian или соединения со связью Mg–Mg, аналогичного комплексам на основе 1,4-диаза-1,3-диена [159], фенантрениидимина [160] и β-дикетиминатов [161-164], было проведено восстановление калием соединения **9'**, полученного *in situ* в толуоле (Схема 41). После добавления калия к раствору **9'** реакция сопровождается изменением цвета реакционной смеси с красного на коричневый. Вопреки ожидаемому, реакция не сопровождается элиминирования йодида калия и приводит к продукту восстановления лиганда калием до дианиона – димерному комплексу [(Ar^{BIG}-bianMg(μ-I)K)₂] (**10**) с выходом 60 %, что в свою очередь, подтверждает существование бессольватного йодсодержащего производного **9'**.

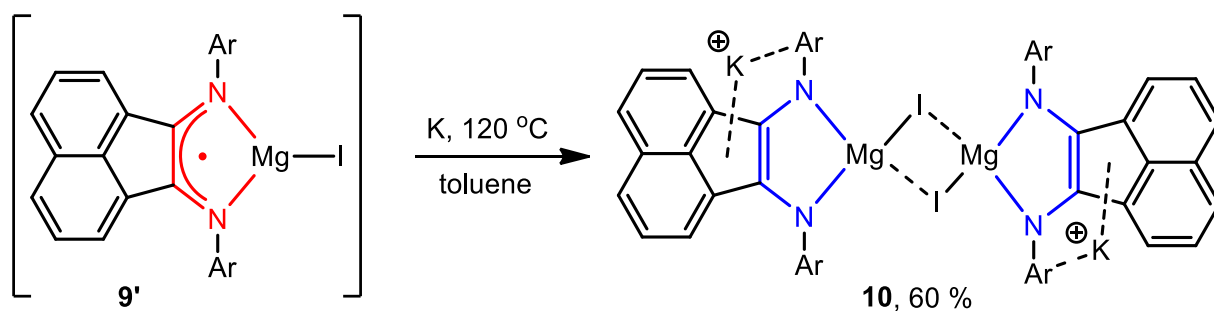


Схема 41. Синтез гетеробиметаллического производного магния **10**.

Анализ ИК-спектра соединения **10** позволяет сделать вывод о наличии в его составе дианиона $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, поскольку присутствуют полосы поглощения характерные для валентных колебаний одинарной C–N связи, которым соответствуют следующие частоты 1309, 1289 и 1264 cm^{-1} . Данные значения практически идентично частотам валентных колебаний аналогичных связей в комплексе **7** ($\nu(\text{C-N}) = 1306, 1287$ и 1261 cm^{-1}), который также содержит дианионную форму $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда.

К сожалению, зарегистрированный нами спектр ^1H ЯМР в C_6D_6 оказался неинформативным вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности вследствие низкой растворимости комплекса **10**. С другой стороны, использование в качестве растворителя ТГФ- d^8 , скорее всего, сопровождалось бы разрушением ассоциата **10** за счет координации растворителя к металлоцентру, элиминированием йодида калия и образованием ранее представленного бисамида магния **7**.

Молекулярная структура комплекса 10. Строение соединения **10** установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 33. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **10** приведены в Таблице 7.

Согласно данным РСА, $[(\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\mu\text{-I})\}\text{K})_2]$ (**10**) является centrosymmetric димером с центром инверсии, находящемся в середине отрезка, соединяющего атомы йода. В димерной единице соединения **10** геометрическое окружение атома магния не изменяется, и также как, в случае комплекса **9** близко к искаженному тетраэдру (геометрический индекс $\tau_4 = 0.79$). В отличие от представленных ранее производных магния **7-9**, в димерной единице **10** атом магния практически копланарен плоскости N–C–N дииминового фрагмента $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, где соответствующий двугранный угол составил 0.9° . Одноэлектронный перенос с атома калия на лиганд вызывает изменение длин связей C(1)–C(2), C(1)–N(1) и C(2)–N(2) дииминового фрагмента (1.384(7), 1.390(6) и 1.392(6) Å) по сравнению с комплексом **9**, свидетельствуя о дианионной форме лиганда. Следует также отметить, что подобным образом происходит одноэлектронное восстановление калием производных щелочноземельных металлов содержащие редокс-активные лигандные системы, такие как 1,4-диаза-1,3-диены [159, 165, 166] и фенантрендиимины [160].

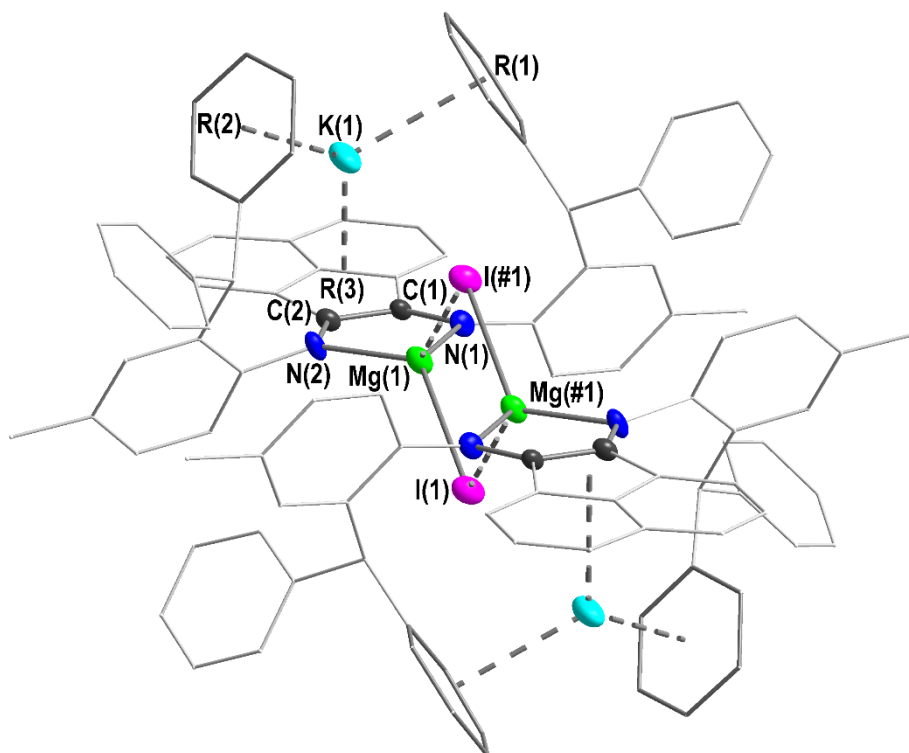


Рисунок 33. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\mu\text{-I}))\text{K}]_2$ (**10**). Атомы водорода не показаны. Некоторые фрагменты дибензгидрильных групп не показаны для наглядности.

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **10**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

10			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.398(6)	N(1)–Mg(1)–N(2)	87.96(17)
C(1)–N(1)	1.390(6)	N(1)–Mg(1)–I(1)	123.35(13)
C(2)–N(2)	1.392(6)	N(2)–Mg(1)–I(1)	124.62(13)
Mg(1)–N(1)	2.026(4)	N(1)–Mg(1)–I(#1)	115.24(13)
Mg(1)–N(2)	2.041(4)	N(2)–Mg(1)–I(#1)	120.93(12)
Mg(1)–I(1)	2.8015(16)	I(1)–Mg(1)–I(#1)	88.09(5)
Mg(1)–I(#1)	2.8513(16)	Mg(1)–I(1)–Mg(#1)	91.91(5)
Mg(#1)–I(1)	2.8513(16)		

Кроме того, в димерной единице комплекса **10** катион калия экранируется двумя фенильными кольцами бензгидрильных заместителей и образует с ними короткие контакты за счет электростатического взаимодействия с их π -системами. Дополнительно наблюдается взаимодействие с пятичленным кольцом R(3) аценафтенной части лиганда. Расстояния, определенные как $\text{K}(1)\cdots\text{R}(1)_{\text{центр}}$, $\text{K}(1)\cdots\text{R}(2)_{\text{центр}}$ и $\text{K}(1)\cdots\text{R}(3)_{\text{центр}}$, составили 2.97, 2.89 и 2.77 Å соответственно и сопоставимы с представленными ранее значениями для комплексов щелочных металлов **1-3** и **5**. Кроме того, меньшие величины $\text{K}(1)\cdots\text{R}_{\text{центр}}$ в **10** по сравнению с соединением **5** могут указывать на более сильное электростатическое взаимодействие атома калия с соответствующими π -системами в **10**.

2.3. Синтез производных алюминия с дианионом Ar^{BIG}-bian

Селективные методы синтеза гидридов алюминия

Гидриды **11** и **12** были получены действием на Ar^{BIG}-bian либо только алюмогидридом лития (LiAlH₄) в случае **11**, либо с добавлением хлорида алюминия (AlCl₃) для **12** в ТГФ (Схема 42). В обоих случаях, процесс сопровождался изменением цвета растворов с темно-оранжевого на темно-зеленый и наблюдалось выделение водорода. Гидридные производные **11** и **12** выделены в виде зеленых кристаллов с высокими выходами из ТГФ в случае **11**, и из смеси диэтиловый эфир/ТГФ в случае **12**, после чего охарактеризованы спектрально, а также методом РСА [167].

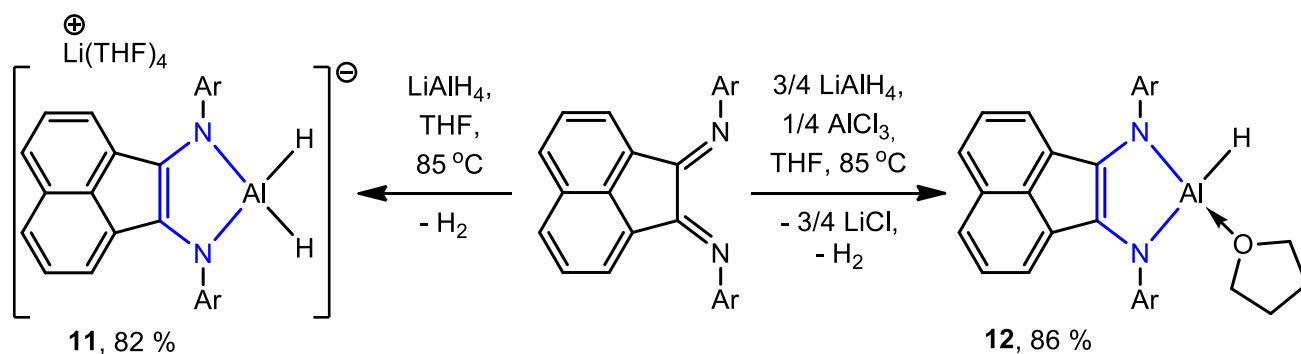


Схема 42. Синтез гидридных производных алюминия с дианионом Ar^{BIG}-bian.

Необходимо отметить, что представленная реакция с одним эквивалентом LiAlH₄ приводит к образованию только одного продукта **11**, в отличие от аналогичного процесса для dpp-bian, когда параллельно происходит гидрирование связи C–C дииминового фрагмента [100].

В ИК спектрах гидридов **11** и **12** о наличии связей Al–H свидетельствуют интенсивные полосы поглощения при 1757 и 1702 см⁻¹ в случае соединения **11** и 1816 см⁻¹ для **12**, что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии гидридов алюминия, стабилизированных дианионом dpp-bian [100]. На наличие дианионна Ar^{BIG}-bian в полученных соединениях указывают полосы поглощения характерные для валентных колебаний одинарных C–N связей дииминового фрагментов с частотами: 1323, 1293 и 1270 см⁻¹ для **11** и 1321, 1290, 1271 см⁻¹ в случае комплекса **12**.

По причине динамических процессов, протекающих в растворе ТГФ-d₈ дигидрида **11** и обусловленных, по всей видимости, колебаниями Rh₂CH– групп, а также процессами сольватации и десольватации иона лития молекулами ТГФ, хорошо разрешенный спектр ¹H ЯМР был зарегистрирован только при температуре 213 К (Рис 34а).

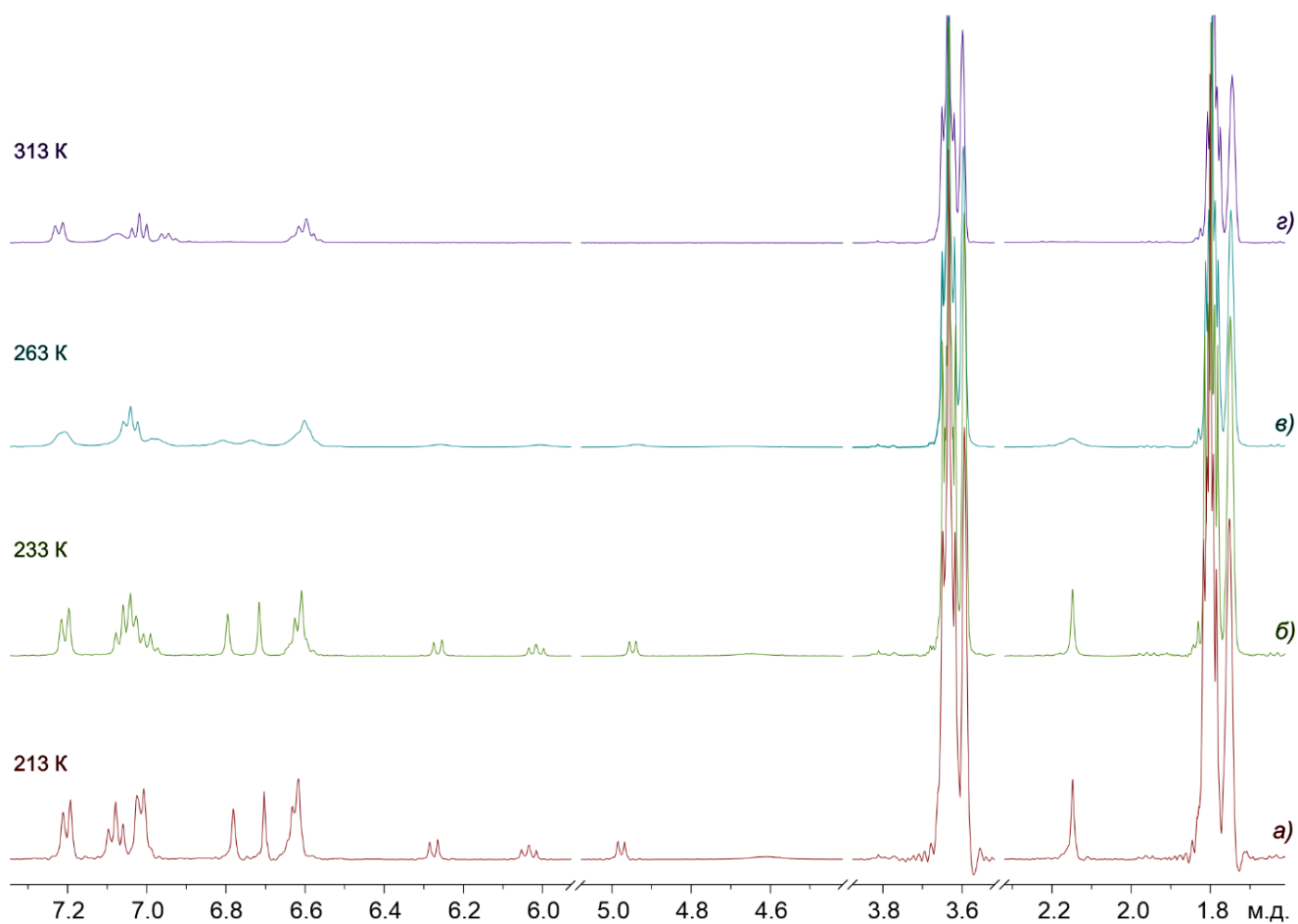


Рисунок 34. ^1H ЯМР спектр соединения **11** (400 МГц, ТГФ- d_8) при 213 (а), 233 (б), 263 (в) и 313 (г) К.

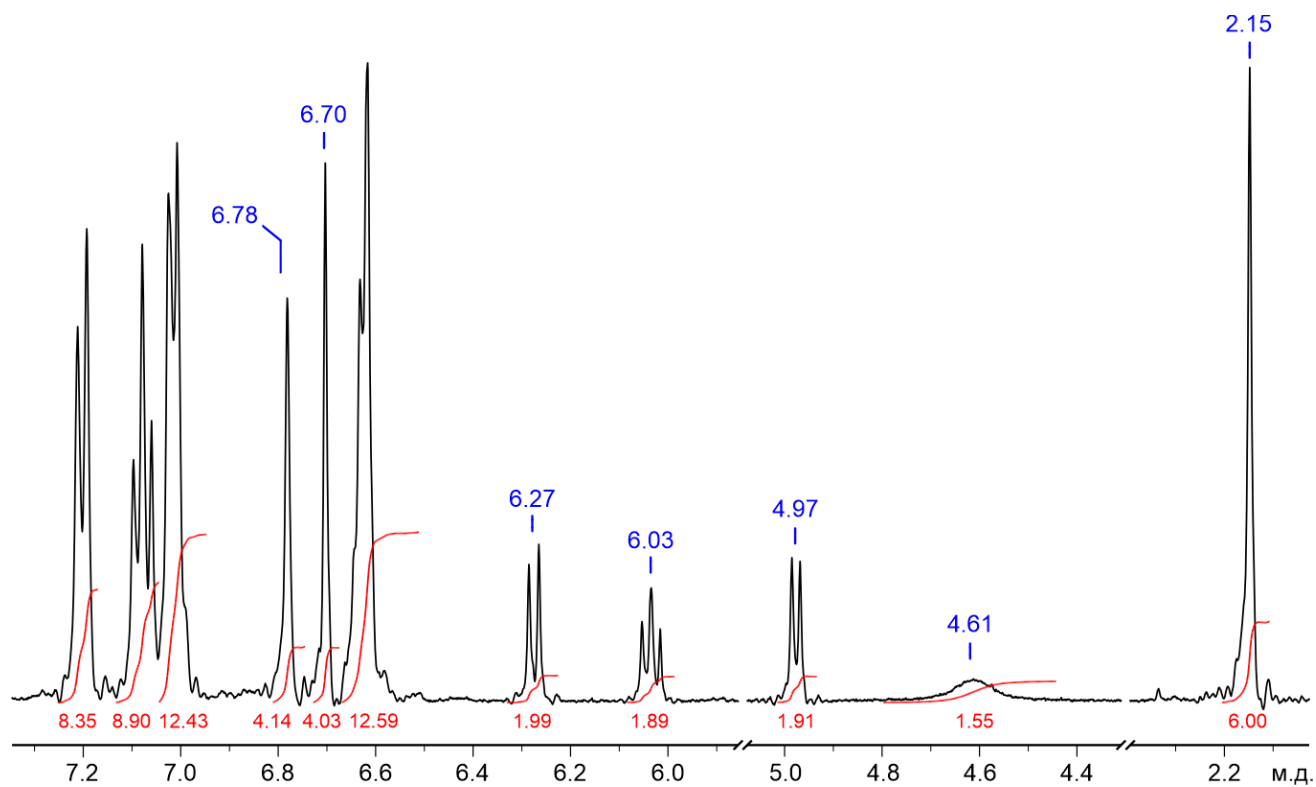


Рисунок 35. ^1H ЯМР спектр соединения **11** (213 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

В спектре ^1H ЯМР (Рис. 35) гидридные атомы проявляются в виде уширенного синглета при $\delta = 4.61$ м.д., что близко к химическим сдвигам гидридных атомов в комплексах $[(\text{L}_2\text{P})\text{Al}(\text{THF})\text{H}(\text{THF})]$ или $[(\text{L}_2\text{P})\text{Al}(\text{THF})\text{H}]$ [168]. Спектральная картина содержит характерные сигналы в виде синглетов двух групп эквивалентных метиновых протонов Ph_2CH - заместителей и *meta*-протонов арильных фрагментов при атомах азота лиганда ($\delta = 6.78$ и 6.70 м.д.). Мультиплеты сигналов в области слабого поля ($\delta = 7.23$ – 6.78 м.д) относятся к ароматическим протонам фенильных колец Ph_2CH - групп. Попарно эквивалентные протоны нафталиновой части пространственно-затрудненного лиганда представлены двумя дублетами ($\delta = 6.27$ и 4.97 м.д.) и псевдотриплетом ($\delta = 6.03$ м.д.), а сигнал метильных протонов соответствует синглету ($\delta = 2.15$ м.д.). Наличие иона лития в составе комплекса **11** подтверждается спектроскопией ^7Li ЯМР. Спектр, зарегистрированный в ТГФ- d_8 при 213 К, демонстрирует единственный синглет при $\delta = -0.64$ м.д., что согласуется с данными РСА.

В свою очередь, разрешенный спектр ^1H ЯМР (Рис. 36) комплекса **12** был зарегистрирован при комнатной температуре, однако он не содержит сигнала гидридного атома, который также не удалось обнаружить и при регистрации спектра ^1H ЯМР при температуре 223К, что может быть вызвано квадрупольным эффектом ядра ^{27}Al .

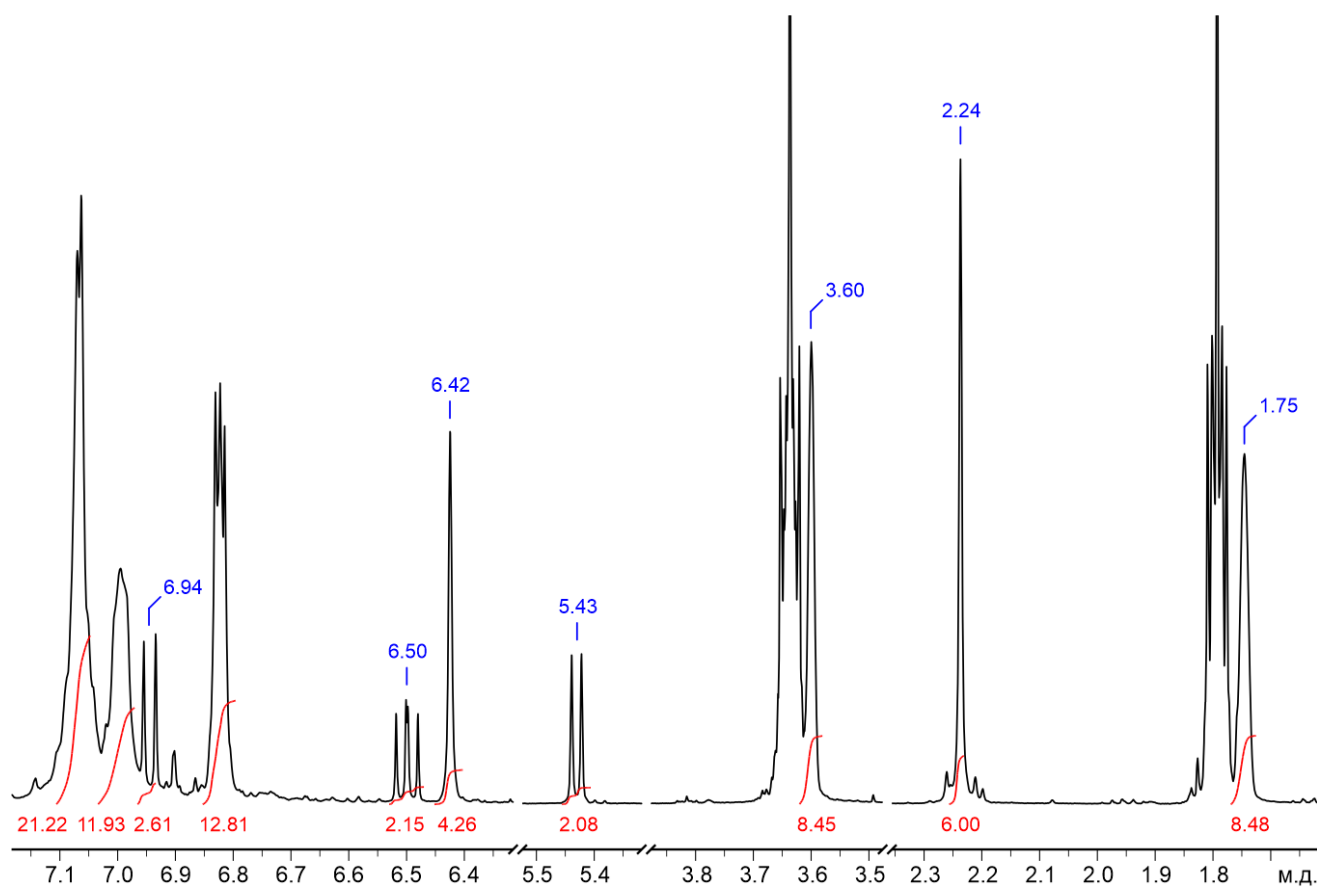


Рисунок 36. ^1H ЯМР спектр соединения **12** (293 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

Представленный спектр ^1H ЯМР содержит ожидаемый набор сигналов метильных протонов (синглет $\delta = 2.24$ м.д.), а также трех групп попарно эквивалентных протонов нафталиновой части лиганда (два дублета $\delta = 5.43$ и 6.94 м.д., и дублет дублетов $\delta = 6.50$ м.д.), которые незначительно смещены в область слабого поля в сравнении с комплексом **11**. Слабополюсные сигналы представленные мультиплетами в области 7.10 – 6.80 м.д. также относятся к ароматическим протонам арильных фрагментов при атомах азота Ar^{BIG} -bian лиганда. *Meta*-протоны фенильного кольца непосредственно связанного с атомами азота перекрываются с протонами фенильных колец бензгидрильных групп, образуя мультиплет в области 6.85 – 6.80 м.д. В свою очередь, сигнал метиновых протонов Ph_2CH - групп представлен синглетом с химическим сдвигом 6.42 м.д.

Молекулярная структура комплексов 11 и 12. Строение гидридов алюминия **11** и **12** [166] было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунках 37 и 38 соответственно. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединений **11** и **12** приведены в Таблице 8.

Лигандное окружение четырехкоординационных атомов алюминия в комплексах **11** и **12** обладает геометрией искаженных тетраэдров (геометрические индексы $\tau_4 = 0.92$ (**11**) и 0.81 (**12**)). Межатомные расстояния дииминовых фрагмента $\text{C}(1)$ – $\text{C}(2)$, $\text{C}(1)$ – $\text{N}(1)$ и $\text{C}(2)$ – $\text{N}(2)$ составляют: $1.380(4)$, $1.404(3)$ и $1.384(3)$ Å в случае **11** и $1.376(6)$, $1.405(5)$ и $1.405(5)$ Å для **12** соответственно и близки к таковым в описанных ранее бисамидах $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ и $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}_2]^- \{\text{Li}(\text{THF})_3\}^+$ [100], что подтверждает дианионное состояние Ar^{BIG} -bian.

Определенные согласно полученным рентгеноструктурным данным длины связей $\text{Al}(1)$ – $\text{H}(1)$ и $\text{Al}(1)$ – $\text{H}(2)$ в случае дигирида **11** составили $1.52(3)$ и $1.50(3)$ Å, а для соединения **12** межатомное расстояние $\text{Al}(1)$ – $\text{H}(1)$ равно $1.58(4)$ Å, что согласуется с данными для аналогичных гидридных производных, содержащих дианион dpp-bian [100], где длины связей Al – H находились в интервале 1.53 – 1.58 Å, а также с гидридными комплексами алюминия на основе иминопиридинатных лигандов, где соответствующие расстояния Al – H имели значения в диапазоне 1.55 – 1.58 Å [168, 169].

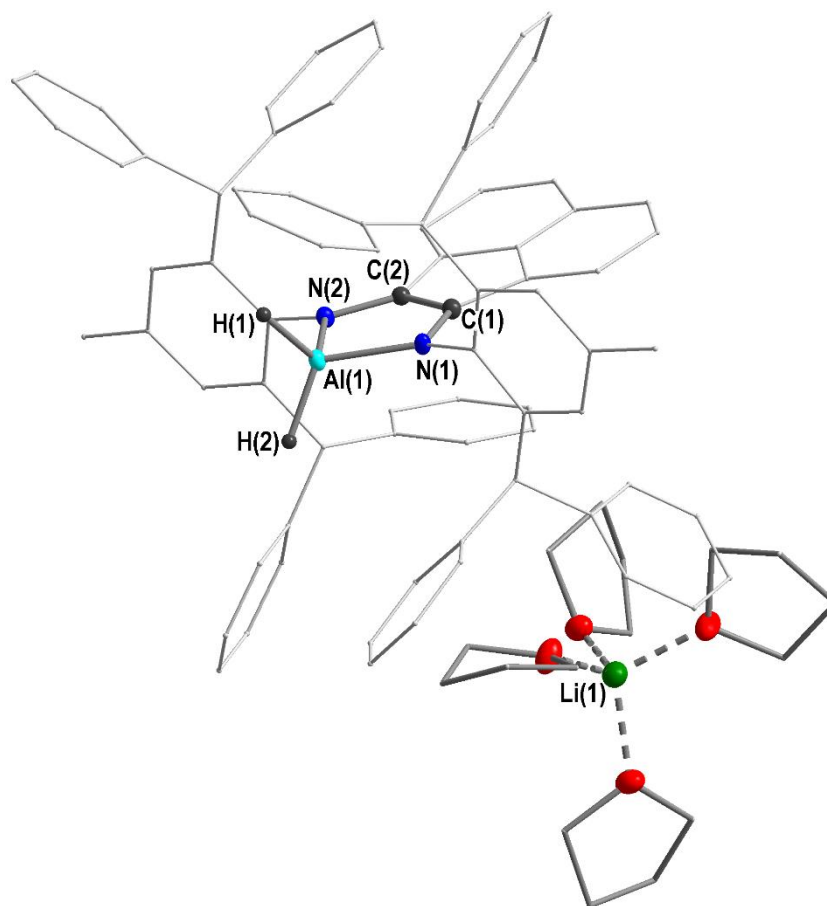


Рисунок 37. Молекулярная структура $[\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2)\}^{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+]$ (11).

Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

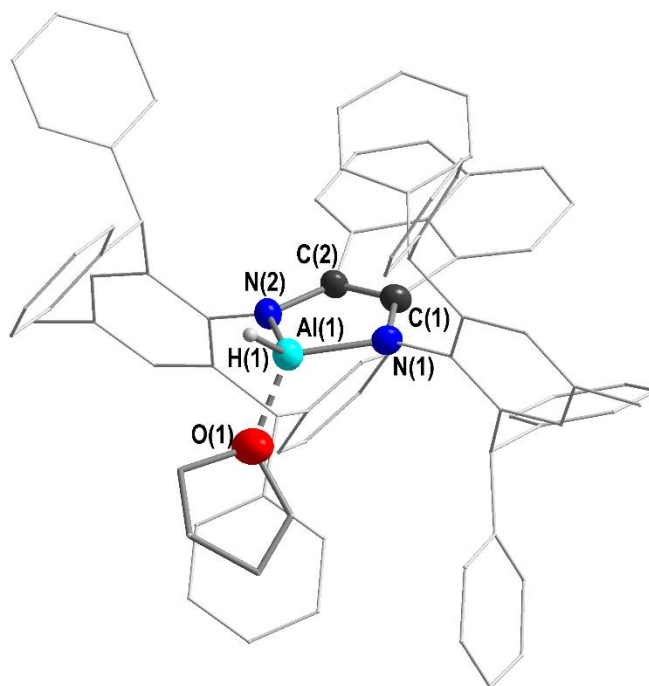


Рисунок 38. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ (12).

Атомы водорода за исключением H(1) не показаны.

Таблица 8. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединений **10** и **11**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

	11	12
Длины связей (Å)		
C(1)–C(2)	1.380(4)	1.376(6)
C(1)–N(1)	1.404(3)	1.405(5)
C(2)–N(2)	1.384(3)	1.405(5)
Al(1)–N(1)	1.874(2)	1.847(4)
Al(1)–N(2)	1.884(2)	1.839(4)
Al(1)–H(1)	1.52(3)	1.58(4)
Al(1)–H(2)	1.50(3)	
Углы (°)		
N(1)–Al(1)–N(2)	89.15(10)	92.87(15)
N(1)–Al(1)–H(1)	113.7(12)	119.0(14)
N(2)–Al(1)–H(1)	113.3(12)	126.8(14)
N(1)–Al(1)–H(2)	114.1(12)	
N(2)–Al(1)–H(2)	115.5(12)	
N(1)–Al(1)–O(1)		116.46(49)
N(2)–Al(1)–O(1)		105.50(49)
H(1)–Al(1)–H(2)	109.9(17)	
H(1)–Al(1)–O(1)		97.18(14)

Длины связей Al(1)–N(1) и Al(1)–N(2), в **11** и **12** имеют значения, близки с аналогичными расстояниями в гидридных производных dpp-bian, где в случае $[\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2)\}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+]$ межатомные расстояния Al(1)–N(1) и Al(1)–N(2) равны 1.8632(17) и 1.8725(16), а в $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ 1.8451(11) и 1.8542(11) Å [100]. Таким образом, несмотря на большой объем 2,6-добензгидрил-4-метилфенильных групп в комплексе **11** было обнаружено только одно существенное структурное отличие при его сравнении с упомянутыми ранее гидридом $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}_2]\{\text{Li}(\text{THF})_3\}^+$ на основе dpp-bian. В нашем случае дигидрид **11** является сольватно-разделенной ионной парой, в то время как, $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}_2]\{\text{Li}(\text{THF})_3\}^+$ [100] является контактной ионной парой, где противоионы соединены за счет μ -H мостика.

Синтез хлорсодержащего комплекса алюминия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

Хлорсодержащий комплекс алюминия $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlCl}(\text{THF})]$ (**13**). получен восстановлением лиганда избытком алюминия с добавлением стехиометрических количеств хлорида алюминия в ТГФ. В результате взаимодействия $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ восстанавливается до дианионного состояния (Схема 43), а цвет раствора изменяется с темно-оранжевого на темно-синий. Соединение **13** выделено в виде синих кристаллов с выходом 78 % и охарактеризовано спектрально, а молекулярная структура установлена методом дифракции рентгеновских лучей.

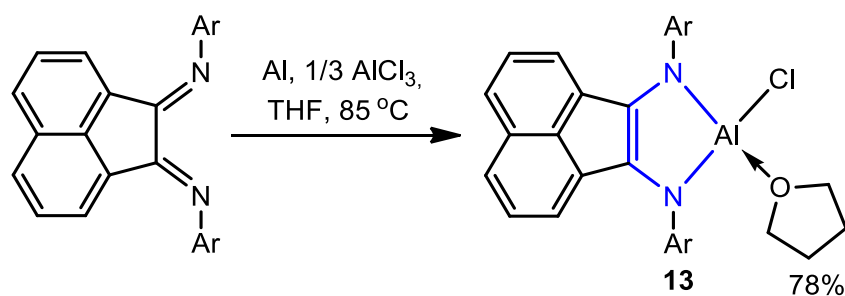


Схема 43. Синтез хлорсодержащего производного алюминия с дианионом Ar^{BIG}-bian.

В ИК-спектре комплекса **13** наличие полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям одинарной C–N связи $\nu(\text{C–N}) = 1318, 1291$ и 1268 см^{-1} , свидетельствует о наличии в составе металлокомплекса дианионной формы Ar^{BIG}-bian. Подобные полосы поглощения наблюдаются в ИК-спектрах галогенсодержащих производных алюминия с дианионом dpp-bian. Например, в ИК-спектре комплекса [(dpp-bian)AlCl(Et₂O)], схожего с соединением **13**, частоты валентных колебаний одинарной C–N имеют следующие значения: $1310, 1255$ и 1207 см^{-1} [90].

В спектре ¹H ЯМР комплекса **13**, зарегистрированном в C₆D₆ (Рис. 39), спектральная картина отличается от наблюдаемых ранее для соединений **11** и **12**. В данном случае, наличие сигналов двух групп попарно эквивалентных *meta*-протонов арильных фрагментов при атомах азота лиганда, а также двух сигналов попарно эквивалентных метиновых протонов бензгидрильных фрагментов указывает на снижении молекулярной симметрии в комплексе **13**. Данное обстоятельство вызвано различиями в химическом окружении этих групп протонов, что обусловлено отсутствием обмена между атомом хлора и молекулой растворителя в координационной сфере алюминия. В спектре ¹H ЯМР *meta*-протоном соответствуют два синглета, один из которых имеет химический сдвиг равный 7.37 м.д., а другой перекрывается с сигналами четырех протонов фенильных колец Ph₂CH– и представлен мультиплетом в области 7.34–7.29 м.д. Аналогичная ситуация возникает и в случае метиновых протонов бензгидрильных групп, где один из сигналов перекрывается с шестью протонами фенильных колец Ph₂CH– групп и образует мультиплет в области 7.23–7.17 м.д., а другой имеет вид синглета ($\delta = 6.58$ м.д.). Интерпретацию представленных сигналов удалось выполнить благодаря сопоставлению кросс-пиков в двумерных корреляционных спектрах ¹H–¹H COSY и ¹H–¹³C HSQC. Кроме того, их дальнейший анализ позволил определить третью группу попарно эквивалентных протонов нафталиновой части лиганда, которая также перекрывается с фенильными протонами Ph₂CH– групп (мультиплет, $\delta = 7.05$ – 6.98 м.д.). Две остальные группы попарно эквивалентных нафталиновых протонов представлены сигналами в виде дублета ($\delta = 6.42$ м.д.) и дублета дублетов ($\delta = 5.54$ м.д.). Сопоставление интегральных интенсивностей уширенных синглетов ($\delta = 3.20$ и 0.64 м.д.), относящихся к координированным молекулам ТГФ, позволило сделать вывод о координации к атому алюминия только одной молекулы растворителя.

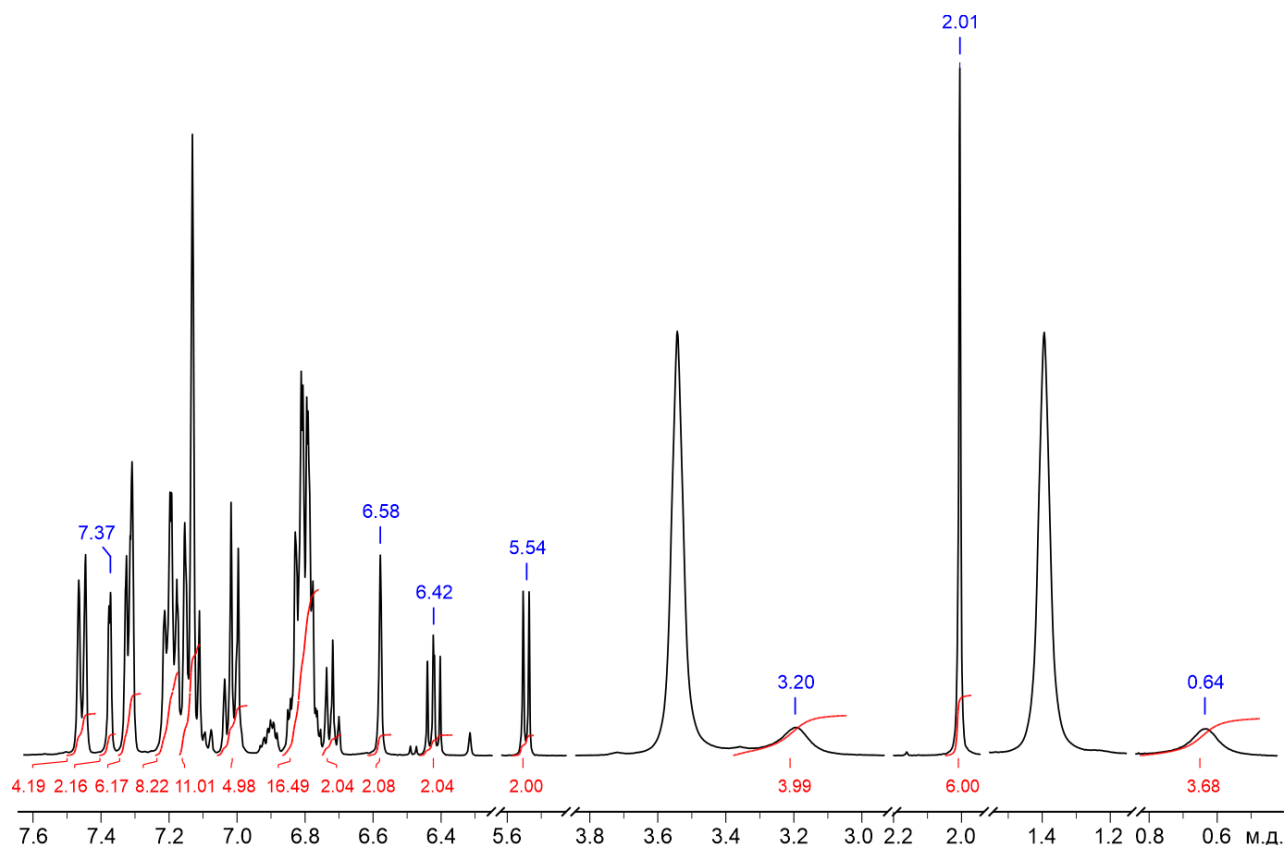


Рисунок 39. ^1H ЯМР спектр соединения **13** (296.9 К, 400 МГц, C_6D_6).

Молекулярная структура комплекса 13 Строение хлорсодержащего производного алюминия **13** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 40. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **13** приведены в Таблице 9.

В мономерном производном **13** геометрическое окружение четырехкоординационного атома алюминия, как и в случае соединений **11** и **12**, представляет собой искаженный тетраэдр (геометрический индекс $\tau_4 = 0.84$). Восстановление лиганда алюминием в присутствии хлорида алюминия (III) вызывает его переход в дианионную форму $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. Это сопровождается увеличением длины связи C(1)–C(2) 1.374(4) и уменьшением межатомных расстояний C(1)–N(1) и C(2)–N(2) равные 1.408(3) и 1.410(3) Å дииминового фрагмента, по сравнению со свободным лигандом, что уже наблюдалось ранее в случае бисамидов магния **7**, **8** и гидридных производных алюминия **11**, **12** металлоцентры которых, хелатированы дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. Кроме того, похожие изменения длин связей дииминовых фрагментов наблюдаются и в случае других галогенсодержащих производных элементов 13 группы, содержащих дианион fpp-bian [90, 91, 93, 94]. Например, в соединении $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})]$ межатомные расстояния C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) равны 1.394(8), 1.418(9) и 1.390(11) Å.

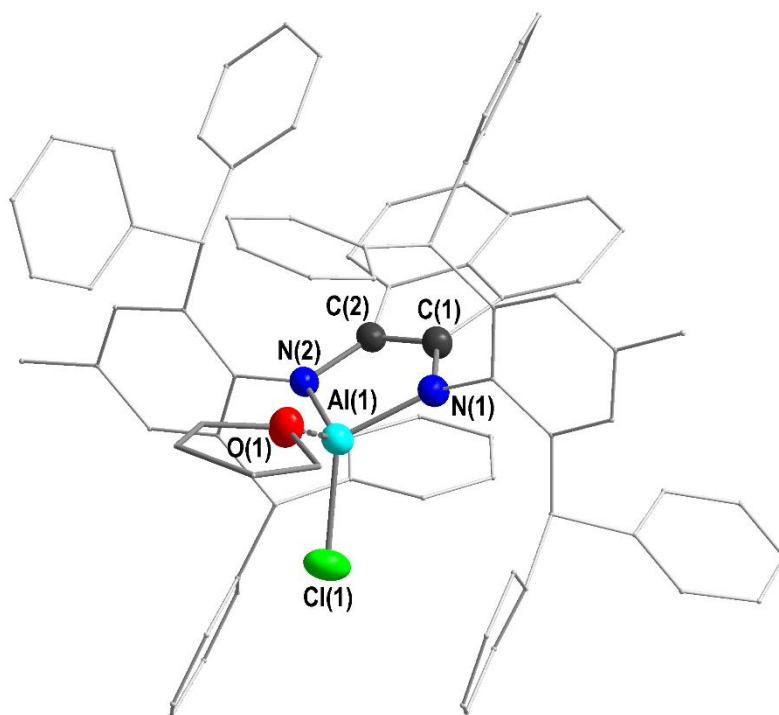


Рисунок 40. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlCl}(\text{THF})]$ (**13**).

Атомы водорода не показаны

Таблица 9. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) соединения **13**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

13			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.374(4)	N(1)–Al(1)–N(2)	94.89(10)
C(1)–N(1)	1.408(3)	N(1)–Al(1)–Cl(1)	121.53(9)
C(2)–N(2)	1.410(3)	N(2)–Al(1)–Cl(1)	117.31(8)
Al(1)–N(1)	1.823(2)	Cl(1)–Al(1)–O(1)	96.53(8)
Al(1)–N(2)	1.844(2)	N(1)–Al(1)–O(1)	108.22(11)
Al(1)–Cl(1)	2.1382(11)	N(2)–Al(1)–O(1)	119.84(10)

Длина связи Al(1)–Cl(1) соединения **13** равна 2.1382(11) Å, и практически аналогична межатомным расстояниям Al–Cl в хлорсодержащих производных на основе α -дииминов, в частности, dpp-bian (2.137 Å) [18] и 1,4-диаза-1,3-диенов (2.116 и 2.123 Å) [170, 171], а также производным, содержащим иминопиридинатный лиганд (2.145 Å) [169]. Расстояния Al(1)–N(1) и Al(1)–N(2) составляют 1.823(2) и 1.844(2) Å и близки к значениям установленным для гидридных производных алюминия, где соответствующие длины связей Al(1)–N(1) и Al(1)–N(2) равны 1.874(2) и 1.884(2) Å в случае **11**, а для комплекса **12** составили 1.847(4) и 1.839(4) Å.

2.4. Реакционная способность полученных соединений

На следующем этапе диссертационной работы нами была исследована реакционная способность полученных производных магния и алюминия на основе $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, главным образом, по отношению к субстратам, содержащим подвижный (кислый) атом водорода, малым молекулам (диоксиду углерода, аммиаку), а также по отношению к изоэлектронным аналогам диоксида углерода (изоцианаты и карбодиимиды). Выбор данных субстратов не случаен, поскольку при взаимодействии металлокомплексы на основе $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ как с ненасыщенными молекулами, так и молекулами, содержащими активный атом водорода, возможна реализация кооперативного механизма, вовлекающего в процесс не только металлоцентр, но и лиганд, что создает предпосылки для использования таких молекулярных систем в селективном органическом синтезе и катализе. В свою очередь, исследования в области активации и последующей трансформации слабо электрофильной молекулы диоксида углерода позволят использовать последнюю как C^1 синтон для получения ценных органических соединений.

2.4.1. Гидролиз магниевого производного $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\text{THF})_2$ (**7**)

Известно, что магниевое производное $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ реагирует с фенилацетиленом или 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом) с образованием amino-амидных комплексов $[(\text{dpp-bianH})\text{Mg}(\text{CCPh})(\text{THF})]$ [119] и $[(\text{dpp-bianH})\text{Mg}(\text{O-2,6-}t\text{Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2)(\text{THF})]$ [172]. В случае комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (**7**) взаимодействия с ионолом не наблюдается как при нагревании, так и при использовании избытка субстрата. Очевидно, объемные *трет*-бутильные группы ионола в *орто*-положении препятствуют его миграции к высокоосновным связям Mg-N , защищенных объемными дибензгидриларильными заместителями лиганда. Добавление к **7** стехиометрических количеств менее объемного фенилацетилена приводит к изменению цвета реакционной смеси на сине-фиолетовую, в которой через некоторое время наблюдается кристаллизация исходного соединения **7**. Мониторинг данного процесса методом ЯМР показал, что наряду с сигналами комплекса **7** и фенилацетилена в спектре ^1H ЯМР наблюдается дополнительный набор сигналов при $\delta = 6.25$ (синглет), 6.05 (дублет), 5.58 (синглет) и 2.19 (синглет) м.д. Мы предположили, что эти сигналы относятся к диамину $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianH}_2]$ (**14**), образующегося за счет протолиза обеих связей Mg-N протоном фенилацетилена, а также бис(фенилацетиленида)магния, как второго продукта реакции. Поскольку в данном случае требуется два эквивалента C-N кислоты, часть исходного бисамида **7** остается непрореагировавшей и кристаллизуется из полученного раствора. Для подтверждения образования диамина **14** мы провели гидролиз комплекса **7** водой в ТГФ (Схема 44). Реакция сопровождается изменением цвета реакционной смеси с темно-зеленого на сине-фиолетовый и наблюдается образование белого осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кристаллизацией из концентрированного раствора

ТГФ выделены фиолетовые кристаллы с выходом 73 % и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и РСА [149].

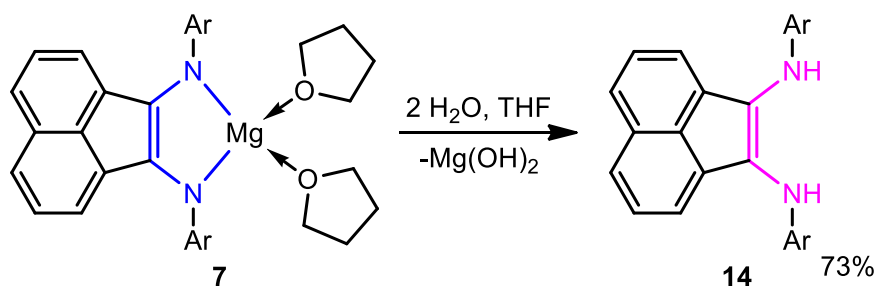


Схема 44. Получение протонированной формы $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianH}_2$.

ИК-спектр диамина **14** содержит полосы поглощения слабой интенсивности при 3346 и 3286 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связей N–H. Спектр ЯМР ^1H (Рис. 41) представлен ожидаемым набором сигналов. При этом, синглет $\delta = 5.58$ м.д. не содержит кросс-пика в двумерном спектре $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ ЯМР и, следовательно, относится к N–H протонам. Синглеты $\delta = 2.19$ и 6.25 м.д. соответствуют протонам метильных и бензгидрильных групп.

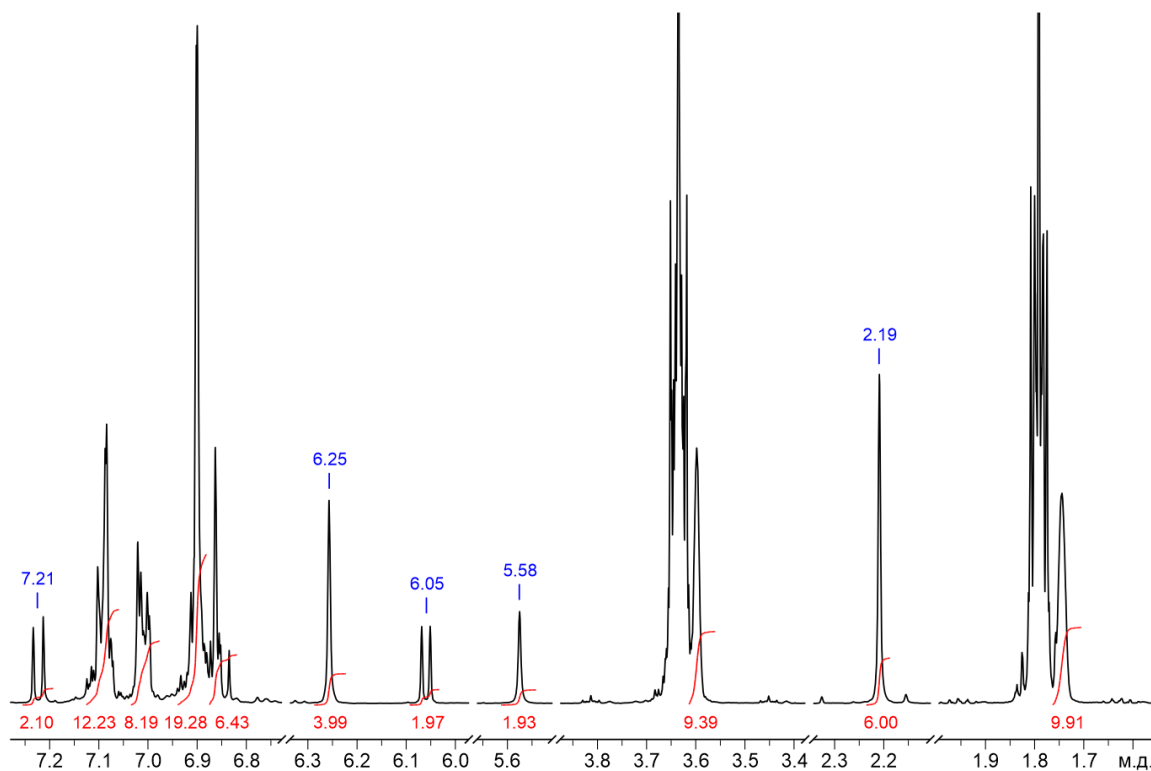


Рисунок 41. ^1H ЯМР спектр соединения **14** (292.7 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

Другими характерными сигналами являются два дублета $\delta = 6.05$ и 7.21 м.д., относящихся к двум группам эквивалентных протонам нафталиновой части лиганда. Третья группа нафталиновых протонов представлена мультиплетом в области 6.87–6.82 м.д., образованным перекрыванием с сигналом *мета*-протонов арильных заместителей при атомах азота лиганда. Мультиплеты сигналов в областях 7.12–7.05, 7.02–6.97 и 6.93–6.88 м.д. соответствуют ароматическим протонам фенильных колец бензгидриларильных заместителей. Следует также отметить, что сигналы

спектра ЯМР ^1H диамина **14** совпадают с сигналами от наблюдаемого второго продукта в реакции **7** с фенилацетиленом, что доказывает выдвинутое предположение об образовании диамина.

Молекулярная структура комплекса 14 Строение диамина **14** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 42. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **14** приведены в Таблице 10.

Геометрия дииминового фрагмента в **14** аналогична структурно охарактеризованным аналогам дважды протонированных производных бис(арилимино)аценафтонов: [*p*-tolyl-bianH₂] [173], [bph-bianH₂(Et₂O)] [116] и [3,5-(CF₃)₂Ph-bianH₂] [77]. Так, межатомное расстояние C(1)–C(2) составило 1.385(4) Å и близко к значениям двойной C=C связи, в то время как, длины связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2) имеют значения 1.365(4) и 1.401(3) Å и являются одинарными, что в свою очередь согласуется со значениями 1.369(3), 1.395(3) и 1.400(3) Å для длин связей C(1)–C(2), связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2), определенными в комплексе [bph-bianH₂(Et₂O)] [116].

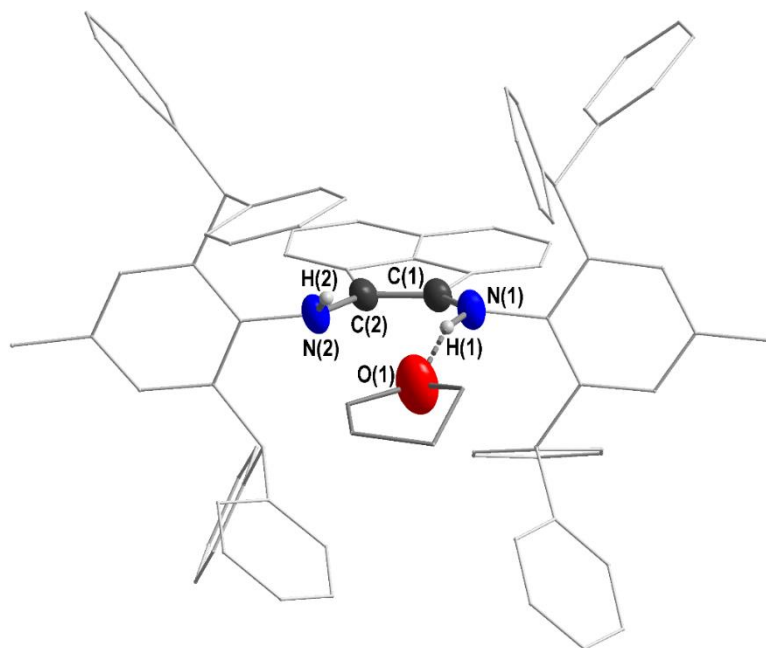


Рисунок 42. Молекулярная структура [Ar^{BIG} -bianH₂(THF)] (**14**). Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

Таблица 10. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) соединения **14**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

14			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.385(4)	N(1)–C(1)–C(2)	124.4(2)
C(1)–N(1)	1.365(4)	C(1)–C(2)–N(2)	122.8(2)
C(2)–N(2)	1.401(3)		
N(1)–H(1)	0.79(3)		
N(2)–H(2)	0.79(4)		
H(1)–O(1)	2.17(3)		

Интересной структурной особенностью не содержащего металла производного **14**, является образование водородной связи, как и в случае **[bph-bianH₂(Et₂O)]** [116], между атомом кислорода молекулы ТГФ и одним из водородов, связанных с атомами азота. Межатомное расстояние Н(1)···О(1) составило 2.17(3) Å, что практически идентично значениям 2.206(3) и 2.134(3) Å обнаруженным в **[bph-bianH₂(Et₂O)]**.

2.4.2. Взаимодействие Ar^{BIG}-bianMg(THF)₂ (**7**) с бензофеноном

Ранее было показано, что комплекс **[(dpp-bian)Mg(THF)₃]** вступает в реакцию с бензофеноном [121] с образованием в растворе магниевого кетильного производного, которое при кристаллизации образует димерный комплекса магния, где металлоцентры соединены бензпинаколятым фрагментом. В нашем случае, редокс-активные свойства **[(Ar^{BIG}-bian)Mg(THF)₂]** (**7**) также проявляются при добавление к нему эквимольных количеств бензофенона (Схема 45), что приводит к его восстановлению до анион-радикалов бензофенон-кетила **15'** и вызывает изменение цвета раствора с темно-зеленого на ярко-синий. Димеризация производного **15'** за счет рекомбинации кетильных радикалов протекает с изомеризацией бензпинаколятного фрагмента, давая комплекс **15** (Схема 45), который был выделен в кристаллическом состоянии и охарактеризован методами ИК-, ЭПР-спектроскопии, а также методом РСА.

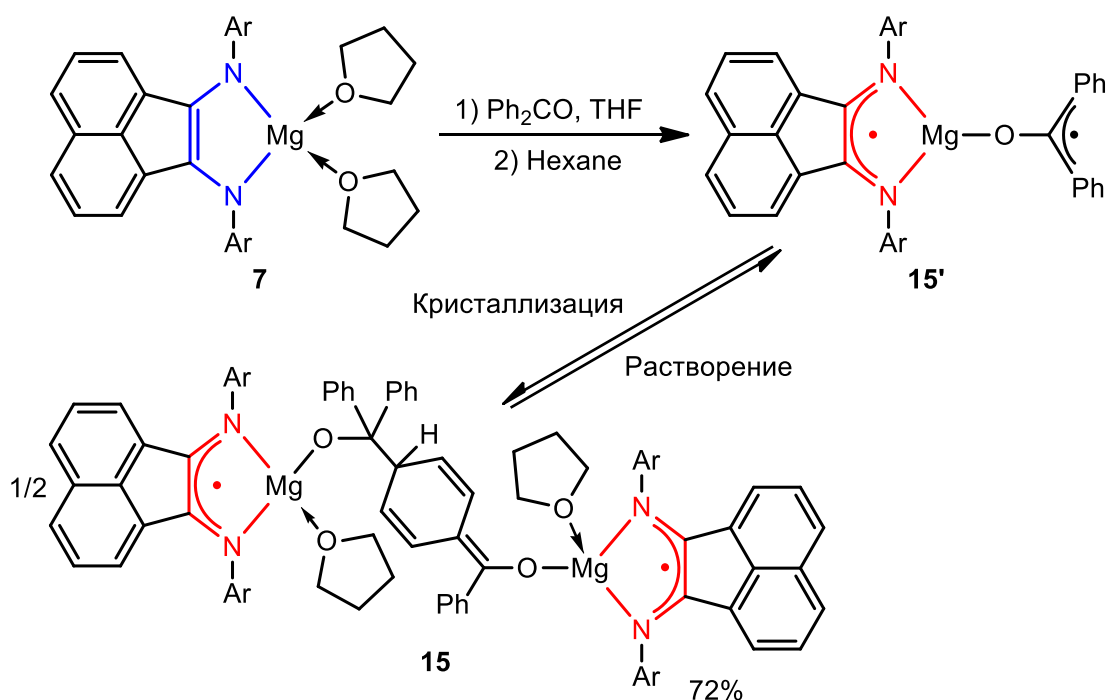


Схема 45. Восстановление бензофенона бисамидом магния **7**.

Перенос электрона с дианиона Ar^{BIG}-bian на субстрат вызывает окисление лиганда до анион-радикального состояния, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения характерной для валентных колебаний полуторных С–N связей с частотой равной 1522 см⁻¹, а также отсутствием полос поглощения одинарных связей С–N характерных

для исходного комплекса **7** ($\nu(\text{C-N}) = 1306, 1287$ и 1261 см^{-1}). Похожие полосы поглощения ранее наблюдались в соединениях **1-3** и **9**, содержащих в своем составе анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$.

При растворении комплекса **15** наблюдается его диссоциация на две молекулы **15'**. Существование кетильного производного **15'** было доказано методом ЭПР. Так в матрице толуола при 130 К соединение **15** дает сигнал в половинном поле, характерный для бирадикала, а в нулевом поле (Рис. 43) параметры расщепления ЭПР сигнала $g = 2.0$ ($D = 14 \text{ мТл}$, $E = 0 \text{ мТл}$) позволяют оценить расстояние между центрами локализации неспаренных электронов, которое равно 5.83 \AA . Это значение незначительно больше расстояния между атомами C(2) и C(5) (5.46 \AA) в **15**, которое можно принять за расстояние между радикальными центрами в **15'**.



Рисунок 43. Спектр ЭПР соединения **15** в 2-Ме-ТГФ (130 К).

Молекулярная структура комплекса 15 Строение комплекса **15** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 44. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **15** приведены в Таблице 11.

Геометрические окружения двух металлоцентров в димере **15** представляют собой искаженные тетраэдры (геометрический индекс $\tau_4 = 0.83$ и 0.74), что характерно для атомов магния с координационным числом – четыре. Средние значения длин связей C–N и C–C двух дииминовых фрагментов в комплексе **15** составили 1.343 \AA и 1.439 \AA , что в свою очередь типично для анион-радикального состояния лиганда $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и уже наблюдалось ранее в случае йодсодержащего комплекса **9**, а также в соединениях щелочных металлов, содержащих анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. Длины связей Mg(1)–N(1) $2.1057(18) \text{ \AA}$ и Mg(1)–N(2) $2.1052(18) \text{ \AA}$ одного дииминового фрагмента длиннее таковых другого фрагмента Mg(2)–N(3) $2.0612(18) \text{ \AA}$ и Mg(2)–N(4) $2.0784(18) \text{ \AA}$, что может быть вызвано отклонениями лигандных окружений магниевых металлоцентров от правильной тетраэдрической геометрии.

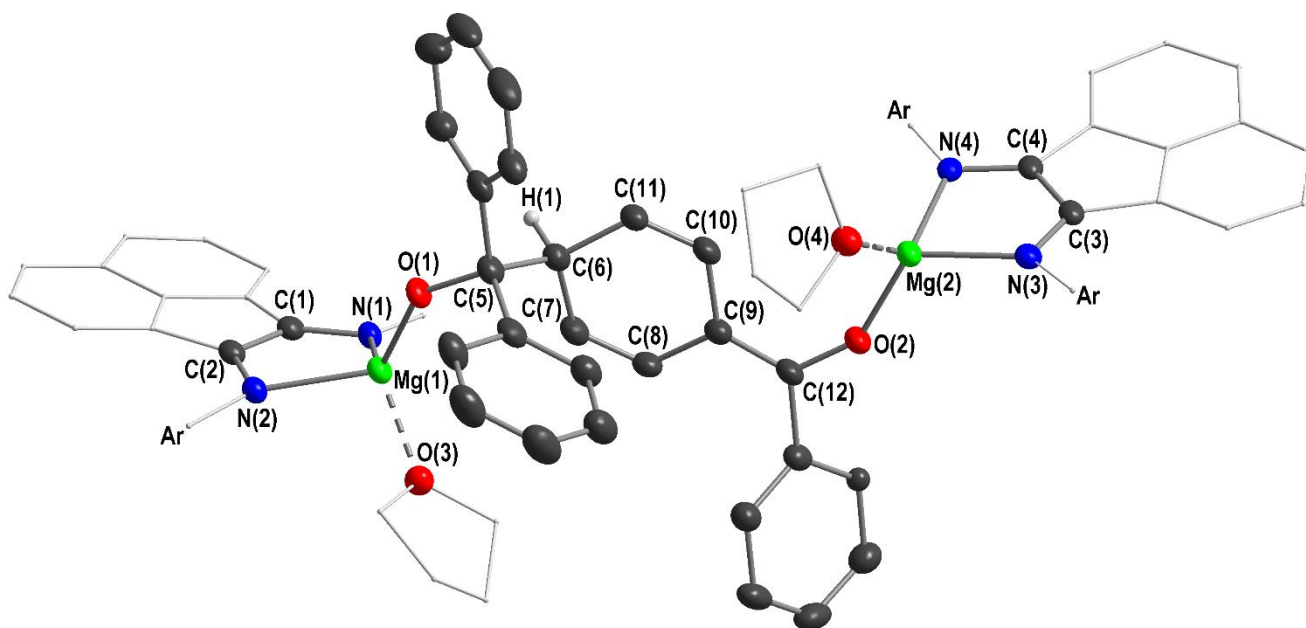


Рисунок 44. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{OC}(\text{Ph})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Ph})\text{O})\text{Mg}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})]$ (**15**). Атомы водорода за исключением H(1) не показаны. Дибензгидрильные группы не показаны для наглядности.

Таблица 11. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) соединения **15**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

15			
Длины связей (Å)			
C(1)–C(2)	1.441(3)	C(3)–C(4)	1.437(3)
C(1)–N(1)	1.341(3)	C(3)–N(3)	1.343(2)
C(2)–N(2)	1.343(3)	C(4)–N(4)	1.343(3)
Mg(1)–N(1)	2.1057(18)	Mg(2)–N(3)	2.0612(18)
Mg(1)–N(2)	2.1052(18)	Mg(2)–N(4)	2.0784(18)
Mg(1)–O(1)	1.8575(15)	Mg(2)–O(2)	1.8683(15)
Углы (°)			
N(1)–Mg(1)–N(2)	83.73(7)	N(3)–Mg(2)–N(4)	83.70(7)
N(1)–Mg(1)–O(1)	116.30(7)	N(3)–Mg(2)–O(2)	123.20(7)
N(2)–Mg(1)–O(1)	120.24(7)	N(4)–Mg(2)–O(2)	111.29(7)
O(1)–Mg(1)–O(3)	109.31(7)	O(2)–Mg(2)–O(4)	103.08(7)
N(1)–Mg(1)–O(3)	123.02(7)	N(3)–Mg(2)–O(4)	105.15(7)
N(2)–Mg(1)–O(3)	101.55(6)	N(4)–Mg(2)–O(4)	131.56(7)

Изобензпинаколятный вариант димеризации анион-радикала бензофенон-кетила сопровождается деароматизацией одного из фенильных колец с образованием хиноидной структуры, в которой связи C(7)–C(8), C(9)–C(12) и C(10)–C(11) являются двойными и имеют следующие величины длин связей 1.332(3), 1.363(3) и 1.327(3) Å соответственно. При этом, формирование такого фрагмента вызывает изменение гибридизации атома углерода C(6) с sp^2 на sp^3 . При этом межатомное расстояние C(5)–C(6) (1.581(3) Å) превышает на 0.04 Å длину «классической» одинарной связи углерод–углерод (1.54 Å), что может указывать на лабильность данной связи.

Важно подчеркнуть, что димер **15** является первым комплексом на основе металла главной подгруппы, который содержит изобензпинаколятный фрагмент. При этом, к настоящему времени известно только восемь структурно-охарактеризованных молекулярных систем, содержащих звено изобензпинакола, образующихся в результате реакции бензофенона с координационными соединениями циркония / кобальта [174], лантаноидов [175-178] и урана [179; 180]. Иллюстрируемые Схемой 45 превращения бисамида магния **7** позволяют рассматривать данное соединение в качестве эффективного и доступного реагента для синтеза кетоспиртов путем гомо- и кросс-сочетания ароматических и алифатических кетонов, а также получения продуктов сочетания ароматических кетонов, например, с нитрилами, алкинами и другими органическими субстратами, содержащими кратные связи. Кроме того, на наш взгляд, продукт **15** (или его мономер **15'** в растворе) может быть использован в качестве ловушки свободных радикалов.

2.4.3. Взаимодействие $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\text{THF})_2$ (**7**) с диоксидом углерода

Другим примером взаимодействия бисамида магния **7** с молекулой, содержащей карбонильную группу, является его реакция с диоксидом углерода. Так, добавление к охлажденному раствору комплекса **7** избытка CO_2 (Схема 46) сопровождается медленным изменением цвета раствора при его постепенном нагревании до комнатной температуры с темно-зеленого на насыщенно красный. Реакция протекает путем внедрения двух молекул диоксида углерода по Mg-N связям с образованием бискарбаматного производного $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})(\text{CO}_2)_2\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (**16**) [149]. Продукт реакции **16** практически мгновенно выпадает в осадок из реакционной смеси в виде мелкокристаллического порошка (30 %) красного цвета, нерастворимого в органических средах, молекулярное строение которого было установлено с помощью спектральных методов. К сожалению, нам не удалось охарактеризовать производное **16** методом рентгеноструктурного анализа ввиду слишком маленького размера кристаллов.

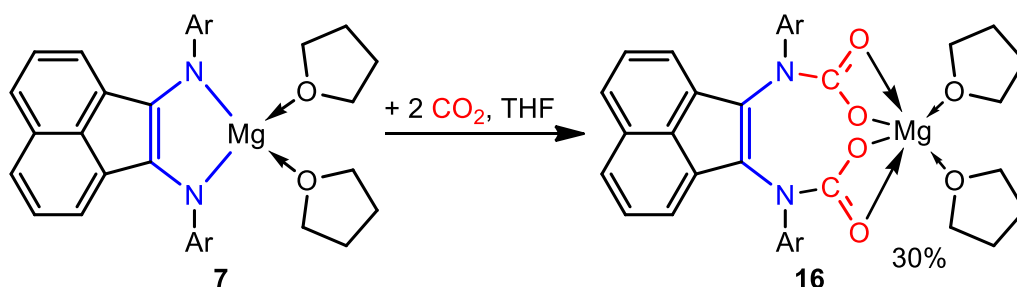


Схема 46. Связывание диоксида углерода бисамидом магния **7**.

Анализ мелкокристаллического порошка комплекса **16** с помощью ИК-спектроскопии позволил сделать вывод о том, что продемонстрированная выше реакция протекает без изменения состояния восстановления лиганда. На наличие дианиона $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в составе металлокомплекса **16** указывают наблюдаемые в ИК-спектре характерные полосы поглощения

одинарных C–N связей, для которых частоты валентных колебаний составили: 1328, 1289 и 1268 см^{-1} соответственно. Представленные значения хорошо согласуются с результатами, полученными для исходного комплекса **7**, для которого, соответствующие полосы поглощения наблюдаются при $\nu(\text{C–N}) = 1306, 1287$ и 1261 см^{-1} . Кроме того, наличие в спектре широкой интенсивной полосы поглощения при 1584 см^{-1} характерной для асимметрических валентных колебаний C=O связей [181, 182], что указывает на образовании именно бискарбаматного производного **16**.

С целью характеристики **16** методами спектроскопии ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), включая гомо- и гетероядерные корреляционные методы (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и HMBC), а также для оценки полноты протекания реакции бисамида магния **7** с избытком диоксида углерода, была осуществлена реакция последних в ампуле для регистрации ЯМР спектров. Анализ полученной спектральной картины позволил сделать вывод о образовании в качестве основного продукта именно соединения **16**. В растворе ТГФ- d_8 присутствовала незначительная примесь диамина **14**, образующегося в результате частичного гидролиза соединения **16** в ходе приготовления и регистрации образца.

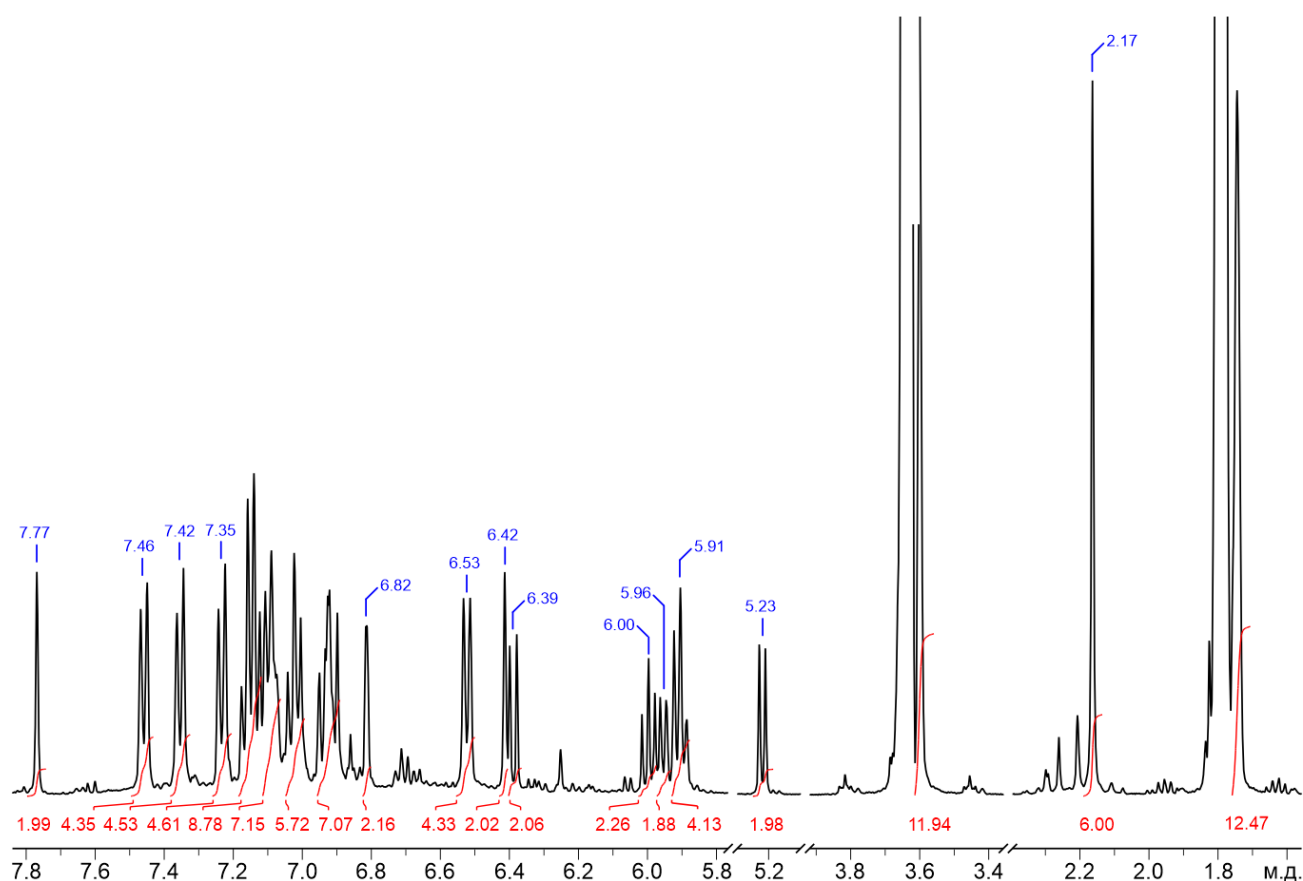


Рисунок 45. ^1H ЯМР спектр соединения **16** (300.8 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

Зарегистрированный до осаждения бискарбаматного производного **16**, спектр ^1H ЯМР (Рис. 45) содержал характерные наборы сигналов метильных протонов (синглет $\delta = 2.17$ м.д.),

незначительно смещенных в область слабого поля относительно исходного комплекса **7**, а также сигналов шести попарно эквивалентных протонов нафталиновой части лиганда, представленные дублетом дублетов ($\delta = 6.00$ м.д.) и двумя дублетами ($\delta = 5.23$ и 6.39 м.д.). В свою очередь, содержание в спектре четырех сигналов в виде синглетов двух пар неэквивалентных метиновых протонов Ph₂CH– групп ($\delta = 7.77$ и 6.42 м.д.) и *мета*-протонов арильных заместителей при атомах азота Ar^{BIG}-bian ($\delta = 6.82$ и мультиплет сигналов 6.96 – 6.89 м.д., в котором синглет ($\delta = 6.93$ м.д.) *мета*-протонов арильного фрагмента перекрываются с сигналами ароматических протонов), указывают на снижение молекулярной симметрии в **16** по сравнению с исходным комплексом **7**. Снижение молекулярной симметрии в **16** также вызывает неэквивалентность ароматических протонов бензгидрильных заместителей, что сопровождается появлением в спектре ¹H ЯМР хорошо разрешенных сигналов протонов фенильных колец в Ph₂CH– группах, которые представлены набором сигналов в виде дублетов в области слабого поля ($\delta = 7.46, 7.42, 7.35, 6.53, 5.96$ м.д.), псеудо-триплета ($\delta = 7.46$ м.д.) и мультиплетами сигналов в областях 7.18 – 6.89 м.д. Сопоставление интегральных интенсивностей двух синглетов ($\delta = 3.60$ и 1.74 м.д.), относящихся к координированным металлоцентром молекулам ТГФ, позволило сделать вывод о координации к атому магния двух молекул растворителя. В свою очередь, спектр ¹³C{¹H} с подавлением расщепления на ядрах водорода, содержит сигнал 163.9 м.д., который относится к атомам углерода двух карбаматных групп в составе металлокомплекса **16**.

Таким образом, анализ спектральных картин, зарегистрированных для **16**, и их сопоставление со спектрами ¹H, ¹³C{¹H} ЯМР схожего бискарбаматного производного кальция [(Ar^{BIG}-bian)(CO₂)₂Ca(dme)₂] [149], структура которого установлена методом РСА, позволил прийти к выводу, что комплекс **16** имеет строение, представленное на Схеме 46.

2.4.4. Взаимодействие [Ar^{BIG}-bianAl(H₂)][–][Li(THF)₄]⁺ (**11**) с диоксидом углерода

В дальнейшем было осуществлено связывание диоксида углерода дигидридным производным алюминия **11**. Реакция проткает путем внедрения CO₂ по обеим связям Al–H с образованием бисформатного производного алюминия [(Ar^{BIG}-bian)Al{μ-OC(H)O}₂Li(THF)₂] (**17**) [183]. Действие избытка диоксида углерода на комплекс **11** (Схема 47) сопровождается изменением цвета реакционной смеси с зеленого на темно-синий. В свою очередь, литийалюмогидридное производное, стабилизированное дианионом dpp-bian, реагирует с избытком CO₂ иначе и образует димерный μ-оксокомплекс [μ-O{(dpp-bian)Al(μ-OC(H)O)Li(THF)₃}]₂] [183]. Кристаллизацией из смеси ТГФ / гексан гетеробиметаллический комплекс **17** был выделен в индивидуальном состоянии с высоким выходом и охарактеризован спектрально, а молекулярная структура установлена методом рентгеноструктурного анализа.

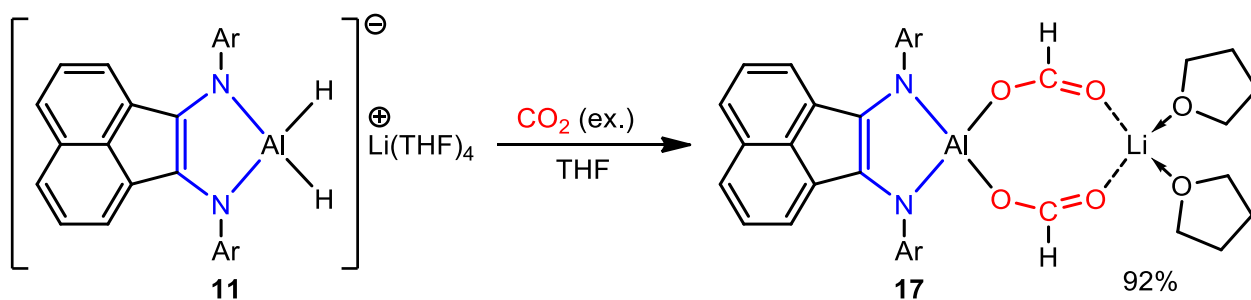


Схема 47. Связывание диоксида углерода производным алюминия **11**.

По сравнению с исходным комплексом **11** в ИК-спектре продукта **17** отсутствуют полосы поглощения характерные для валентных колебаний связей Al–H ($\nu(\text{Al-H}) = 1757$ и 1702 см^{-1}), однако, наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1677 см^{-1} типичная для валентных колебаний карбонильных групп. Наличие полос поглощения одинарных C–N связей ($\nu(\text{C-N}) = 1328, 1294$ и 1274 см^{-1}) указывает на то, что реакция протекает с сохранением дианионной формы лиганда.

Спектр ^1H ЯМР (Рис. 46) комплекса **17**, зарегистрированный в C_6D_6 , содержит сигнал в форме синглета ($\delta = 6.44$ м.д.), соответствующий эквивалентным протонам формиатных групп, образованным в результате внедрения двух молекул CO_2 по связям Al–H, а атомы углерода данных фрагментов характеризуются сигналом в спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР при $\delta = 165.1$ м.д. Характерные сигналы попарно эквивалентных протонов нафталиновой части лиганда представлены двумя дублетами ($\delta = 7.07$ и 5.59 м.д.) и дублетом дублетов ($\delta = 6.49$ м.д.). Ароматическим протонам фенильных колец бензгидрильных заместителей соответствуют сигналы в виде дублета ($\delta = 7.41$ м.д.) и дублета-дублетов ($\delta = 6.82$ м.д.), а также два мультиплета сигналов в областях $7.34\text{--}7.29$ и $6.97\text{--}6.93$ м.д. Другие характерные сигналы метильных и метиновых протонов, а также *meta*-протонов арильных заместителей при атомах азота лиганда представлены синглетами ($\delta = 1.99, 6.91$ и 7.07 м.д.).

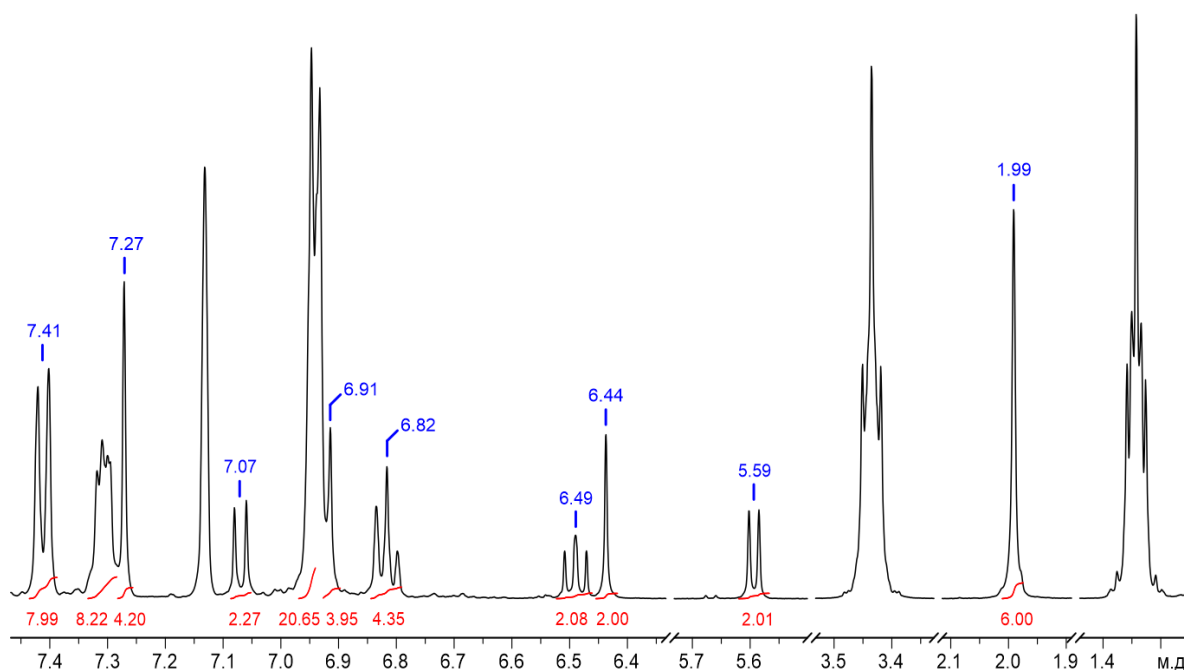


Рисунок 46. ^1H ЯМР спектр соединения **17** (297.3 К, 400 МГц, C_6D_6).

Кроме того, спектроскопия ^7Li ЯМР подтверждает наличие иона лития в составе комплекса **17**, поскольку соответствующий спектр демонстрирует синглет ($\delta = -0.63$ м.д.), что согласуется с данными РСА.

Молекулярная структура комплекса 17 Строение комплекса **17** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 47. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **17** приведены в Таблице 12.

В комплексе **17**, как и в случае представленных ранее четырехкоординационных производных алюминия **11-13**, геометрическое окружение металлоцентра представляет собой искаженный тетраэдр (геометрический индекс $\tau_4 = 0.9$). Внедрение диоксида углерода приводит к формированию двух кристаллографически неэквивалентных формиатных групп, геометрия которых весьма схожа. В каждом формиатном фрагменте связи С–О отличаются примерно на 0.07 \AA $\text{C}(3)\text{--O}(1)$ $1.286(2)$ по сравнению с $\text{C}(3)\text{--O}(3)$ $1.212(2) \text{ \AA}$ и $\text{C}(4)\text{--O}(2)$ $1.284(2)$ по сравнению с $\text{C}(4)\text{--O}(4)$ $1.204(2) \text{ \AA}$. Более короткие связи С–О соответствуют карбонильным группам, координированным к иону лития. Поиск родственных структур в Кембриджской базе структурных данных (CCDC) выявил только два других комплекса, состоящих из двух формиатных мостиковых групп в составе подобных восьмичленных алюмоциклов [184].

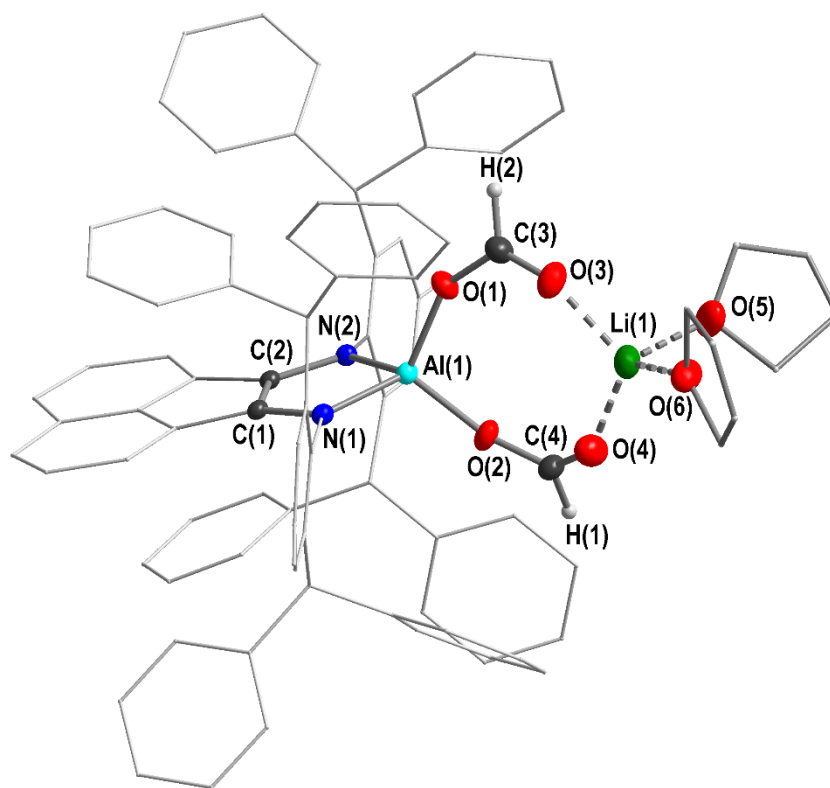


Рисунок 47. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}\{\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**17**). Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

Таблица 12. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **17**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

17			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.376(2)	N(1)–Al(1)–N(2)	91.96(6)
C(1)–N(1)	1.4024(18)	N(1)–Al(1)–O(1)	114.44(6)
C(2)–N(2)	1.4008(19)	N(2)–Al(1)–O(1)	112.12(6)
Al(1)–N(1)	1.8441(13)	N(1)–Al(1)–O(2)	118.87(6)
Al(1)–N(2)	1.8409(13)	N(2)–Al(1)–O(2)	109.93(6)
Al(1)–O(1)	1.7663(12)	O(1)–Al(1)–O(2)	108.52(6)
Al(1)–O(2)	1.7595(12)		

Сохранение дианионного состояния лиганда в ходе реакции **11** с диоксидом углерода подтверждается длинами связей C(1)–C(2), C(1)–N(1) и C(2)–N(2), значения которых составили 1.376(2), 1.4024(18) и 1.4008(19) Å соответственно, что в свою очередь согласуется с соответствующими межатомными расстояниями в исходном дигидридном производном **11**.

2.4.5. Взаимодействие производных алюминия с аммиаком

Реакция (Ar^{BIG}-bian)Al{μ-OC(H)O}₂Li(THF)₂ (**17**) с аммиаком

Для определения возможности использования комплекса **17** в качестве катализатора в реакциях N-метилирования аминов диоксидом углерода в присутствии восстановителей без использования потенциально опасных реагентов, таких как метилйодид и diazometan [185-188], нами было исследовано его взаимодействие с одним мольным эквивалентом аммиака (Схема 48). В результате реакции цвет раствора изменяется с темно-синего на зеленый и образуется соединение **18**, которое было выделено в индивидуальном состоянии и охарактеризовано физико-химическими методами анализа, а также РСА [189].

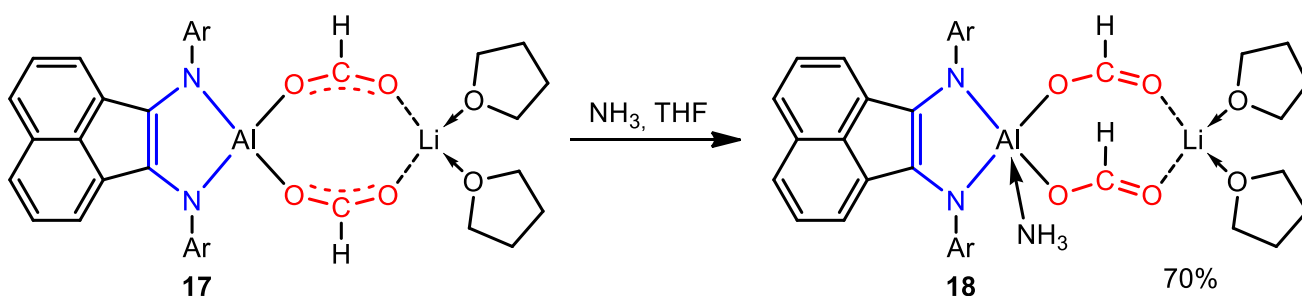


Схема 48. Взаимодействие аммиака с формиатным производным **17**.

В результате данной реакции не наблюдается ни аммонолиза амидных связей Al–N, ни взаимодействия аммиака с формиатными группами комплекса. Вместо этого, реализуется координация одной молекулы аммиака на металлоцентр.

Сопоставление ИК-спектров полученного комплекса **18** и исходного бисформатного производного **17** показало смещение характерной полосы валентных колебаний карбонильной группы в коротковолновую область спектра $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1600 см^{-1} . Координация молекулы аммиака сопровождается появлением полосы поглощения соответствующей валентным колебаниям N–H связей $\nu(\text{N–H}) = 3347\text{ см}^{-1}$. Здесь, как и в случае **17**, реакция протекает без изменения формы восстановления лиганда, о чем свидетельствует наличие полос поглощения одинарных C–N связей $\nu(\text{C–N}) = 1328, 1294$ и 1274 см^{-1} .

Согласно данным ЯМР ^1H (Рис. 48) производного **18** в C_6D_6 оба форматных протона являются эквивалентными и проявляются в виде синглета при $\delta = 6.71$ м.д., который перекрывается с сигналом протонов нафталиновой части лиганда, представленных в форме дублета дублетов ($\delta = 6.71$ м.д.). Для атомов углерода форматных групп характерным является сигнал в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ с химическим сдвигом равным 166.9 м.д. Следует отметить, что координация молекулы NH_3 атомом алюминия приводит к смещению сигнала протонов форматных фрагментов в слабое поле по сравнению с исходным соединением **17** на 0.27 м.д. Атомы водорода молекулы аммиака наблюдаются в виде уширенного синглета при $\delta = 0.97$ м.д.

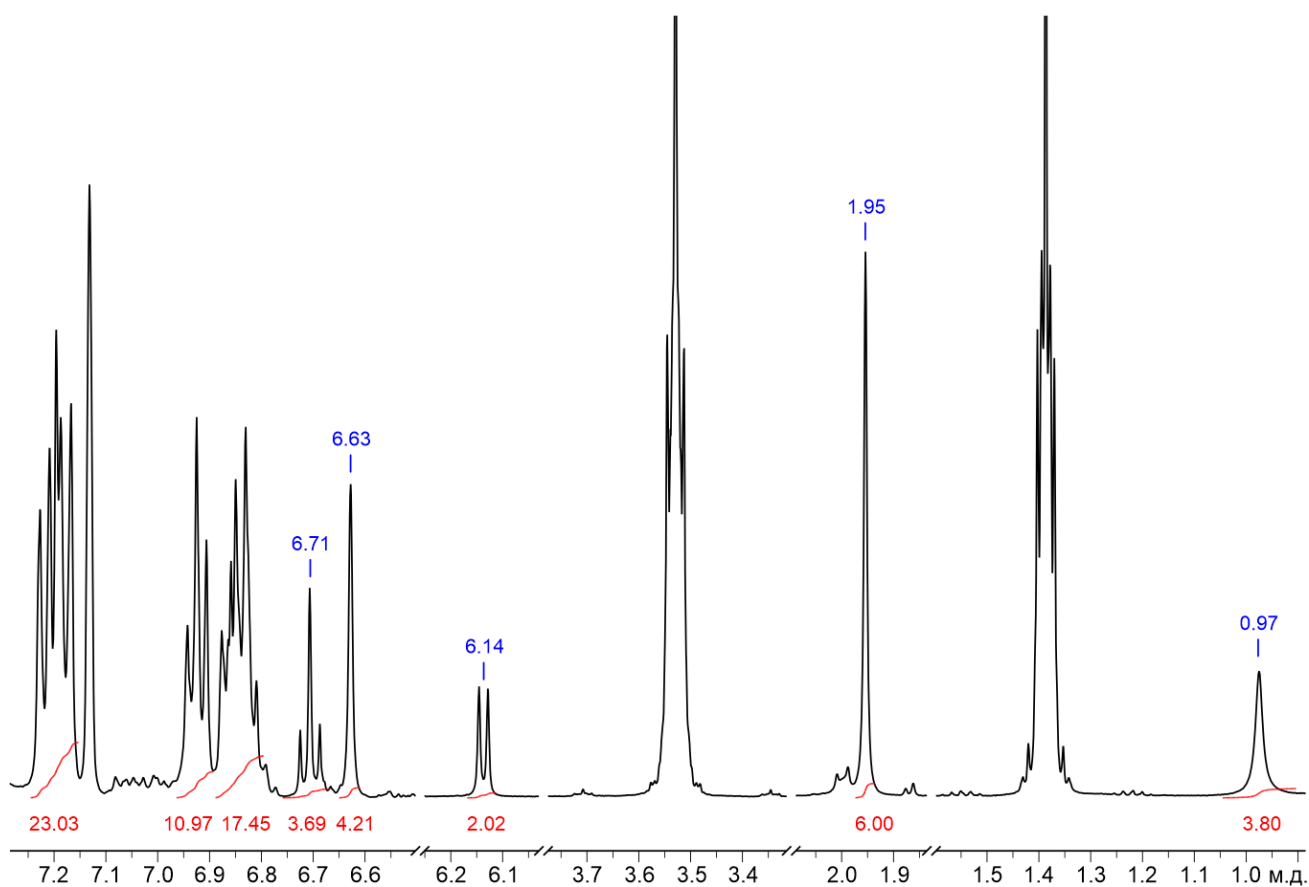


Рисунок 48. ^1H ЯМР спектр соединения **18** (298.4 К , 400 МГц , C_6D_6).

Остальная часть спектральной картины ожидаема и представлена набором мультиплетов сигналов в области слабого поля в диапазоне $7.25\text{--}6.78$ м.д. характерных для ароматических

протонов Ar^{BIG}-bian системы. Кроме того, мультиплет в области 7.25–7.15 м.д. содержит в себе сигналы второй пары эквивалентных нафталиновых протонов. Третья же пара протонов нафталиновой части лиганда представлена дублетом при $\delta = 6.14$ м.д. Синглеты с химическими сдвигами 6.63 и 1.95 м.д. относятся к метиновым протонам Ph₂CH– фрагментам, а также к метильным протонам арильных заместителей при атомах азота.

Молекулярная структура комплекса 18 Строение комплекса **18** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 49. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **18** приведены в Таблице 13.

Координации молекулы аммиака металлоцентром в комплексе **18** вызывает повышение координационного числа атома алюминия до пяти, в результате чего его лигандное окружение приобретает промежуточную геометрию между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой (геометрический индекс $\tau_5 = 0.54$) [190]. Длины связей N(1)–C(1), C(1)–C(2) и N(2)–C(2) дииминового фрагмента **18** составили 1.383(5), 1.410(4) и 1.379(4) Å соответственно, что близко к значениям аналогичных связей в соединении **17** и характерно для дианионного состояния лиганда.

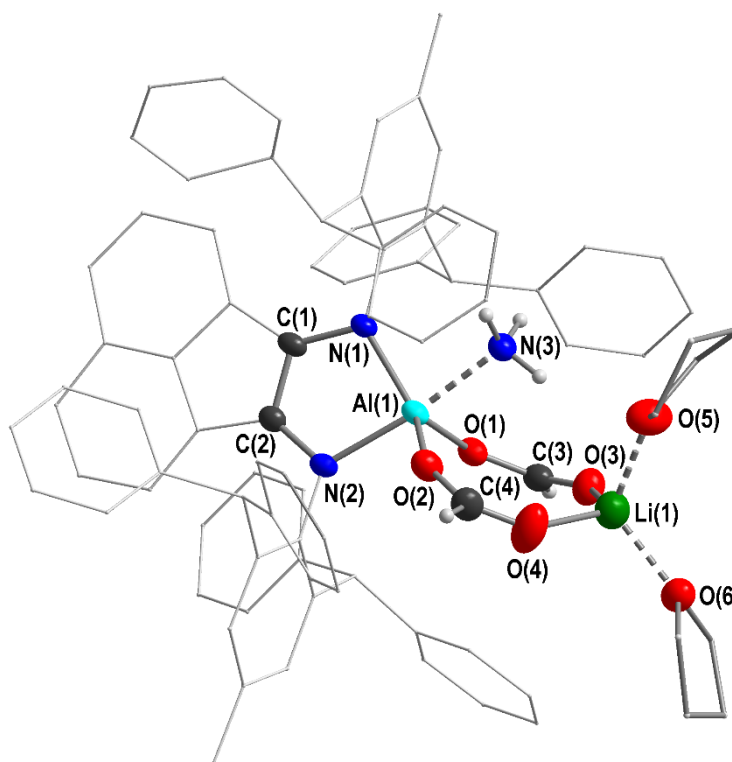


Рисунок 49. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)\{\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**18**).

Атомы водорода за исключением аммиачного и формиатных групп не показаны

Таблица 13. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **18**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

18			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.383(5)	N(1)–Al(1)–N(2)	86.18(12)
C(1)–N(1)	1.410(4)	N(1)–Al(1)–O(1)	110.92(12)
C(2)–N(2)	1.379(4)	N(2)–Al(1)–O(1)	99.14(12)
Al(1)–N(1)	1.897(3)	N(1)–Al(1)–O(2)	137.57(13)
Al(1)–N(2)	1.918(3)	N(2)–Al(1)–O(2)	90.05(12)
Al(1)–N(3)	2.049(3)	O(1)–Al(1)–O(2)	111.40(12)
Al(1)–O(1)	1.833(3)		
Al(1)–O(2)	1.7595(12)		

Увеличение координационного числа алюминиевого металлоцентра приводит к незначительному удлинению связей Al(1)–N(1), Al(1)–N(2) 1.897(3) и 1.918(3) Å, а также межатомных расстояний Al(1)–O(1) и Al(1)–O(2) составляющие 1.833(3) и 1.836(3) Å по сравнению с исходным бисфориатом **17**, для которого аналогичные значения для Al(1)–N(1), Al(1)–N(2) равны 1.8441(13) и 1.8409(13), а Al(1)–O(1) и Al(1)–O(2) имеют значения равные 1.7663(12) и 1.7595(12) Å соответственно. В свою очередь, донорно-акцептоную природу связи Al(1)–N(3), составляющую 2.049(3) Å, можно определить из сравнения со связями Al(1)–N(1), Al(1)–N(2), которая примерно 0.15 Å длиннее последних. Атомы N(2), Al(1) и N(3) лежат практически на прямой линии, где соответствующий угол N(2)–Al(1)–N(3) составляет 170°.

Взаимодействие (Ar^{big}-bian)AlCl(THF) (**13**) с аммиаком

Другим примером связывания аммиака является ионно-построенное соединение **19**, которое было получено конденсацией избытка аммиака к охлажденному раствору хлорсодержащего комплекса алюминия **13** в бензоле (Схема 49). Изначально, добавление одного мольного эквивалента аммиака практически не вызывало изменение цвета раствора, что косвенно указывало на неполноту протекания реакции, и как следствие, отсутствие ожидаемого продукта – амидного комплекса алюминия. Такие примеры амидных комплексов получены ранее на производных алюминия содержащих β-дикетиминатные лиганды [191, 192]. С другой стороны, добавление трех мольных эквивалентов NH₃, с постепенным нагреванием реакционной смеси до комнатной температуры, сопровождалось изменением цвета раствора с насыщенно-синего на зеленый. В данном случае, связывание трех молекул аммиака осуществляется путем их координации к алюминиевому металлоцентру, за счет вытеснения из координационной сферы алюминия не только нейтральной молекулы тетрагидрофурана, но и аниона хлора. Продукт реакции **19** был выделен в кристаллическом состоянии из смеси бензол/гексан с хорошим выходом, после чего был охарактеризован спектрально и методом дифракции рентгеновских лучей.

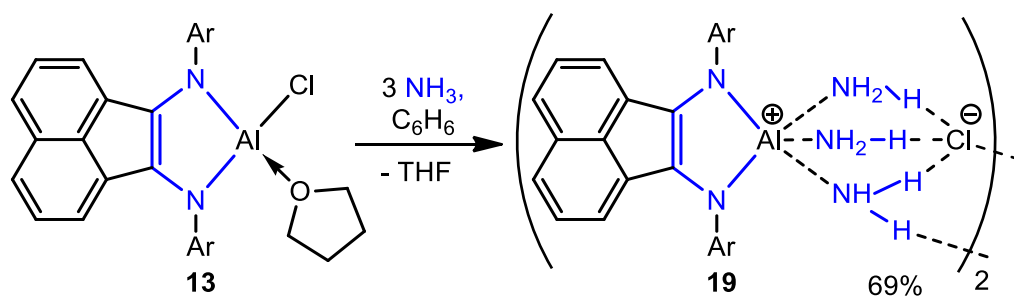


Схема 49. Связывание аммиака производным алюминия **13**.

Координация атомом алюминия трех молекул аммиака сопровождается появлением в ИК-спектре полос поглощения средней интенсивности с частотами: 3389, 3309 и 3266 см^{-1} , которые следует отнести к валентным колебаниям связей N–H. В то же время, наличие полос поглощения одинарных C–N связей характерных для дианионных Ar^{BIG} -bian систем, где $\nu(\text{C–N}) = 1325, 1290$ и 1267 см^{-1} , указывает на то, что продемонстрированная реакция протекает без изменения формы восстановления лиганда.

Зарегистрированный в C_6D_6 ЯМР ^1H спектр (Рис. 50) соединения **19** содержит сигнал в форме уширенного синглета ($\delta = 0.82$ м.д.), который соответствует девяти эквивалентным протонам координированных к металлу центру трех молекул аммиака. Триплет с химическим сдвигом 0.86 м.д., перекрывающийся с сигналом протонов молекул аммиака следует отнести к протонам метильных групп молекулы гексана, который использовался в качестве растворителя и содержится в элементарной ячейке комплекса **19**.

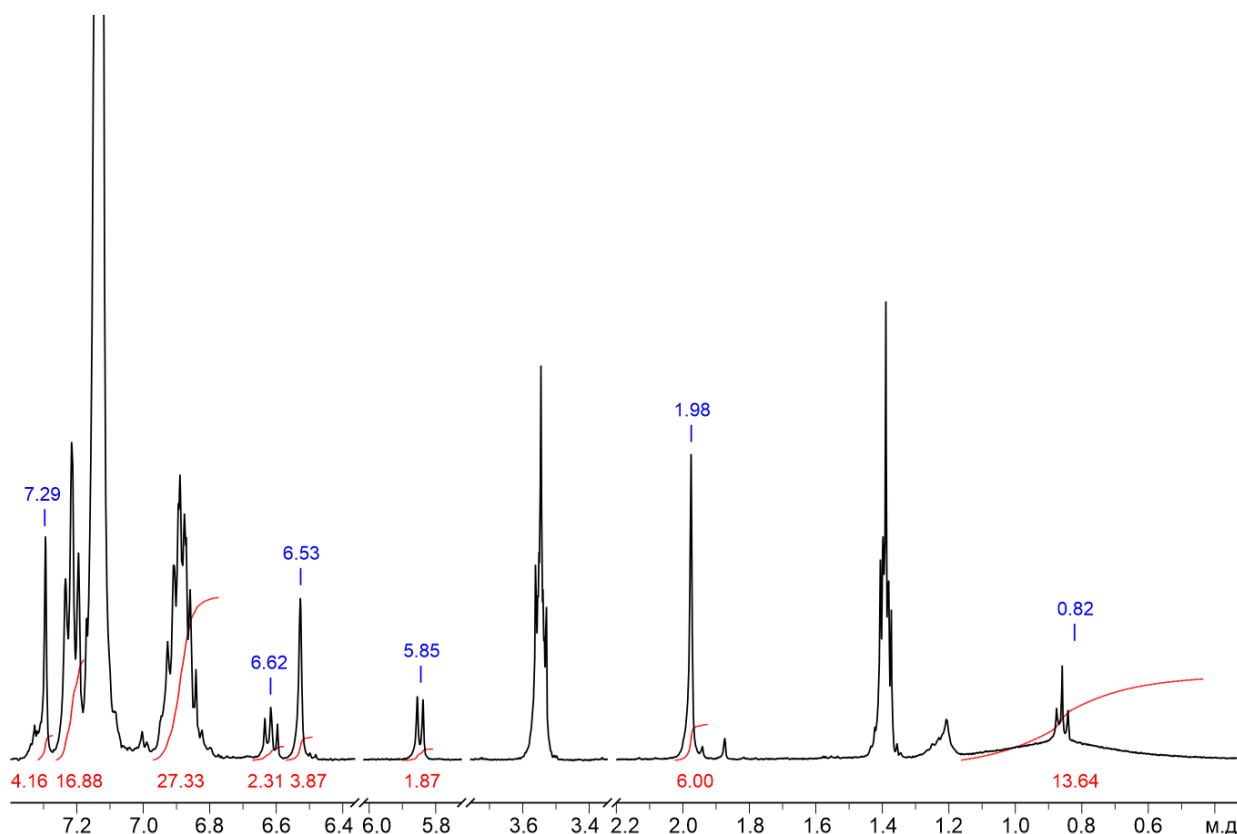


Рисунок 50. ^1H ЯМР спектр соединения **19** (297.9 К, 400 МГц, C_6D_6).

Остальные сигналы, представленные в спектре, характерны для подобного рода систем. Так синглеты с химическими сдвигами 7.29, 6.53 и 1.98 м.д. соответствуют *мета*-протонам арильных заместителей при атомах азота лиганда, метиновым протонам бензгидрильных групп, а сильнополюсный синглет характеризует метильные протоны Ar^{BIG}-bian системы. Два мультиплета сигналов в областях 7.26–7.17 и 6.97–6.77 м.д. соответствуют ароматическим протонам фенильных колец пространственно-затрудненных Ph₂CH– фрагментов. Кроме того, три группы попарно эквивалентных протонов нафталиновой части лиганды представлены дублетом дублетов ($\delta = 0.82$ м.д.) и двумя дублетами, один из которых имеет химический сдвиг 5.85 м.д., а другой перекрывается с сигналами ароматических протонов и входит в состав мультиплета в области 6.97–6.77 м.д.

Молекулярная структура комплекса 19 Строение комплекса **19** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 51. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **19** приведены в Таблице 14.

Исходя из рентгеноструктурных данных, продукт связывания аммиака **19** представляет собой ионную пару, которая образуется в результате вытеснения аниона хлора и молекулы тетрагидрофурана из координационной сферы металла. Геометрическое окружение атома алюминия в димерной единице за счет увеличения координационного числа до пяти приобретает форму искаженной пирамиды (геометрический индекс $\tau_5 = 0.38$). Связывание трех молекул аммиака за счет координации последних к атому алюминия подтверждается из анализа межатомных расстояний Al(1)–N(3), Al(1)–N(4) и Al(1)–N(5) составляющих 1.975(3), 1.989(4) и 2.069(4) Å соответственно, которые сопоставимы с аналогичной донорно-акцепторной связью Al–N 2.049(3) Å в соединении **18**.

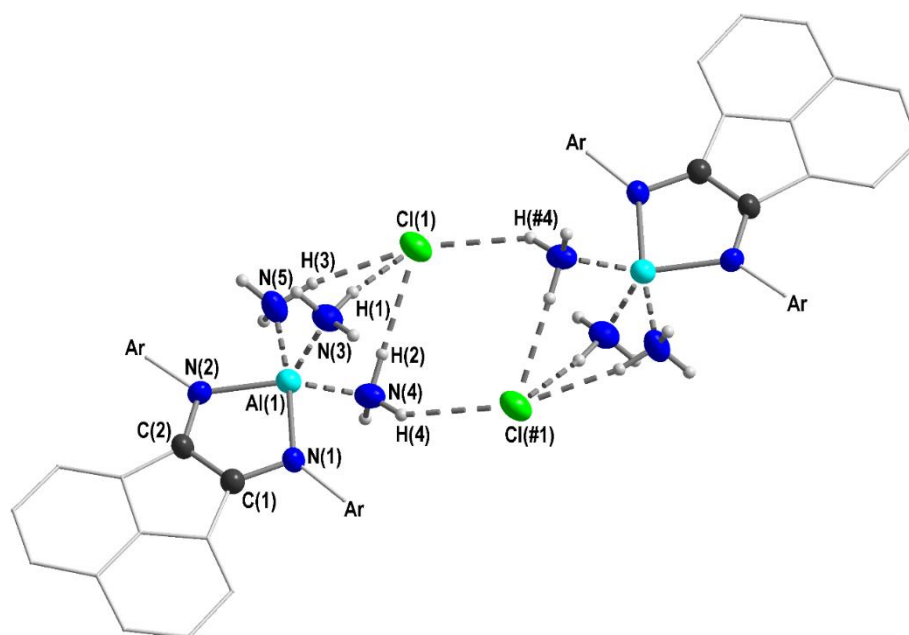


Рисунок 51. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$ (**19**). Атомы водорода, за исключением атомов водорода на аммиачных лигандах не показаны Дибензгидрильные группы не показаны для наглядности.

Таблица 14. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **19**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

19			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.359(5)	N(1)–Al(1)–N(2)	86.34(14)
C(1)–N(1)	1.387(5)	N(1)–Al(1)–N(3)	103.54(16)
C(2)–N(2)	1.413(5)	N(1)–Al(1)–N(5)	169.04(16)
Al(1)–N(1)	1.919(3)	N(1)–Al(1)–N(4)	94.42(16)
Al(1)–N(2)	1.878(3)	N(2)–Al(1)–N(5)	88.04(15)
Al(1)–N(3)	1.975(3)	N(2)–Al(1)–N(3)	119.05(17)
Al(1)–N(4)	1.989(4)	N(2)–Al(1)–N(4)	146.49(17)
Al(1)–N(5)	2.069(4)	N(4)–Al(1)–N(5)	85.11(17)
		N(4)–Al(1)–N(3)	93.38(17)
		N(4)–Al(1)–N(5)	87.41(17)

Методом DFT (B3LYP/6-31G(d)) было установлено увеличение заряда атома алюминия по Малликену с 0.895 до 1.049 |e| при переходе от соединения **13** к продукту **19**. Анион хлора связан с тремя атомами водорода каждой координированной молекулы аммиака водородными связями, расстояния которых H(1)⋯Cl(1), H(2)⋯Cl(1) и H(3)⋯Cl(1) составили 2.261(14), 2.364(16) и 2.343(18) Å соответственно и не превышают сумм их Ван-дер-Ваальсовых радиусов [193]. Образование димерной структуры комплекса **19** также обусловлено водородной связью иона хлора одной половинки молекулы с одним из атомов водорода молекулы аммиака второй половинки молекулы. Длина такого контакта H(4)⋯Cl(#1) равна 2.524(17) Å и согласуется с данными для ранее представленных взаимодействий H(1)⋯Cl(1), H(2)⋯Cl(1) и H(3)⋯Cl(1).

Следует также отметить, что продемонстрированный процесс протекает с сохранением дианионной формы лиганда. В данном случае, длины связей дииминового фрагмента C(1)–C(2) (1.359(5) Å), а также C(1)–N(1) и C(2)–N(2) (1.387(5) и 1.413(5) Å) близки к таковым длинам связей в исходном соединении **13**, где они составили 1.374(4), 1.408(3) и 1.410(3) Å соответственно. Кроме того, по сравнению с комплексом **13**, координация трех молекул аммиака вызывает удлинение связей Al(1)–N(1) и Al(1)–N(2) примерно на 0.05 Å, которые в продукте **19** имеют значения равные 1.919(3) и 1.878(3) Å.

2.4.6. Связывание изоэлектронных аналогов CO₂ дигидридом алюминия

Взаимодействие [Ar^{BIG}-bianAl(H₂)]⁻[Li(THF)₄]⁺ (**11**) с изоцианатами

Дигидридное производное алюминия **11** в реакциях с изоцианатами, как и в случае с диоксидом углерода, способно к присоединению последних по обоим Al–H связям, через карбонильный фрагмент гетерокумуленов. Добавление к раствору комплекса **11** двух мольных эквивалентов циклогексил- или фенилизотиоцианатов (Схема 50) сопровождается мгновенным изменением раствора с зеленого на сине-зеленый. Кристаллизацией из смеси ТГФ/гексан гетеробиметаллические комплексы **20** и **21** были выделены в кристаллических состояниях с высокими выходами и охарактеризованы спектрально, а их молекулярные структуры установлены методом рентгеноструктурного анализа.

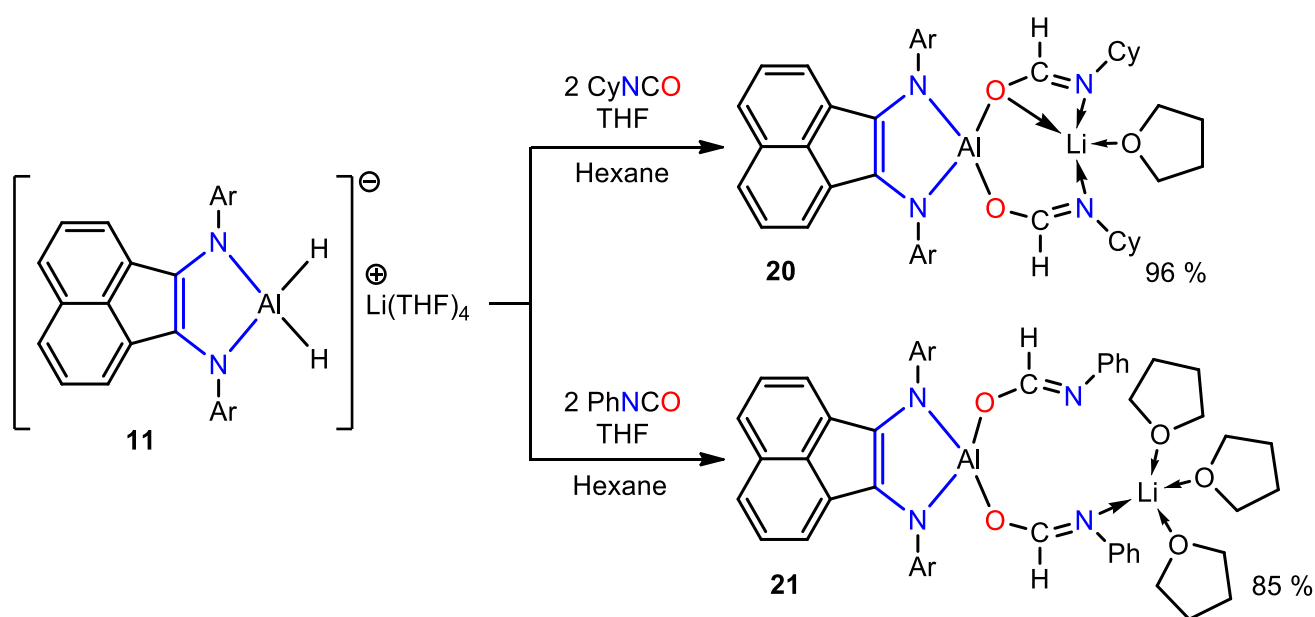


Схема 50. Внедрение изоцианатов по связям Al–H комплекса **11**.

Отсутствие полос поглощения ($\nu(\text{Al-H}) = 1757$ и 1702 см^{-1}), в зарегистрированных для соединений **20** и **21** ИК-спектрах и наблюдаемых ранее в исходном дигидридном производном алюминия **11**, указывает на внедрение в обоих случаях двух молекул соответствующих изоцианатов по Al–H связям. В свою очередь, наличие в ИК-спектрах полученных соединений интенсивных полос поглощения с частотами: $1612, 1634 \text{ см}^{-1}$ в случае **20**, и $1583, 1614 \text{ см}^{-1}$ для **21**, которые характерны для валентных колебаний двойной C=N связи в составе формимидатных фрагментов, подтверждает внедрение гетерокумуленов по Al–H связям комплекса **11** именно карбонильной составляющей.

Спектр ¹H ЯМР (Рис. 52) комплекса **20**, зарегистрированный в C₆D₆, содержит синглет ($\delta = 6.35$ м.д.) соответствующий двум эквивалентным протонам ОС(H)N групп, образованных внедрением двух молекул циклогексилизотиоцианата по Al–H связям исходного соединения **11**. Протоны двух эквивалентных циклогексильных фрагментов представлены в спектре мультиплетами сигналов в области сильного поля ($2.41\text{--}0.94$ м.д.).

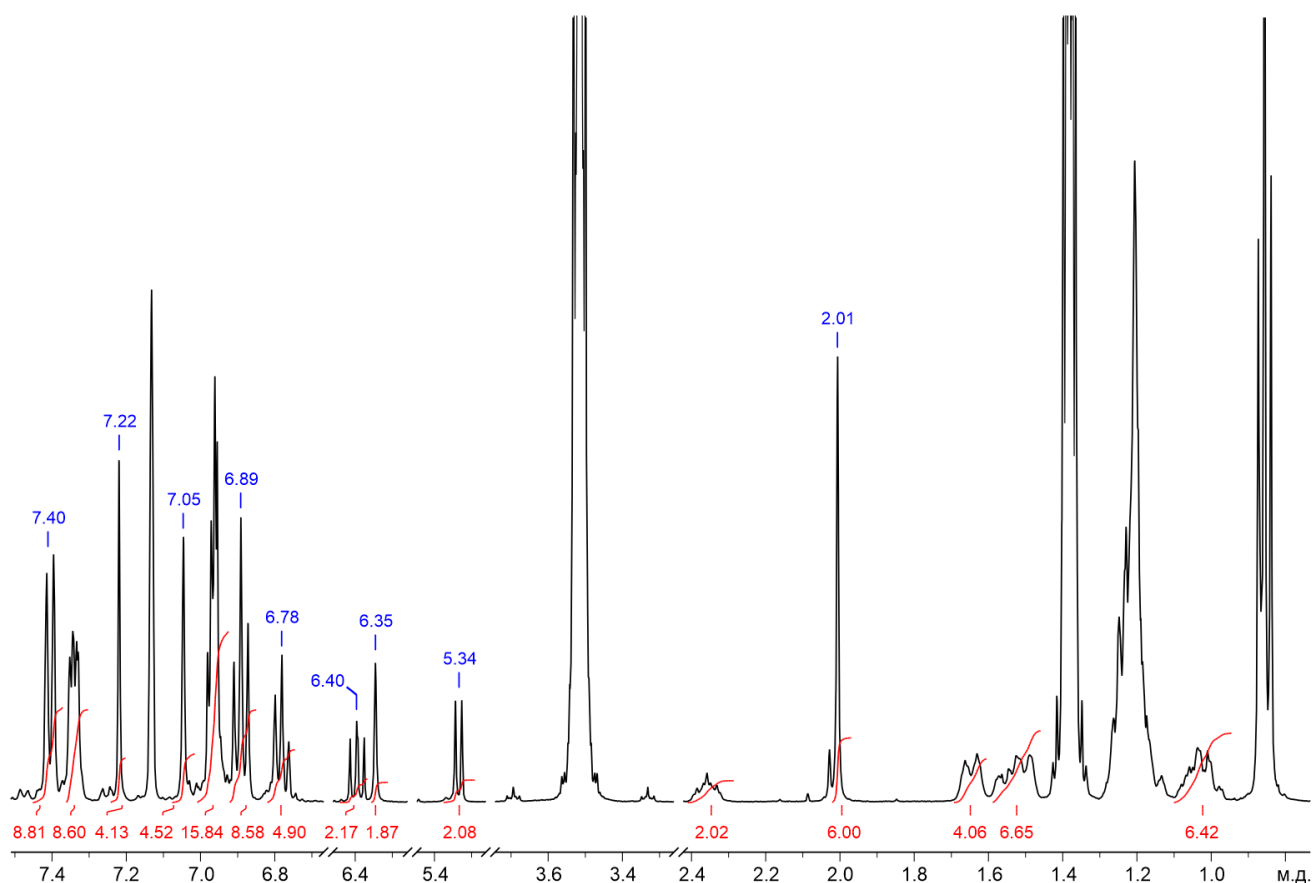


Рисунок 52. ^1H ЯМР спектр соединения **20** (298.4 К, 400 МГц, C_6D_6).

Остальная часть спектра представлена ожидаемым набором сигналов, где ароматическим протонам фенильных колец бензгидрильных заместителей соответствует дублет ($\delta = 6.35$ м.д.) и два триплета ($\delta = 6.89$ и 6.78 м.д.), а также два мультиплета сигналов в областях 7.36–7.30 и 7.01–6.93 м.д. Два слабополюных синглета ($\delta = 7.22$ и 7.05 м.д.) относятся к *meta*-протонам арильных заместителей при атомах азота лиганда и метиновым протонам Ph_2CH - групп. В свою очередь, метильные протоны характеризуются синглетом с химическим сдвигом 2.01 м.д. Два высокоинтенсивных сигнала – мультиплет в области 1.30–1.13 и триплет ($\delta = 0.85$ м.д.) соответствует молекулам гексана содержащихся в кристаллическом образце комплекса **20**.

Набор сигналов в спектре ^1H ЯМР (Рис. 53), зарегистрированном для продукта внедрения фенилизоцианата **21**, сопоставим с сигналами, обнаруженными для комплекса **20**. Здесь восьми протонам фенильных групп двух формимидатных фрагментов соответствует мультиплет в области 6.82–6.73 м.д. Остальные два протона данных заместителей перекрываются с мультиплетом сигналов, образованных ароматическими протонами Ph_2CH - групп входящих в состав Ar^{BIG} -bian лиганда. Два эквивалентных протона $\text{OC}(\text{H})\text{N}$ групп также представлены синглетом ($\delta = 6.69$ м.д.), незначительно смещенным в область слабого поля, по сравнению с комплексом **20**. Атомы углерода $\text{OC}(\text{H})\text{N}$ групп в обоих случаях характеризуются в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ сигналами с химическими сдвигами 159.4 м.д. в случае **20** и 160.7 м.д. для **21**. Данные значения близки к химическим сдвигам аналогичных атомов углерода $\text{OC}(\text{H})\text{N}$ групп в продуктах внедрения фенилизоцианата гидридными

производными алюминия, стабилизированные кетиминатом [194] или анионными дикарбеновыми лигандами (ADC^{Ar}) [195].

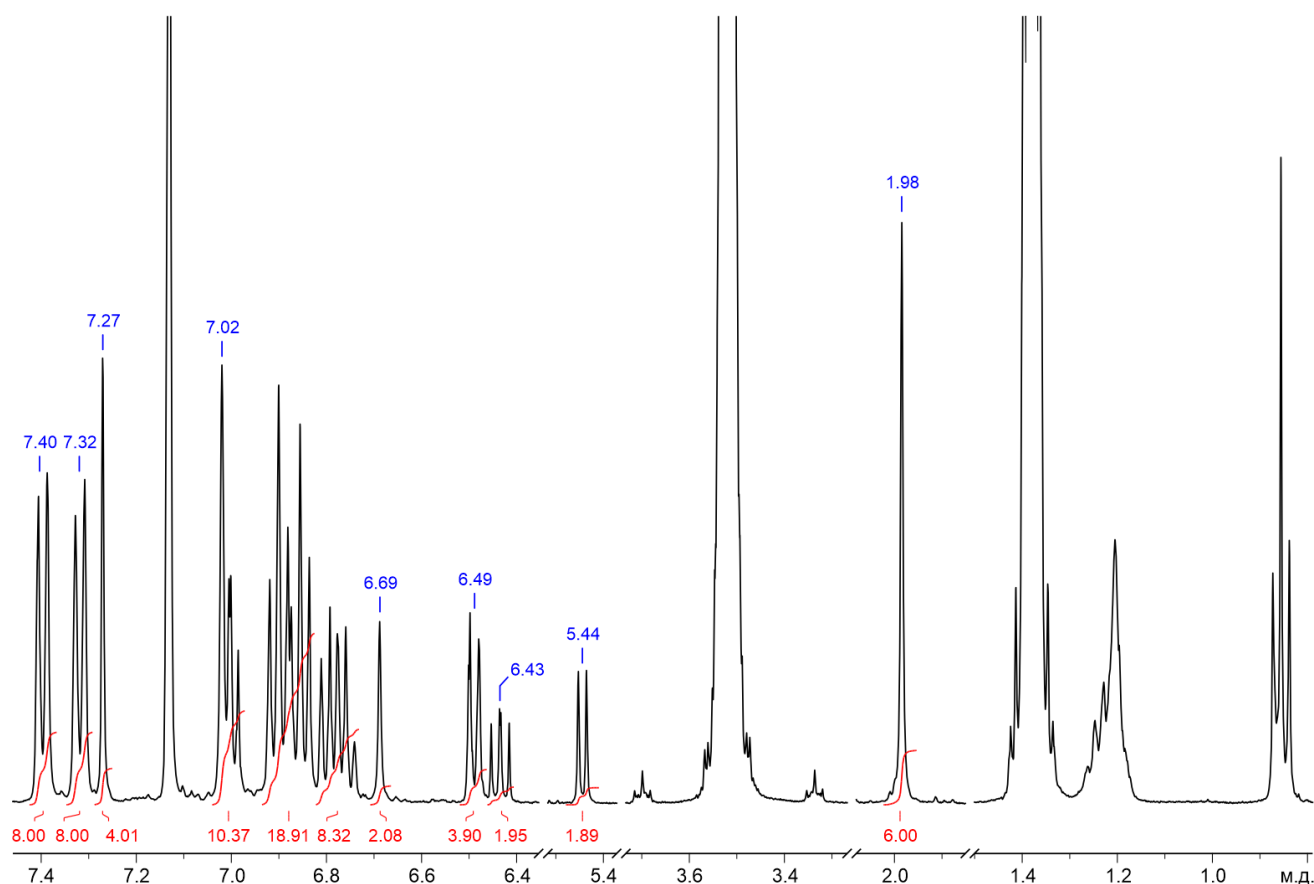


Рисунок 53. ^1H ЯМР спектр соединения **21** (298.7 К, 400 МГц, C_6D_6).

Содержание ионов лития в составе полученных продуктов внедрения изоцианатов **20** и **21** было установлено спектроскопией ^7Li ЯМР. В обоих случаях спектральные картины представлены единичными синглетами высокой интенсивности ($\delta = 1.04$ м.д.) в случае **20** и ($\delta = 0.84$ м.д.) для **21**, что согласуется с данными РСА.

Молекулярная структура комплексов 20, 21 Строение комплексов **20** и **21** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлены на Рисунках 54, 55. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединений **20, 21** приведены в Таблице 15.

Несмотря на то, что оба соединения **20** и **21** изначально были выделены в кристаллических состояниях из смеси ТГФ/гексан, осуществить анализ кристаллического образца методом РСА оказалось возможным только для комплекса **21**. Однако перекристаллизация продукта **20** из смеси ТГФ/ Et_2O также позволила установить его структуру методом дифракции рентгеновских лучей. Рентгеноструктурные данные согласуются данными спектральных методов анализа и указывают на сохранение в продуктах **20** и **21** дианинной формы Ag^{BIG} -bian, что отчетливо видно из анализа длин связей дииминовых фрагментов $\text{C}(1)\text{--C}(2)$, $\text{C}(1)\text{--N}(1)$ и $\text{C}(2)\text{--N}(2)$, где для соединения **20** соответствующие межзатомные расстояния составили 1.379(2), 1.412(2) и 1.400(2) Å, а в случае **21**

1.382(2), 1.3957(19) и 1.4041(19) Å соответственно. В то же самое время, соединения **20** и **21**, как и ранее представленное бисформиатное производное алюминия **17** представляют собой *am*-комплексы, в которых лигандное окружение четырехкоординационных алюминиевых металлоцентров можно описать искаженными тетраэдрами (геометрические индексы $\tau_4 = 0.88$ (**20**) и 0.91 (**21**)). В свою очередь, в силу гибкости циклогексильных заместителей в структурах продуктов внедрения гетерокумуленов **20** и **21** есть некоторые отличия. В случае **20**, образующиеся в результате внедрения двух молекул циклогексильизоцианата – формимидатные лиганды координированы к иону лития двумя атомами азота иминовых фрагментов, формируя тем самым восьмичленный гетероцикл, подобно бисформиату **17**. Такое звено практически ортогонально плоскости дииминового фрагмента $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда, где двугранный угол между плоскостями, определяемыми $\text{O}(1)\text{-Al}(1)\text{-O}(2)$ и $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-N}(2)$ составил 85.84° . Длины связей $\text{C}(3)\text{-N}(3)$ и $\text{C}(4)\text{-N}(4)$ в **20** составили 1.257(3) и 1.270(2) Å и являются двойными. Здесь, различия в межатомных расстояниях можно объяснить дополнительной координацией атома кислорода одного из двух формимидатных лигандов к иону лития, что в свою очередь, также сопровождается незначительным удлинением связи $\text{C}(3)\text{-O}(1)$ 1.326(3) Å по сравнению с $\text{C}(4)\text{-O}(2)$ 1.314(2) Å.

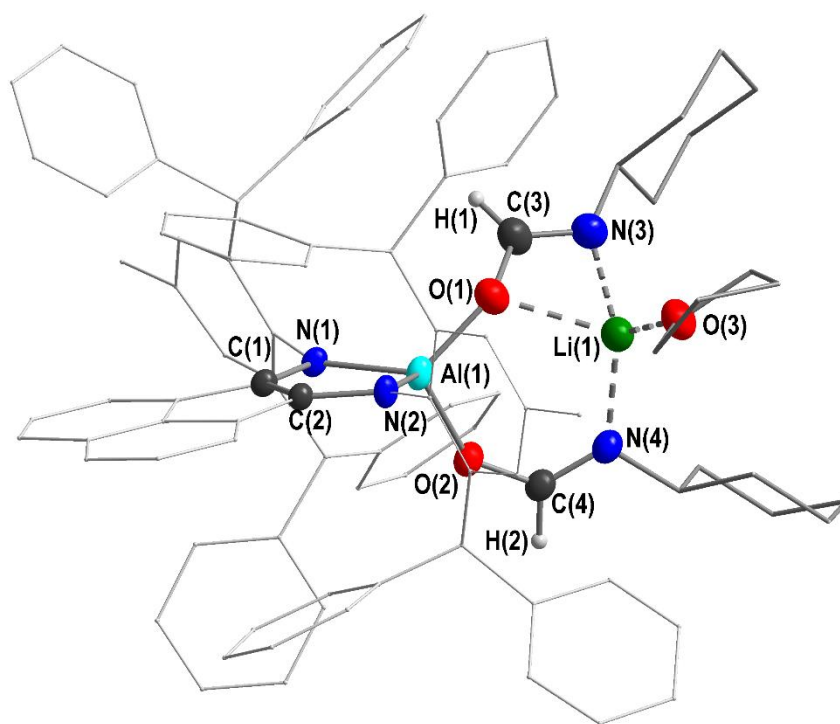


Рисунок 54. Молекулярная структура $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OC}(\text{H})\text{NCy})_2\}\text{Li}(\text{THF})]$ (**20**). Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

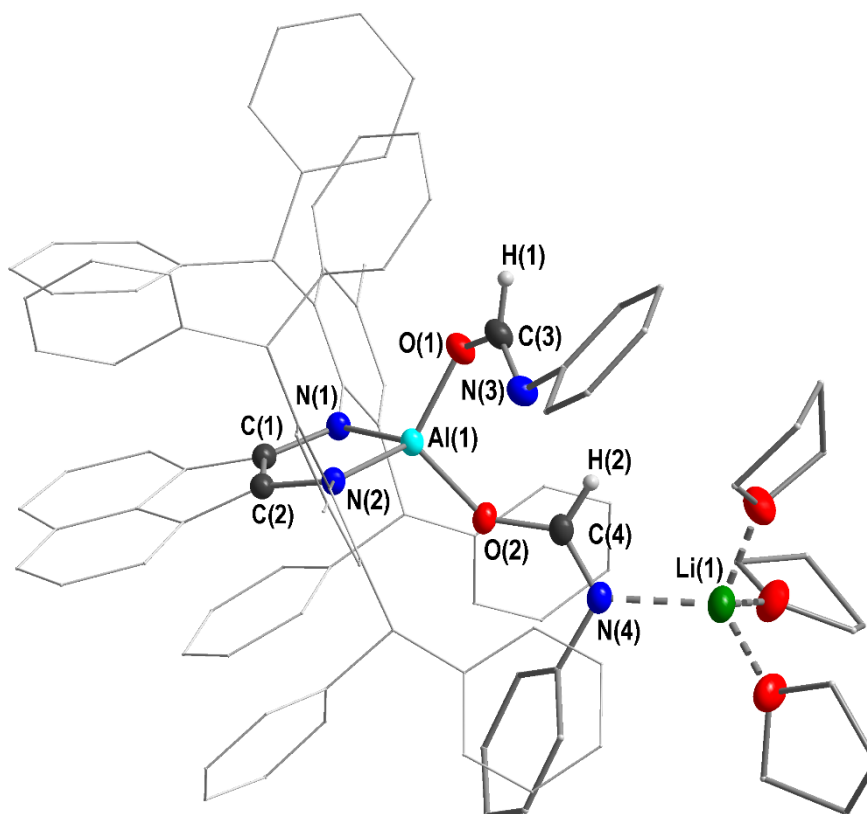


Рисунок 55. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OC}(\text{H})\text{NPh})_2]\text{Li}(\text{THF})_3$ (**21**). Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

Таблица 15. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединений **20** и **21**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

	20	21
Длины связей (Å)		
C(1)–C(2)	1.379(2)	1.382(2)
C(1)–N(1)	1.412(2)	1.3957(19)
C(2)–N(2)	1.400(2)	1.4041(19)
Al(1)–N(1)	1.8380(15)	1.8510(14)
Al(1)–N(2)	1.8467(16)	1.8412(13)
Al(1)–O(1)	1.7342(15)	1.7647(13)
Al(1)–O(2)	1.7852(14)	1.7731(12)
Углы (°)		
N(1)–Al(1)–N(2)	93.23(7)	93.02(6)
N(1)–Al(1)–O(1)	122.86(8)	108.55(6)
N(1)–Al(1)–O(2)	110.93(7)	111.87(6)
N(2)–Al(1)–O(1)	113.33(7)	119.84(6)
N(2)–Al(1)–O(2)	113.52(7)	111.67(6)
O(1)–Al(1)–O(2)	103.31(8)	110.58(6)

В случае производного **21** не наблюдается образование схожего с **20** восьмичленного гетероцикла, что вызвано отталкиванием фенильных колец входящих в состав как $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда, так и двух формимидатных лигандов, образованных в ходе внедрения по обеим связям

Al–H двух молекул фенилизотиоцианата. Здесь ион лития координирует на себя только один атомом азота формидатного фрагмента и, в отличие от **20**, дополнительно сольватирован двумя молекулами ТГФ. Длины связей C(3)–N(3) и C(4)–N(4) в данном случае практически одинаковы и имеют следующие значения 1.276(2) и 1.280(2) Å, а межатомное расстояние C(4)–O(2) 1.316(2) Å больше расстояния C(3)–O(1) 1.3053(19) Å, что также вызвано координацией одного из формимидатных лигандов к атому лития иминовым фрагментом. Длины связей Al(1)–O(1) и Al(1)–O(2) равные 1.7342(15) и 1.7852(14) Å в **20** и 1.7647(13) и 1.7731(12) Å в **21** сопоставимы с таковыми межатомными расстояниями в комплексах [(OCMeCHCMeNAr)₂Al(OCHNPh)] [194] и [{(ADC^{Ar})Al(OCHNPh)₂]₂] [195], среднее значение которой составляет 1.778 Å.

Важно также отметить, что в литературе известны примеры внедрения изоцианатов по связям M–H (M = Mg, Zn, Al) в гидридных производных стабилизированных β-дикетиминатными [196] и бисуанидинатными [197, 198] лигандами через иминовую составляющую гетерокумулена.

Взаимодействие [Ar^{BIG}-bianAl(H)₂][−][Li(THF)₄]⁺ (**11**) с дициклогексилкарбодиимидом

Другим классом гетерокумуленов, в отношении которых исследовалась реакционная способность комплекса **11**, являются карбодиимиды. Добавление к раствору дигидрида **11** в 1,2-диметоксиэтано двух мольных эквивалентов дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) (Схема 51) визуально не вызвало изменения цвета реакционной смеси как при комнатной температуре, так и при ее нагревании в течение суток. Кристаллизацией из концентрированного раствора ДМЕ продукт гидроалюминирования **22** был выделен в индивидуальном состоянии в форме зеленых ромбоэдрические кристаллов с хорошим выходом, после чего охарактеризован как структурно, так и спектральными методами исследования.

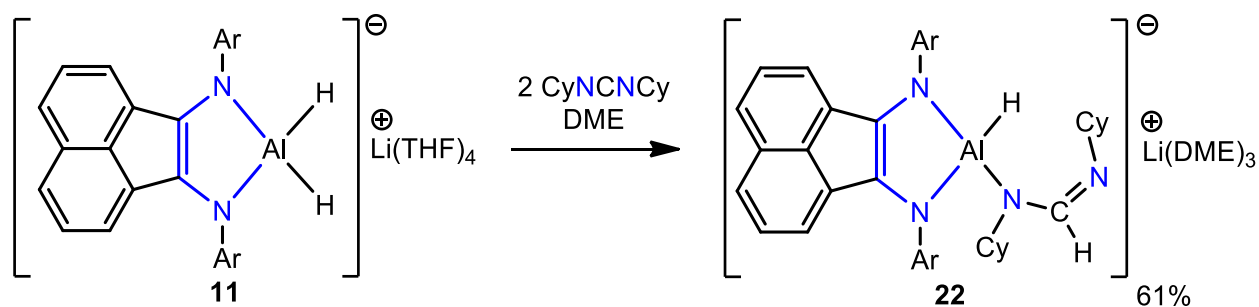


Схема 51. Внедрение дициклогексилкарбодиимида по связи Al–H комплекса **11**.

В ходе реакции, в отличие от изоцианатов, несмотря на наличие двух гидридных центров, реализуется внедрение только одной молекулы карбодиимида по одной одной Al–H связи, с образованием амидинатного производного алюминия **22**. Аналогичным образом карбодиимиды реагируют с дигидридами алюминия стабилизированными бисуанидинатным [198] и β-дикетиминатным [199] лигандами.

Гидроалюминирование одной молекулы ДЦК подтверждается наличием в ИК-спектре продукта **22** полосы поглощения характерной для валентных колебания Al–H связи, которой соответствует полоса поглощения при 1693 см⁻¹, в то время как, одна из таковых полос в исходном дигриде **11** имела частоту валентных колебаний 1702 см⁻¹. Здесь, как и в случае с формимидинатными производными алюминия **20** и **21**, присутствует интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1596 см⁻¹ соответствующая иминовой компоненте амидинатного фрагмента. Сохранение дианиона Ag^{BIG}-bian подтверждается полосами поглощения одинарной C–N связи с частотами колебаний 1313, 1285 и 1270 см⁻¹ соответственно.

Спектральная картина в ЯМР ¹H спектре комплекса **22** (Рис. 56), зарегистрированном в ТГФ-d₈, согласуется с данными ИК-спектроскопии. Здесь, протон амидинатного (NC(H)N) фрагмента представлен синглетом, химический сдвиг которого составил 8.55 м.д., а атом углерода данного фрагмента в спектре ЯМР ¹³C{¹H} представлен сигналом с химическим сдвигом 154.9 м.д., что согласуется с литературными данными [198, 199].

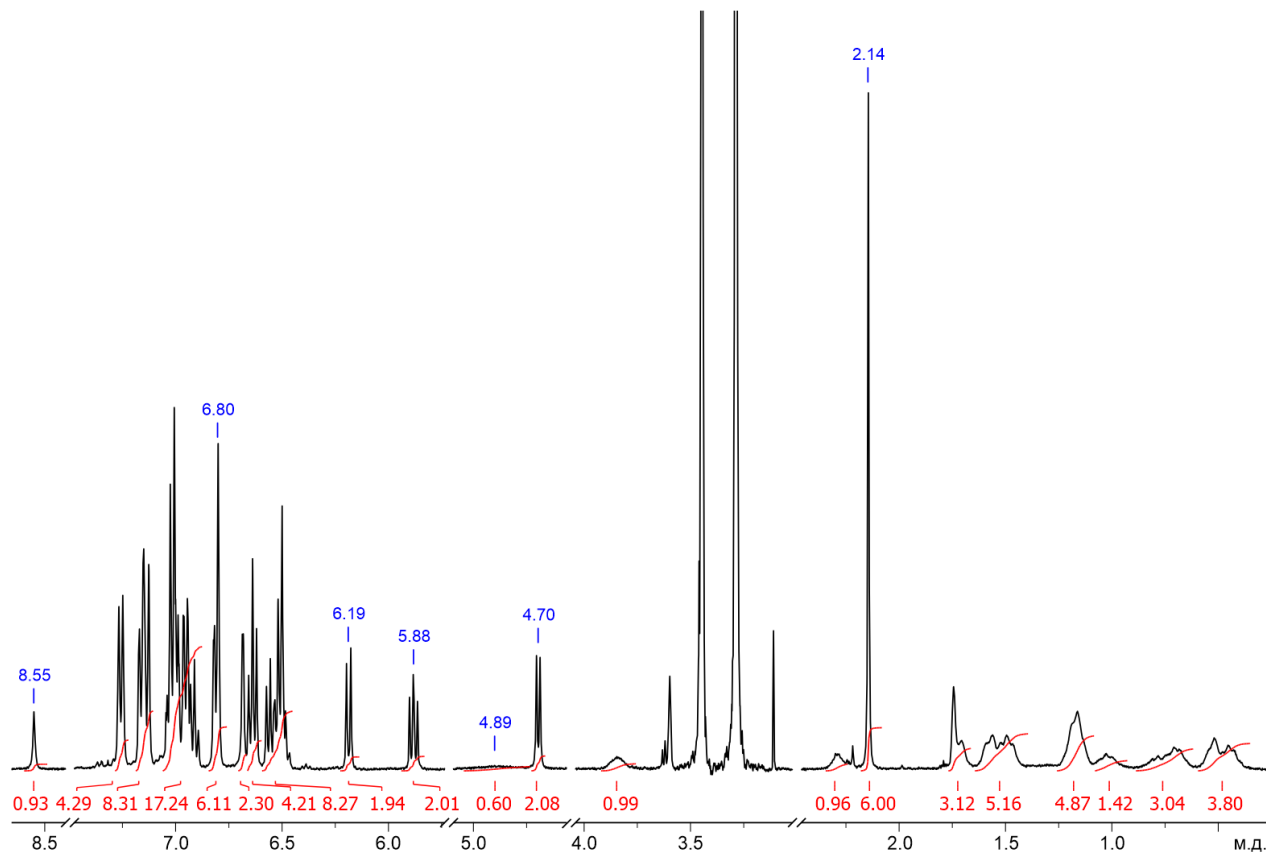


Рисунок 56. ¹H ЯМР спектр соединения **22** (297.3 К, 400 МГц, ТГФ-d₈).

Гидридный протон в силу квадрупольного эффекта ядра ²⁷Al и возможных динамических процессов, как и в случае исходного **11**, представлен уширенным синглетом слабой интенсивности ($\delta = 4.89$ м.д.). Циклогексильные фрагменты амидинатного лиганда, в данном случае, становятся неэквивалентными, что вызывает появление двух сигналов метиновых протонов в циклогексильных заместителях, которые представлены слабо разрешенными

квинтетами ($\delta = 3.85$ и 2.28 м.д.). Ион лития, ожидаемо входящего в состав продукта **22**, подтверждается спектроскопией ЯМР ^7Li , в спектре которого содержится единственный синглетный сигнал ($\delta = -0.65$ м.д.). Остальная часть спектра содержит ожидаемый набор сигналов. Так, трем группам попарно эквивалентных протонов нафталиновой части $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ соответствуют два дублета ($\delta = 6.19$ и 4.70 м.д.), а также дублет дублетов ($\delta = 5.88$ м.д.). Четыре эквивалентных протона $\text{Ph}_2\text{CH-}$ групп представлены синглетом ($\delta = 6.80$ м.д.). В свою очередь, четыре *мета*-протона арильных заместителей при атомах азота дииминового лиганда, в силу различного химического окружения, становятся попарно неэквивалентными и представлены двумя синглетами с химическими сдвигами 6.82 и 6.69 м.д. Оставшиеся сигналы слабopольной области спектра соответствуют ароматическим протонам $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда.

Молекулярная структура комплекса 22. Строение комплекса **22** было установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 57. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **22** приведены в Таблице 16.

Согласно данным РСА, продукт гидроалюминирования **22**, также, как и исходный дигидрид **11**, является *ат*-комплексом, в котором лигандное окружение алюминиевого металлоцентра, описывается искаженным тетраэдром (геометрический индекс $\tau_4 = 0.87$). Атом лития за счет увеличения координационного числа до шести приобретает окружение искаженного октаэдра. Наблюдается незначительное увеличение межатомного расстояния $\text{Al}(1)\text{-H}(1)$ $1.55(3)$ Å в **22**, по сравнению с дигидридом **11**, в которых среднее значение связи Al-H составило 1.51 Å. Внедрение ДЦК сопровождается формированием амидинатного фрагмента, в котором связь $\text{N}(3)\text{-C}(3)$ одинарная ($1.359(3)$ Å), в то время как, $\text{C}(3)\text{-N}(4)$ является двойной и имеет значение равно $1.284(3)$ Å, что согласуется с литературными данными [197, 198].

Межатомные расстояния $\text{Al}(1)\text{-N}(1)$, $\text{Al}(1)\text{-N}(2)$ и $\text{Al}(1)\text{-N}(3)$ имеют практически идентичные значения, составляющие $1.880(2)$, $1.888(2)$ и $1.863(2)$ Å соответственно, и являются ковалентными. Длины связей дииминового фрагмента $\text{C}(1)\text{-C}(2)$, $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ и $\text{C}(2)\text{-N}(2)$ равные $1.379(3)$, $1.387(3)$ и $1.400(3)$ Å характерны для дианионного состояния $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$.

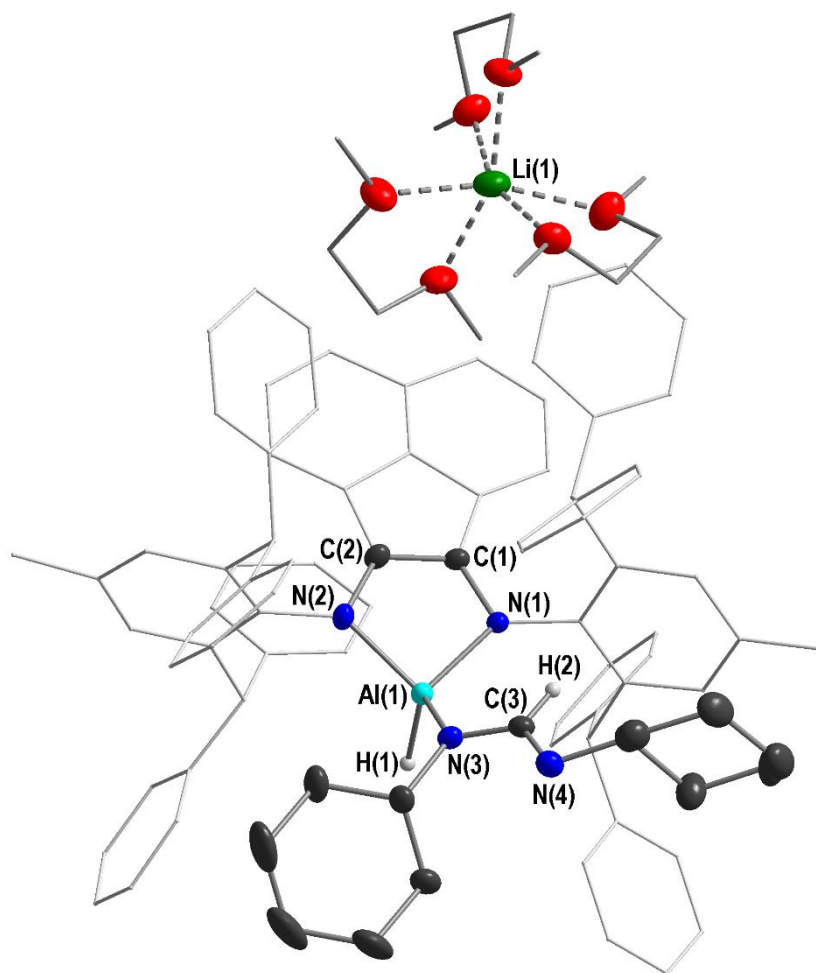


Рисунок 57. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{CyNC}(\text{H})\text{NCy})\{\text{Li}(\text{DME})_3\}]$ (**22**). Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны.

Таблица 16. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **22**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

22			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.379(3)	N(1)–Al(1)–N(2)	90.43(9)
C(1)–N(1)	1.387(3)	N(1)–Al(1)–N(3)	111.86(9)
C(2)–N(2)	1.400(3)	N(2)–Al(1)–N(3)	123.28(9)
Al(1)–N(1)	1.880(2)	N(1)–Al(1)–H(1)	113.9(12)
Al(1)–N(2)	1.888(2)	N(2)–Al(1)–H(1)	111.3(12)
Al(1)–N(3)	1.863(2)	O(1)–Al(1)–O(2)	105.8(12)
Al(1)–H(1)	1.55(3)		

Очевидно, что невозможность внедрения второй молекулы гетерокумулена обусловлена стерическими затруднениями, создаваемыми как фенильными, так циклогексильными заместителями двух азотсодержащих лигандов, поскольку даже внедрение одной из них вызывает искажение пятичленного алюмоцикла. Отклонение атома алюминия от плоскости дииминового фрагмента равно 0.32 Å. Диэдральный угол между плоскостями, в которых находятся группы атомов N(1)–Al(1)–N(2) и N(1)–C(1)–C(2)–N(2) составляет 13°.

Гидроборирование гетерокумуленов катализируемое дигидридом алюминия [Ar^{BIG}-bianAl(H)₂][Li(THF)₄]⁺ (11)

Одной из элементарных стадий многих каталитических циклов является внедрение ненасыщенных субстратов по М–Н связи. Представленные выше продукты внедрения гетерокумуленов (20-22) позволили нам предположить, что смешанный литиево-алюминиевый дигидрид **11** будет обладать каталитической активностью в реакциях гидроборирования изоцианатов и карбодиимидов.

Каталитические тесты реакций гидроборирования изоцианатов пинаколбораном проводились при 100 °С в бензоле-d₆ при мольных соотношениях субстратов один к трем в присутствии 5 мол. % катализатора **11**. Во всех случаях происходит образование продуктов тройного гидроборирования – производных *N*-борилметиламинов (Схема 52). Наибольшей конверсии удалось достичь в случае каталитического восстановления фенил- и *трет*-бутилизоцианатов (Таблица 17, № 1 и 4), которые протекают практически с одинаковой скоростью.

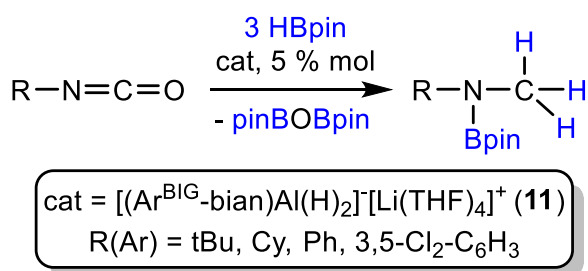


Схема 52. Каталитическое гидроборирование изоцианатов пинаколбораном.

Таблица 17. Гидроборирование изоцианатов пинаколбораном.

№	Изоцианат	Время, ч	Температура, °С	Конверсия, %
1	PhNCO	3	100	98
2	CyNCO	6	100	90
3	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ NCO	4	100	87
4	<i>t</i> BuNCO	3	100	99

В свою очередь, гидроборирование циклогексил- и 3,5-дихлорфенилизоцианатов (Таблица 17, № 2 и 3) приводит к более низким выходами *N*-борилметиламинов и требует более длительного времени. Данное отличие можно объяснить неселективностью процесса в случае каталитического восстановления циклогексилизоцианата, поскольку в результате реакции был обнаружен продукт моногидроборирования – CyNC(H)OBpin. Так, в спектре ЯМР ¹H (Рис. 58) реакционной смеси (CyNCO + 3 HBpin) после ее нагревания при 100 °С в течение 6 часов наблюдаются сигналы, характерные для соединения CyNC(H)OBpin при δ = 8.96 м.д. (синглет) и δ = 8.96 м.д (мультиплет).

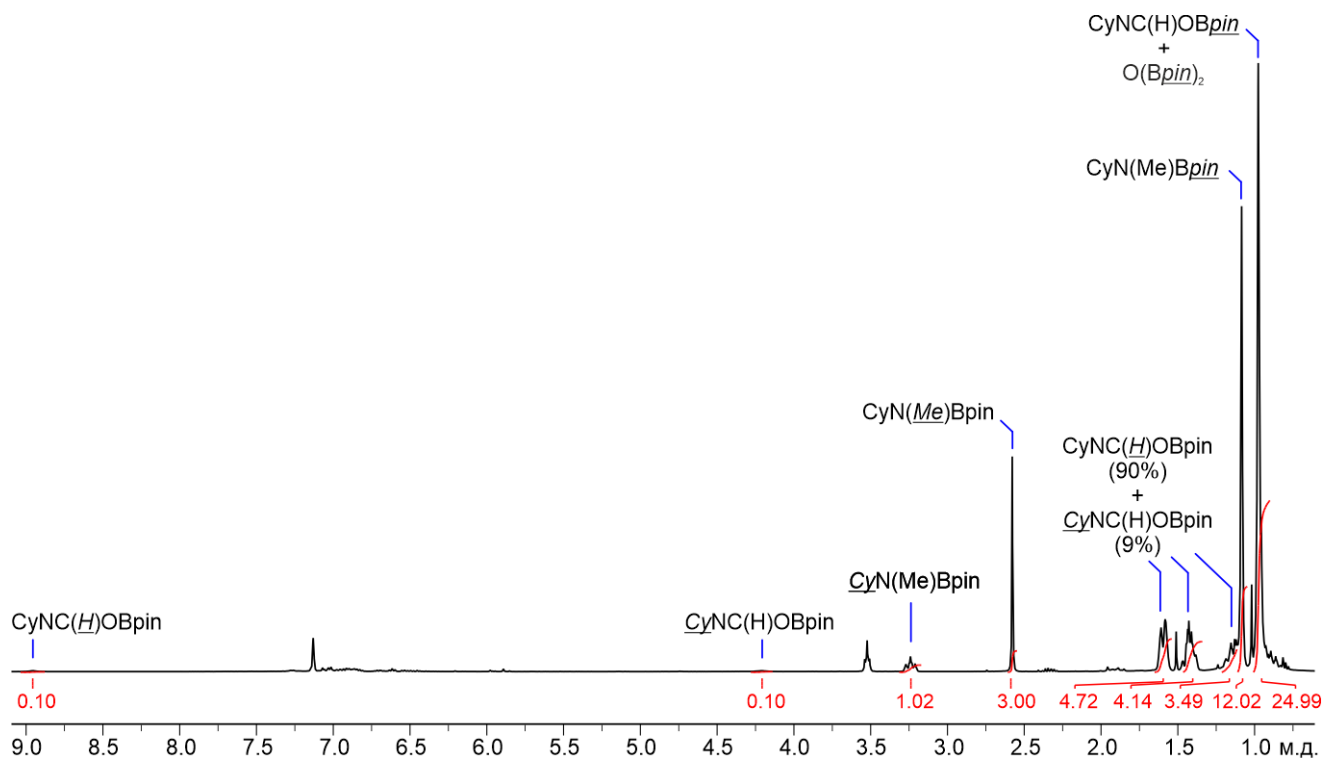


Рисунок 58. ^1H ЯМР спектр смеси ($\text{CyNCO} + 3 \text{HBpin}$) после 6 часов протекания реакции (кат. **11**, 297.3 К, 400 МГц, C_6D_6).

В случае восстановления 3,5-дихлорфенилизоцианата, несмотря на селективность процесса, наблюдается самая низкая конверсия, что наш взгляд обусловлено возможной деактивацией катализатора из-за присутствия атомов хлора в ненасыщенном субстрате. Тем не менее каталитическая активность **11** оказалась выше таковой по сравнению с оксидом алюминия стабилизированным анион-радикалом *dpp-bian* [200].

Гидроборирование карбодиимидов пинаколбораном приводит к селективному образованию продуктов моногидроборирования – производных *N*-борилформамидинов (Схема 53). Здесь каталитическое восстановление проводилось в условиях аналогичных гидроборированию изоцианатов (100 °С, C_6D_6 , 5 мольных % катализатора **11**) и использовалось эквимольное соотношение субстратов. При этом для достижения высоких конверсий карбодиимидов потребовалось от 5 до 48 часов (Таблица 18).

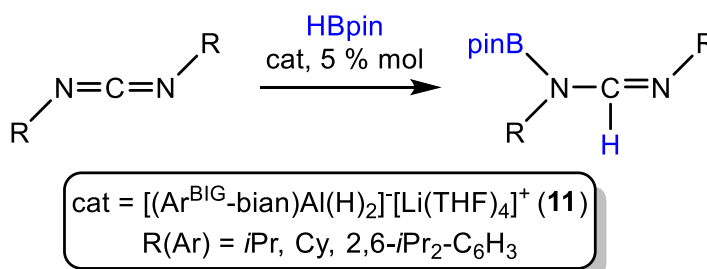


Схема 53. Каталитическое гидроборирование карбодиимидов пинаколбораном.

Таблица 18. Гидроборирование карбодиимидов пинаколбораном.

№	Карбодиимид	Время, ч	Температура, °С	Конверсия, %
1	<i>i</i> PrNCN <i>i</i> Pr	24	100	95
2	CyNCNCy	48	100	94
3	dppNCNDdpp (dpp = 2,6- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₃)	5	100	97

Здесь гидроборирование диизопропилкарбодиимида (DIC) (Таблица 18, № 1 и 2) протекает быстрее по сравнению с дициклогексилкарбодиимидом (DCC). По всей видимости, при переходе от DIC к DCC более объемные циклогексильные заместители препятствуют легкому внедрению молекулы субстрата по связи Al–H комплекса **11**. В случае каталитического восстановления бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)карбодиимида (Таблица 18, № 3) высокая эффективность катализатора может быть обусловлена активирующим влиянием фенильных колец в молекуле субстрата.

Таким образом нами продемонстрирована возможность использования дигирида $[\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2)\}\text{-Li}(\text{THF})_4\text{]}^+$ (**11**) в качестве катализатора реакций гидроборирования изоцианатов и карбодиимидов. Следует отметить, что каталитическая активность соединения **11** в реакциях восстановления карбодиимидов пинаколбораном сопоставима с активностью дигирида алюминия, стабилизированного бисуанидинатным лигандом [198].

2.4.7. Гидроборирование формиатного производного алюминия

Восстановление $(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian)Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**17**) пинаколбораном

Было установлено, что бисформиат **17** инертен в отношении диметиламиноборана, однако восстановление **17** четырьмя мольными эквивалентами пинаколборана (HBpin) в бензоле сопровождается изменением цвета раствора с синего на зеленый и приводит к образованию соединения **23**, а также смеси борсодержащих продуктов: 2-метокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (pinBOCH₃) и 2,2'-оксибис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана) (pinBOBpin) (Схема 54).

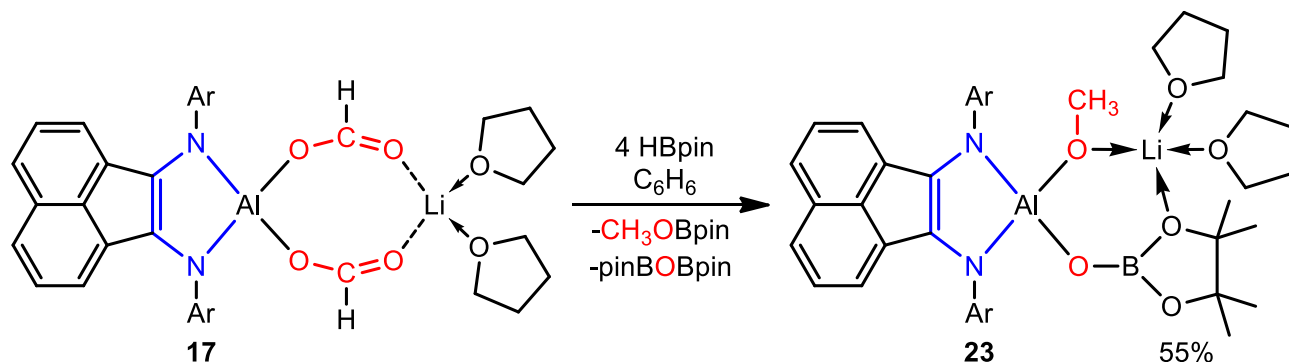


Схема 54. Гидроборирование **17** избытком пинаколборана.

В данном случае наблюдается гидрирование обеих формиатных групп соединения **17** до метоксильных, одна из которых связывается пинаколятным фрагментом в виде pinBOCH_3 , а вторая остается связанной с атомом алюминия в комплексе **23**. Продукт гидроборирования **23** был выделен из реакционной смеси в виде зеленых ромбоэдрических кристаллов с хорошим выходом и охарактеризован спектральными методами, а также РСА [201].

Анализируя данные ИК-спектроскопии, однозначно можно утверждать о сохранении в ходе восстановления **17** дианионного состояния $\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. В ИК-спектре комплекса **23** также присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям одинарных C–N связей ($\nu(\text{C–N}) = 1318, 1290$ и 1267 см^{-1}), характерные для дианионных форм Ag-bian . В свою очередь, отсутствие очень интенсивной полосы поглощения при 1677 см^{-1} , типичной для валентных колебаний карбонильных групп, наблюдаемой ранее в комплексе **17**, указывает на то, что в процессе гидроборирования принимают участие обе формиатные группы.

Спектр ЯМР ^1H продукта **23** (Рис. 59), зарегистрированный в C_6D_6 , содержит два синглета при $\delta = 2.77$ и 0.66 м.д., соответствующие протонам метокси- и пинаколятной групп. Другой синглет ($\delta = 1.97$ м.д.) принадлежит метильным протонам арильного заместителя в $\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian}$.

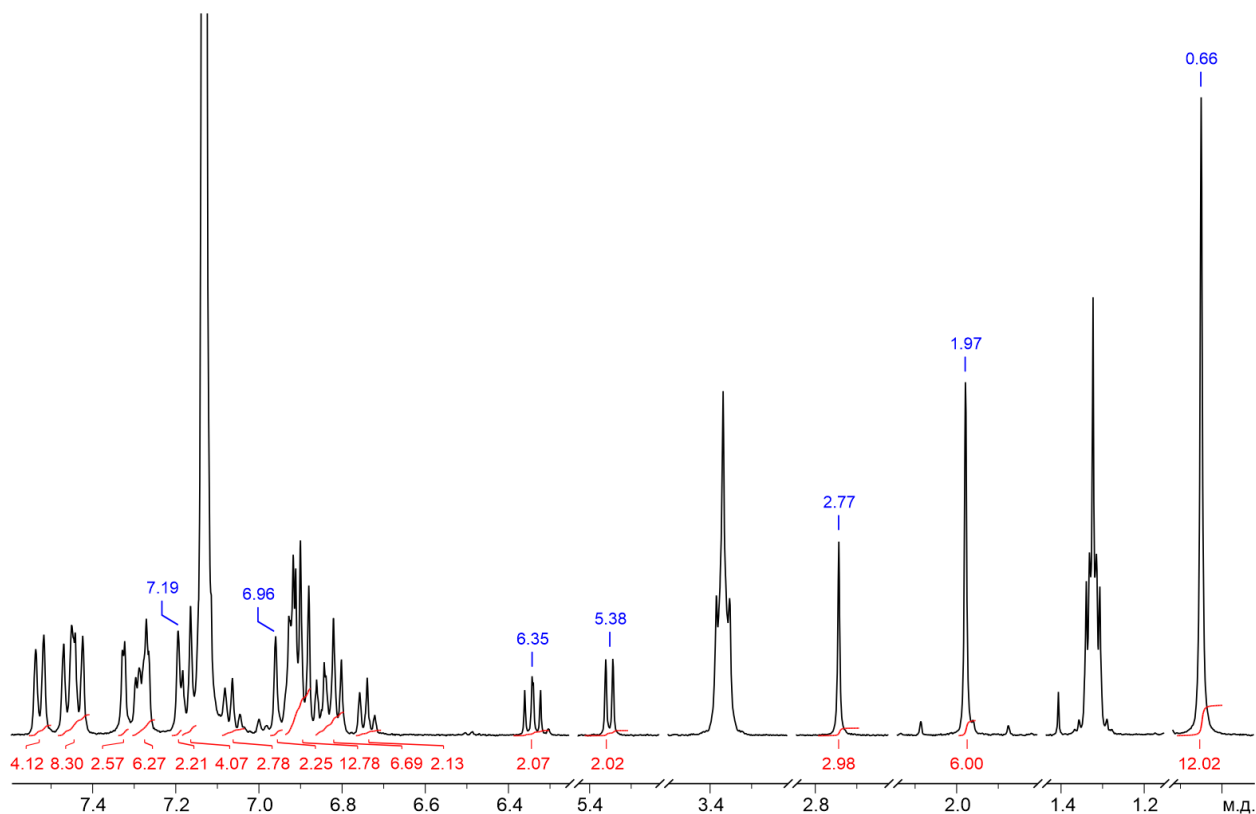


Рисунок 59. ^1H ЯМР спектр соединения **23** (298.6 К, 400 МГц, C_6D_6).

Другими характерными сигналами являются дублет и дублет дублетов с химическими сдвигами 5.38 и 6.35 м.д. соответственно, относящиеся к двум группам попарно эквивалентных нафталиновых протонов. Третья группа таких протонов перекрывается с сигналами протонов фенильных колец $\text{Ph}_2\text{CH-}$ групп и образуют мультиплет сигналов в области 6.94–6.87 м.д. Кроме

того наличие в спектре двух синглетов ($\delta = 7.19$ и 6.96 м.д.), отвечающих за метиновые протоны $\text{Ph}_2\text{CH-}$ групп свидетельствует о снижении молекулярной симметрии в комплексе **23**. Сигнал, обнаруженный при регистрации спектра ЯМР ^7Li при -0.74 м.д., указывает на наличие иона лития в составе продукта гидроборирования **23**.

Борсодержащие продукты реакции pinBOCH_3 и pinBOBpin были идентифицированы методами ЯМР (^1H , ^{13}C , COSY, HSQC) при проведении реакции в ампуле ЯМР на основании сопоставления полученных спектральных данных с известными [202]. Так, в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси в C_6D_6 соединению pinBOCH_3 соответствуют синглеты метильных протонов метокси-группы при 3.47 м.д. (3 H) и пинаколятного фрагмента при 1.01 м.д. (12 H), а продукту pinBOBpin – синглет при 1.02 м.д. (24 H).

Молекулярная структура комплекса 23. Строение комплекса **23** была установлено методом рентгеноструктурного анализа и представлено на Рисунке 60. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данной структуры приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **23** приведены в Таблице 19.

Рентгеноструктурные данные демонстрируют, что атом алюминия связан с двумя атомами азота аценафтендииминового лиганда и атомами кислорода метокси- и пинаколборилокси-групп, где соответствующие длины связей составили: $\text{Al}(1)\text{-N}(1)$ $1.8692(16)$, $\text{Al}(1)\text{-N}(2)$ $1.8653(16)$, $\text{Al}(1)\text{-O}(1)$ $1.7471(14)$ и $\text{Al}(1)\text{-O}(2)$ $1.7419(14)$ Å. Таким образом, координационное окружение алюминиевого металлоцентра следует описать искаженным тетраэдром (геометрический индекс $\tau_4 = 0.86$), а сам продукт двойного гидроборирования **23** представляет собой *am*-комплекс.

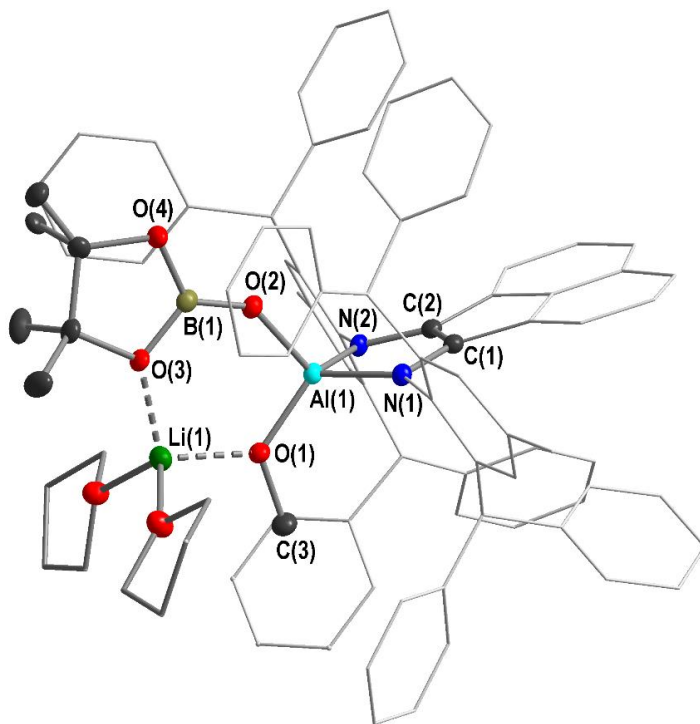


Рисунок 60. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OBpin})(\text{OCH}_3)]\text{Li}(\text{THF})_2$ (**23**).

Атомы водорода не показаны.

Таблица 19. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединения **23**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

23			
Длины связей (Å)		Углы (°)	
C(1)–C(2)	1.376(3)	N(1)–Al(1)–N(2)	91.92(7)
C(1)–N(1)	1.402(2)	N(1)–Al(1)–O(1)	117.32(7)
C(2)–N(2)	1.405(2)	N(2)–Al(1)–O(1)	120.76(7)
Al(1)–N(1)	1.8692(16)	N(1)–Al(1)–O(2)	113.39(7)
Al(1)–N(2)	1.8653(16)	N(2)–Al(1)–O(2)	111.66(7)
Al(1)–O(1)	1.7471(14)	O(1)–Al(1)–O(2)	102.28(7)
Al(1)–O(2)	1.7419(14)		

Длины связей в дииминовом фрагменте N(1)–C(1), N(2)–C(2) и C(1)–C(2) соответствуют дианионну Ar^{BIG}-bian и составили: 1.402(2) Å, 1.405(2) Å и 1.376(3) Å. В свою очередь, к катиону лития координированы два атома кислорода – метокси-групп, связанных с атомом алюминия и борпинаколятного фрагмента. Соответствующие межатомные расстояния Li(1)–O(1) и Li(1)–O(3) равны 1.908(3) и 1.949(4) Å. Координационное число атома лития равно четырем, что соответствует его тетраэдрическому лигандному окружению (геометрический индекс $\tau_4 = 0.95$). Алкоксидный и борпинаколятный фрагменты в составе комплекса **23** формируют шестичленный гетероцикл, в котором атомы алюминия, лития и бора соединяются друг с другом через атомы кислорода. Данный гетероцикл ортогонален плоскости дииминового фрагмента, связанного с атомом алюминия, а двугранный угол составляет 88.03°.

Восстановление (Ar^{BIG}-bian)Al(μ-OC(H)O)₂Li(THF)₂ (**17**) диметилсульфид бораном

Другим гидроборирующим агентом, которым нами было проведено восстановление бисформиата **17**, является боран-диметилсульфид (BH₃·SMe₂). Установлено, что использование борана в различных стехиометрических соотношениях приводит к образованию различных продуктов гидроборирования. Добавление одного мольного эквивалента BH₃·SMe₂ к раствору **17** в толуоле (Схема 55) не вызывает изменения цвета раствора, однако кристаллизацией из полученной реакционной смеси удалось выделить синие ромбоэдрические кристаллы продукта **24** с выходом 53 %, охарактеризованного как спектральными методами, так и рентгеноструктурно [189]. В результате реакции происходит селективное гидроборирование одной из формиатных групп в **17** до фрагмента OB(H)OCH₃ с образованием димерного производного **24**, за счет связывания атомов лития с карбонильными атомами кислорода. Мы предполагаем, что восстановление формиат-иона протекает через промежуточное образование ацеталя, содержащего звено Al–O–CH₂–O–BH₂. Затем, в результате внутримолекулярной перегруппировки происходит образование Al–O–BH₂ фрагмента и координированной к атому лития молекулы формальдегида. Последняя

подвергается гидроборированию по C=O связи, давая фрагмент Al–OB(H)OCH₃. Аналогичный механизм был предложен для образования [(NacNac)Al(Et)OB(H)OCH₃] при взаимодействии дикетиминатного комплекса алюминия [(NacNac)Al(Et)OCHO] с BH₃·SMe₂ [203].

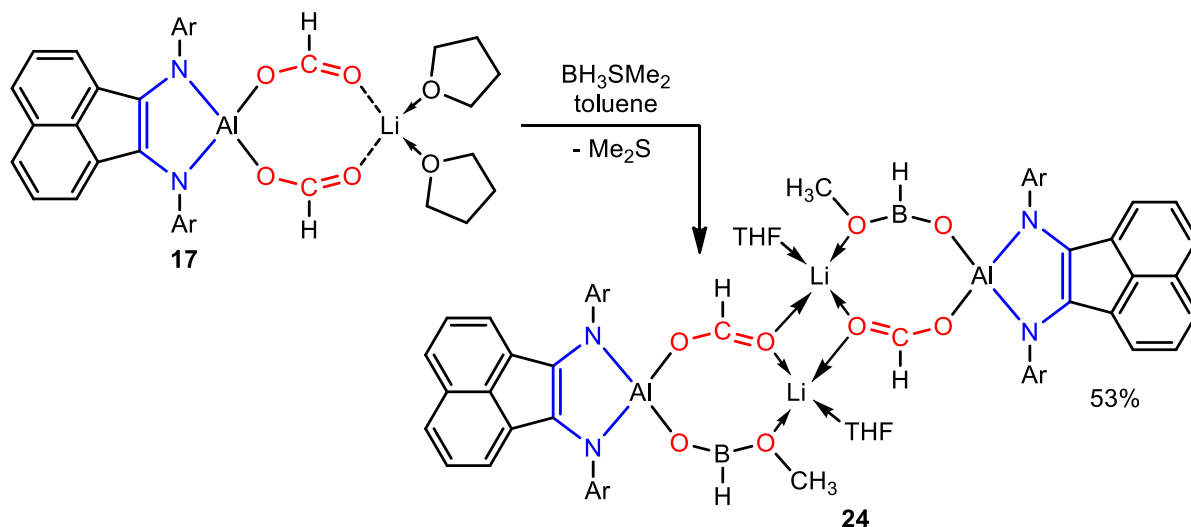


Схема 55. Гидроборирование **17** BH₃·SMe₂ в стехиометрическом соотношении (1 : 1).

В случае действия на комплекс **17** двумя мольными эквивалентами боран-диметилсульфида (Схема 56) происходит восстановление обеих формиатных групп до метоксильных с образованием продукта двойного гидроборирования **25**. Как и в случае синтеза **24**, реакцию проводили в аналогичных условиях, после чего кристаллизацией из толуольного раствора выделили зеленые пластинчатые кристаллы **25** с выходом 36 % и охарактеризовали их физико-химическими методами, включая РСА [189].

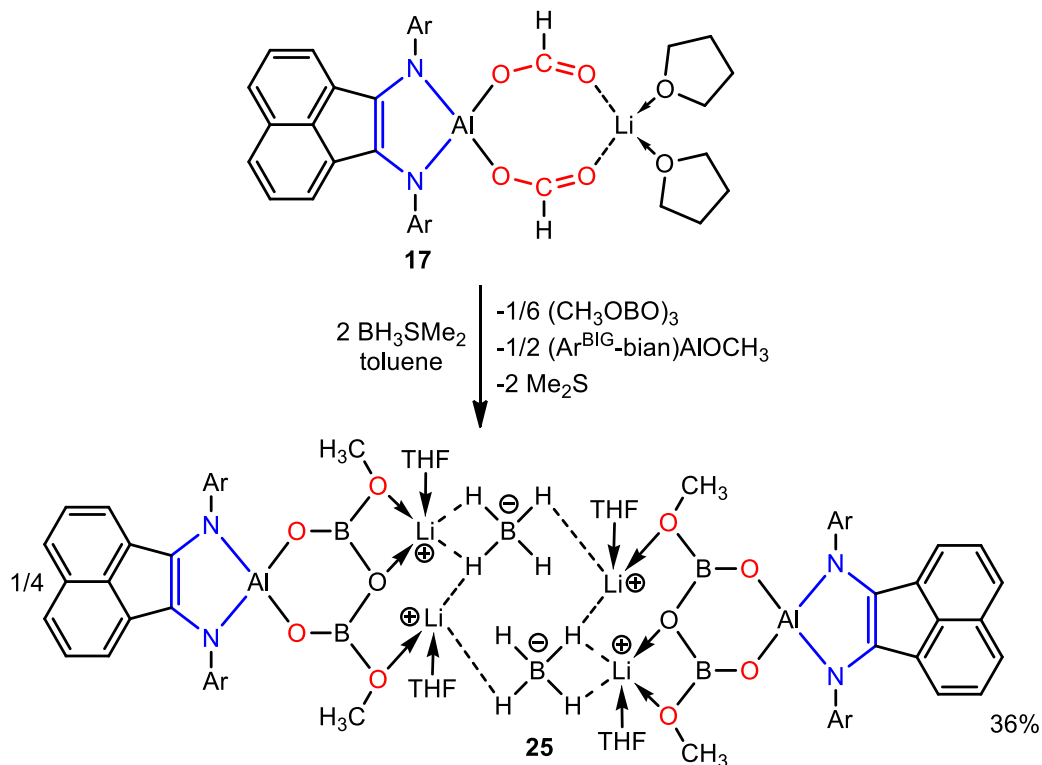


Схема 56. Гидроборирование **17** двумя мольными эквивалентами BH₃·SMe₂.

Относительно низкий выход **25** может указывать на образование нескольких продуктов реакции. Наиболее вероятным сценарием, описывающим данный процесс, является первоначальное формирование продукта гидроборирования **24**, который затем взаимодействует со вторым эквивалентом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Далее, в результате серий внутри- и межмолекулярных взаимодействий происходят перегруппировки, приводящие к образованию не только **25**, но и, вероятно, производного алюминия состава $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$, а также триметоксибороксина $(\text{CH}_3\text{OVO})_3$ в мольных соотношениях 1/4 : 1/2 : 1/6 соответственно.

Согласно данным спектроскопии ИК поглощения, спектр соединения **24** содержит полосу поглощения характерную для валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1613 см^{-1} , которая по сравнению с аналогичной полосой для **17**, наблюдаемой при 1677 см^{-1} , смещена в коротковолновую область. В свою очередь, в ИК-спектре продукта гидроборирования **25** отсутствие таковой полосы поглощения указывает на восстановление $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ обеих формиатных групп. Кроме того, в нем содержатся полосы поглощения, свидетельствующие о валентных колебаниях связи В–Н при 1621 и 1599 см^{-1} . Продукты реакции **24** и **25**, образованные в ходе реакций гидроборирования, содержат в своем составе дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, что определяется по наличию полос поглощения, свойственных одинарным С–N связям, с частотами валентных колебаний 1318 , 1293 и 1274 см^{-1} в случае **24** и 1319 , 1289 и 1274 см^{-1} для **25**.

На основании данных спектроскопии ЯМР (^1H , DEPT, ^1H - ^{13}C HSQC) были определены химические сдвиги протонов и атомов углерода ключевых звеньев в **24** (Рис. 61).

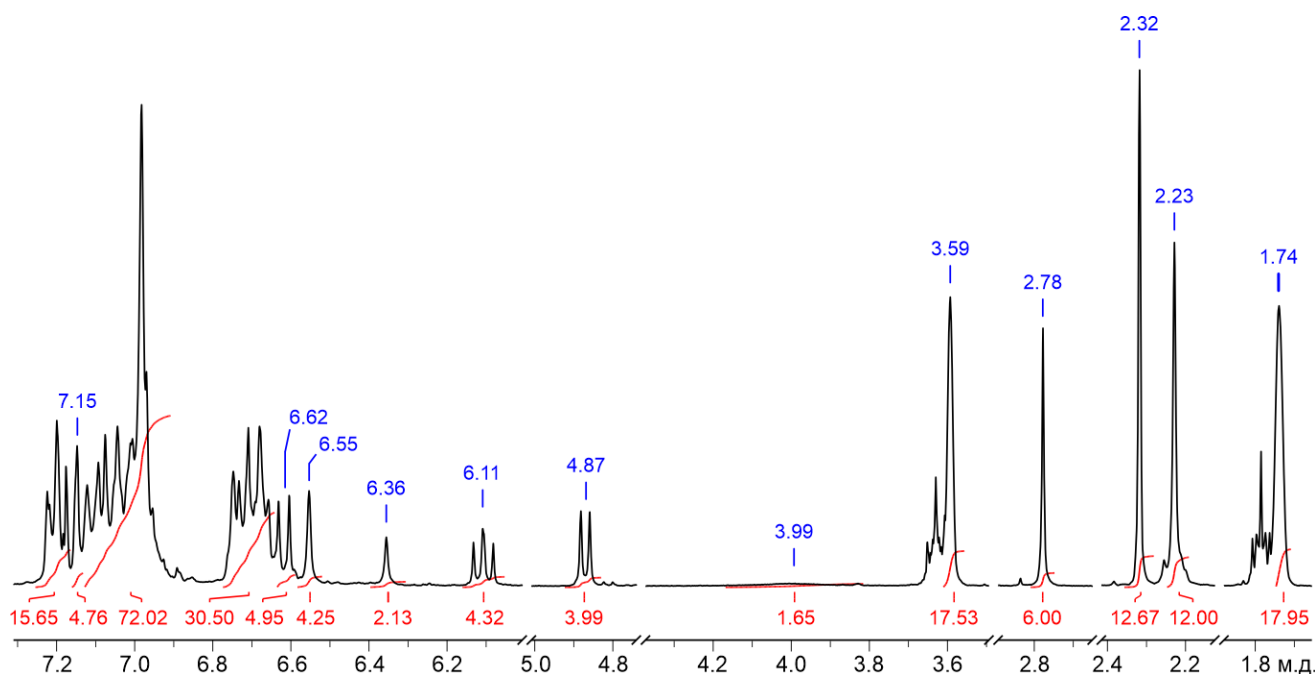


Рисунок 61. ^1H ЯМР спектр соединения **24** (298 К, 300 МГц, ТГФ- d_8).

Протонам $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OC}(\text{H})\text{O}-$ фрагментов соответствуют два синглета ($\delta = 2.78$ и 6.36 м.д.), а в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ атомы углерода соответствующих фрагментов представлены сигналами с химическими сдвигами 51.0 и 165.8 м.д. соответственно. Гидрид-ионы, связанные с

атомами бора, проявляются в виде уширенного синглета при $\delta = 3.99$ м.д. К сожалению, зарегистрировать сигнал ЯМР ядер ^{11}B не удалось, по всей видимости, из-за его слабой интенсивности и перекрывания с сигналом от борсиликатного стекла ампулы ЯМР.

Метоксильные группы в **25** на спектре ЯМР ^1H (Рис 62) представлены только одним синглетом ($\delta = 2.78$ м.д.), что указывает на эквивалентность четырех фрагментов OCH_3 в растворе. Очевидно, это вызвано быстрыми динамическими процессами относительно шкалы времени регистрации спектров ЯМР. Следует отметить, что химические сдвиги, характеризующие OCH_3 заместители, близки к таковым для продукта **24**. В спектре ЯМР ^{11}B не наблюдается сигнала атомов бора, составляющих шестичленный алюмооксоборосильный гетероцикл соединения **25** по тем же причинам, что и для соединения **24**. Однако, для атомов бора боргидрид-аниона наблюдается отчетливый сигнал ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ при $\delta_{\text{B}} -41.76$ м.д. Кроме того, гидрид-ионы группы $[\text{BH}_4]^-$ характеризуются одновременно септетом и кваттетом при $\delta = -0.47$ м.д. В свою очередь атомы лития представлены в спектре ЯМР ^7Li комплекса **25** единственным сигналом с химическим сдвигом -0.75 м.д.

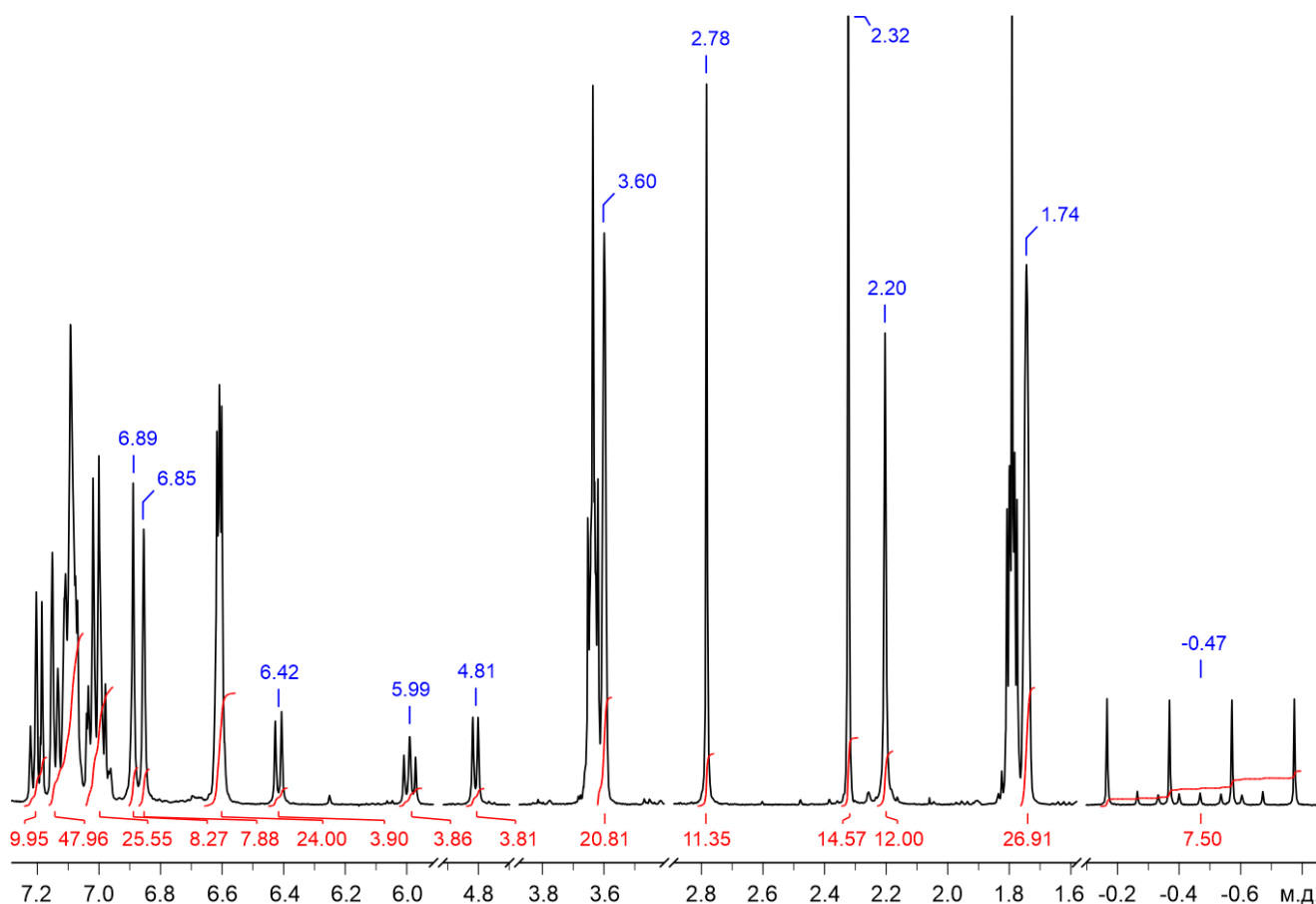


Рисунок 62. ^1H ЯМР спектр соединения **25** (297.1 К, 400 МГц, ТГФ- d_8).

Для подтверждения предположения образования продуктов $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$ и $(\text{CH}_3\text{OVO})_3$ мы провели реакцию **24** с одним мольным эквивалентом боран-диметилсульфида в ампуле для регистрации спектров ЯМР в ТГФ- d_8 . Через 5 часов после смешения реагентов в

спектрах ЯМР ^1H и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ начали появляться сигналы, относящиеся к соединению **25**, а также к триметоксибороксину, для которого характерны синглеты при $\delta_{\text{H}} = 3.47$ и $\delta_{\text{B}} = 18.41$ м.д. [204]. После окончания реакции (примерно двое суток) соотношение интегральных интенсивностей сигналов, принадлежащих метоксильным группам в $(\text{CH}_3\text{OBO})_3$ и **25**, составило 1 к 2, что соответствует мольному соотношению этих продуктов согласно Схеме 54. К сожалению, нам не удалось идентифицировать при помощи спектроскопии ЯМР предполагаемое соединение $[(\text{Ar}^{\text{BIG-bian}})\text{AlOCH}_3]$ ввиду множества перекрывающихся сигналов в областях, характерных для подобного типа соединений, а многократные попытки выделить его в индивидуальном кристаллическом состоянии также оказались безуспешными.

Молекулярная структура комплексов 24, 25 Строение комплексов **24** и **25** было установлено методом рентгеноструктурного анализа при 100(2) К и представлены на Рисунках 63, 64 Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для данных структур приведены в Приложении. Некоторые длины связей и углы соединения **24, 25** приведены в Таблице 20.

Соединения **24** и **25** представляет собой centrosymmetric димерные *at*-комплексы. Центр инверсии в случае **24** располагается в середине плоского четырехчленного металлоцикла $\text{Li}(1)\text{O}(3)\text{Li}(\#1)\text{O}(\#3)$, а формирование его димерной структуры обусловлено координацией атомов лития $\text{Li}(1)$ и $\text{Li}(\#1)$ мостиковыми атомами кислорода $\text{O}(3)$ и $\text{O}(\#3)$ двух симметричных формиатных лигандов. В случае производного **25**, центр инверсии находится на линии, соединяющей атомы $\text{Li}(2)$ и $\text{Li}(\#2)$. Здесь димеризация реализуется благодаря коротким контактам гидрид-ионов боргидридных фрагментов с ионами лития. Каждая из BH_4 групп образует мостиковые связи $\text{Li}(1)\text{--H}(2)\text{--Li}(2)$ и $\text{Li}(\#1)\text{--H}(\#2)\text{--Li}(\#2)$ по μ_3^2 типу, в то время как мостики $\text{Li}(1)\text{--H}(1)$, $\text{Li}(\#1)\text{--H}(\#1)$, $\text{Li}(2)\text{--H}(\#3)$ и $\text{Li}(\#2)\text{--H}(3)$ характеризуются μ_2^1 типом связывания [205]. В совокупности, атомы бора, лития и водорода формируют восьмичленную циклическую структуру, и тем самым формируя димер **25**.

Лигандное окружение атома алюминия $\text{Al}(1)$ в димерной единице **24** обладает геометрией искаженного тетраэдра (геометрический индекс $\tau_4 = 0.86$), а окружение пятикоординационного атома лития $\text{Li}(1)$ близко к квадратно-пирамидальному (геометрический индекс $\tau_5 = 0.09$). Межатомные расстояния $\text{Al}(1)\text{--O}(1)$, $\text{O}(1)\text{--C}(3)$ и $\text{O}(3)\text{--C}(3)$ фрагмента $\text{OC}(\text{H})\text{O}$ в **24** незначительно отличаются от таковых в исходном комплексе **17** и составляют 1.7972(17), 1.272(3) и 1.218(3) Å соответственно. Согласно литературным данным, к настоящему моменту известен только один пример соединения, в котором имеется связанный с атомом алюминия фрагмент $\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ – дикетиминатный комплекс алюминия $[(\text{NacNac})\text{Al}(\text{Et})\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3]$ [203]. В комплексе **24**, как и в случае дикетиминатного производного, атом бора обладает тригональной геометрией. Несмотря на то, что длины аналогичных связей рассматриваемых

фрагментов $\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ в $[(\text{NacNac})\text{Al}(\text{Et})\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3]$ и **24** близки, в последнем из-за координации к атому лития наблюдается практически полное выравнивание межатомных расстояний $\text{O}(2)\text{--B}(1)$ и $\text{B}(1)\text{--O}(4)$, равных 1.347(3) и 1.353(3) Å соответственно. Вместе с тем, в дикетиминатном производном для этих связей характерны значения в 1.318(2) и 1.357(3) Å [203].

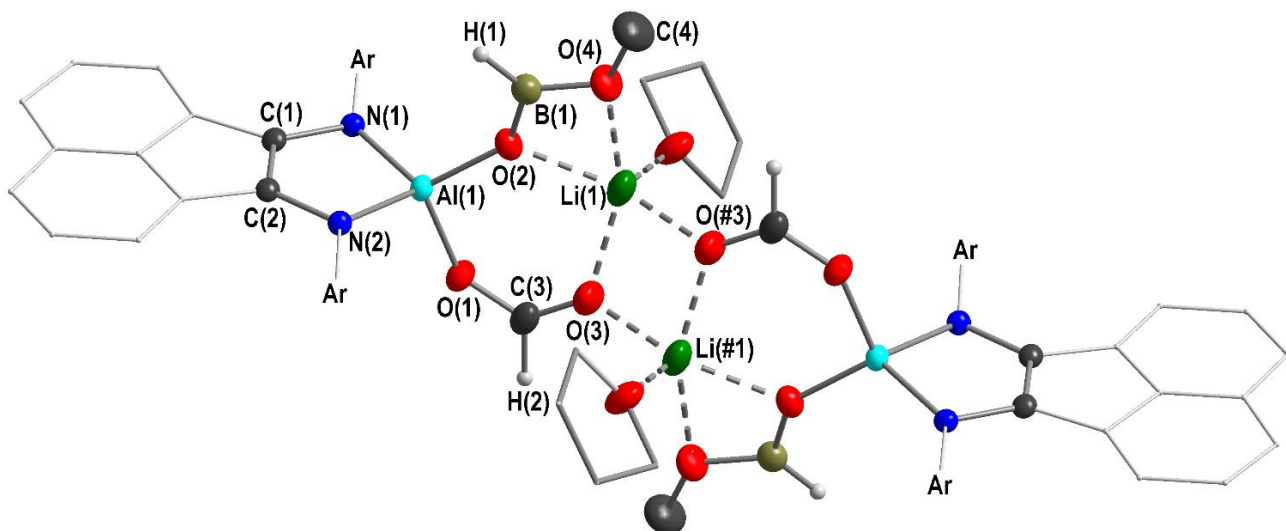


Рисунок 63. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3)\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**24**). Атомы водорода за исключением $\text{H}(1)$ и $\text{H}(2)$ не показаны. Дибензгидрильные группы не показаны для наглядности.

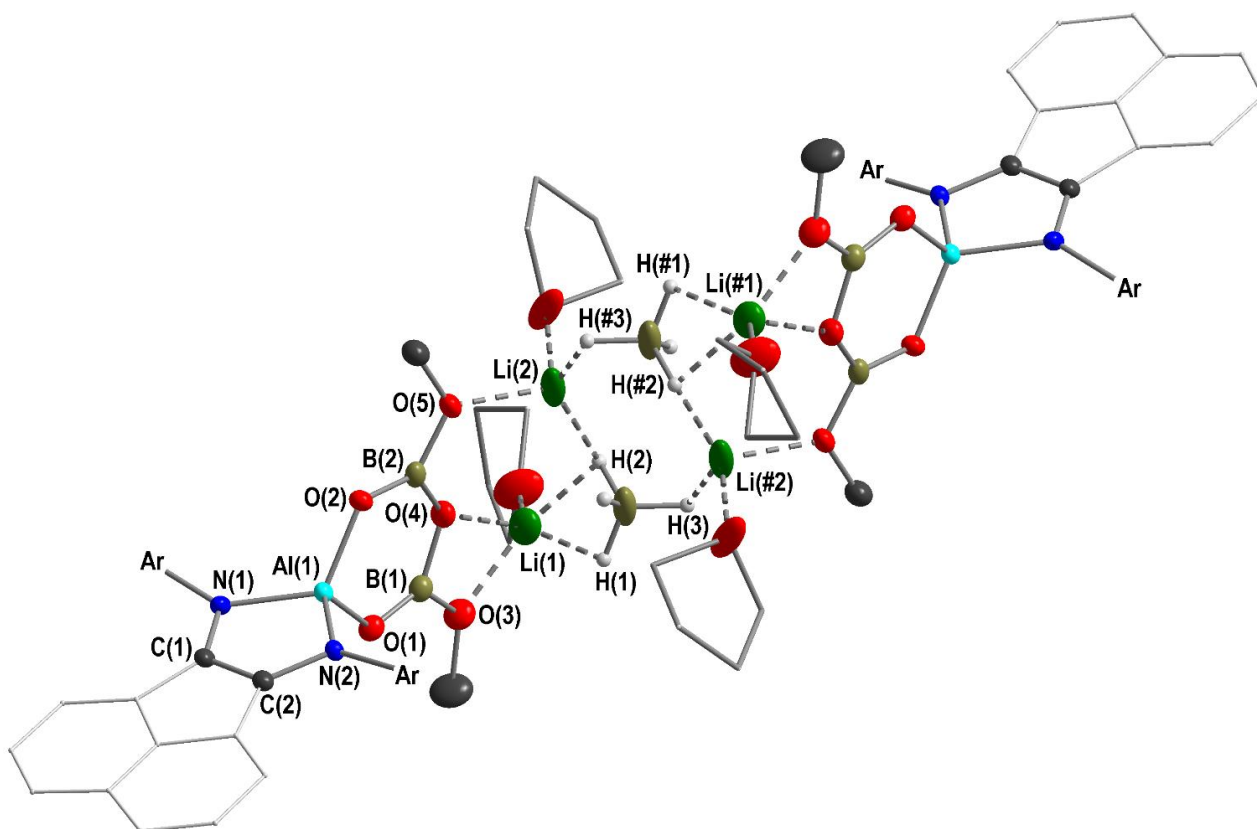


Рисунок 64. Молекулярная структура $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OBOCH}_3)_2\text{OLi}_2(\text{THF})_2\text{BH}_4]$ (**25**). Атомы водорода за исключением боргидридных групп не показаны. Дибензгидрильные группы не показаны для наглядности.

Таблица 20. Некоторые длины связей (Å) и углов (°) соединений **24** и **25**, определенные исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

	24	25
Длины связей (Å)		
C(1)–C(2)	1.375(3)	1.373(5)
C(1)–N(1)	1.411(3)	1.406(5)
C(2)–N(2)	1.402(3)	1.400(4)
Al(1)–N(1)	1.8319(18)	1.842(3)
Al(1)–N(2)	1.8443(17)	1.842(3)
Al(1)–O(1)	1.7972(17)	1.772(3)
Al(1)–O(2)	1.7414(16)	1.756(3)
Углы (°)		
N(1)–Al(1)–N(2)	93.09(8)	99.94(13)
N(1)–Al(1)–O(1)	114.58(8)	114.46(14)
N(1)–Al(1)–O(2)	119.22(8)	119.50(13)
N(2)–Al(1)–O(1)	107.28(8)	114.01(13)
N(2)–Al(1)–O(2)	119.60(8)	117.05(14)
O(1)–Al(1)–O(2)	103.07(8)	99.94(13)

Кроме взаимодействия с боргидридными фрагментами в комплексе **25** атомы лития образуют координационные связи с атомами кислорода Li(1)–O(3), Li(1)–O(4) и Li(2)–O(5) диметоксибороксинового звена (ОВОСН₃)₂O, а также с атомами кислорода молекул ТГФ. Атом Li(1) пятикоординирован и его лигандное окружение представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду (геометрический индекс $\tau_5 = 0.16$). Координационное окружение атома Li(2) представляет собой искаженный тетраэдр (геометрический индекс $\tau_4 = 0.75$). Длины связей Al(1)–O(1) и Al(1)–O(2) в **25** составили 1.772(3) и 1.756(3) Å, которые также практически равны длинам связей Al–O (ср. 1.763 Å) в исходном соединении **17**. Кольцо AlB₂O₃ является плоским, о чем свидетельствует сумма углов цикла, равная 719.54°, т.е. фактически равная сумме углов плоского шестиугольника (720°), а соответствующее расположение металлоциклов Al(1)–N(1)–C(1)–C(2)–N(2) и Al(1)–O(1)–B(2)–O(4)–B(3)–O(2) близко к ортогональному (89.3°). К настоящему времени известно несколько NaCNac производных, содержащих циклическое AlB₂O₃ звено [206-208], однако комплекс на основе аценафтен-1,2-дииминового лиганда с таким фрагментом получен впервые.

Таким образом, нами реализовано селективное гидроборирование бисформиатного комплекса **17** боран-диметилсульфидом в мольных соотношениях с образованием продукта моногидроборирования **24** в первом случае и смеси продуктов **25**, триметоксибороксина и предположительно комплекса [(Ar^{BIG}-bian)AlOСН₃] во втором. Наблюдаемые продукты гидроборирования отличаются от продуктов восстановления **17** пинаколбораном.

Глава III. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химические методы исследования

ИК-спектроскопия. ИК-спектры ($4000-400\text{ см}^{-1}$) регистрировали на приборе «ФСМ-1201». Для регистрации ИК-спектров готовили суспензии соединений в вазелиновом масле.

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР соединений **1-3** и **9, 15** фиксировали на спектрометрах «Bruker ER 200 D-SRC», снабженном двойным резонатором ER 4105 DR (рабочая частота ≈ 9.5 ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT. Компьютерное моделирование спектров ЭПР и расчет констант СТВ для соединений проводились с применением программы EasySpin (версия 5.2.28) [209].

Спектроскопия ЯМР. Спектры ЯМР ^1H , ^7Li , ^{11}B и ^{13}C , а также гомо- и гетероядерные корреляционные спектры $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC регистрировали на спектрометрах «Bruker Avance NEO 300» (300 МГц) и «Bruker Avance III 400» (400 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях и соотнесены с химическими сдвигами остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Элементный анализ. Элементный анализ выполнен на приборе Elementar vario El Cube. Количество CO_2 и H_2O после сжигания образца определялось гравиметрическим методом.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для **1-15, 17-25** были получены при $T = 100(2)$ К на дифрактометре «Bruker Smart Apex» (**4-6, 8-11, 15, 17, 18, 20-25**) (графитовый монохроматор, $\text{MoK}\alpha$, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) и при $T = 150(1)$ К на дифрактометре Agilent SuperNova, оборудованном Atlas CCD-детектором Sapphire S (**1-3, 7, 12-14, 19**) (графитовый монохроматор, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184\text{ \AA}$). Данные по интенсивности были собраны и интегрированы с помощью программ APEX2 и SMART. [210] Структуры были расшифрованы двойным пространством и прямыми методами и уточнены по F^2 с помощью SHELX. [211, 212] Все неводородные атомы были найдены из дифференциальных карт Фурье и уточнены анизотропно. Водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели «наездника» с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для CH_3 -групп). Атомы водорода формиатных $\text{OC}(\text{H})\text{O}$, формимидатных $\text{OC}(\text{H})\text{N}$, амидинатного $\text{NC}(\text{H})\text{N}$ лигандов и $\text{OB}(\text{H})\text{O}$ фрагментов, а также боргидридных BH_4 групп найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. Программы SADABS/TWINABS [213, 214] использовалась для введения поправок на поглощение. Структура **10** решена и уточнена как двухкомпонентный двойник с соотношением 0.52/0.48 соответственно. Молекулы растворителя в **15** сильно разупорядочены, поэтому была использована программа PLATON/SQUEEZE [215] для создания нового hkl файла. Уточнение структуры после модификации данных с помощью процедуры SQUEEZE привело к их лучшему уточнению и

сходимости. Кристаллографические данные для соединений **1-15, 17-25**, а также основные детали рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в Приложении. Структуры задепонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC- 2027837 (**1**), 2027867 (**2**), 2027881 (**3**), 2042144 (**7**), 1922849 (**11**), 1922850 (**12**), 2042146 (**14**), 2073833 (**17**), 2255019 (**18**), 2163333 (**23**), 2255017 (**24**), 2255018 (**25**), и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/getstructures (Cambridge Crystallographic Data Centre).

Квантовохимические расчеты. Расчеты электронного строения комплексов **1-3** и **19** проводились на уровне B3LYP/6-31G(d) с помощью пакета программ Gaussian 03 [216]. Использовался гибридный функционал B3LYP [217] и 2- ζ базисный набор 6-31G [218]. В ходе расчетов проводились полная оптимизация геометрии, расчет полной энергии молекулы, анализ граничных поверхностей верхних занятых и нижних вакантных МО.

3.2. Общая техника эксперимента

Все полученные в ходе работы соединения (**1-25**) чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполнялись в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере аргона (Glovebox M. Braun). 1,2-Бис(((2,6-добензгидрил-4-метил)фенил)имино)аценафтен ($\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$) получен методом темплатной конденсации аценафтенхинона (приобретен в компании Aldrich) и 2,6-добензгирил-4-метиланилина в уксусной кислоте, в качестве темплатного агента использовался ZnCl_2 [46, 64]. Растворители: диэтиловый эфир, ТГФ, ДМЕ, гексан, бензол, толуол и сушили кипячением над бензофенонкетилем натрия и хранили в инертной атмосфере над молекулярными ситами (3 Å) и отбирали в токе азота непосредственно перед использованием. Дейтерированные растворители C_6D_6 , ТГФ- d_8 сушили над бензофенонкетилем натрия и отбирали конденсацией в ампулу для регистрации спектров ЯМР, которая содержала образец соединения. Щелочные металлы хранили под слоем масла, необходимую навеску отрезали скальпелем. Аммиак (99.9999 %, производитель компания «Horst») и диоксид углерода (IV) (99.995 %, производитель компания «Horst») отбирали в ампулу из баллона без предварительной очистки/осушки с использованием вакуумированной газовой линии. Гетерокумулены (фенил-, циклогексизиоцианаты, циклогексилкарбодиимид), а также бораны (пинаколборан и боран-диметилсульфид) приобретались в компании «Aldrich» и использовались без предварительной очистки.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Li}(\text{THF})]$ (**1**)

К 0.57 ммоль (0.004 г) металлического лития, добавили 0.57 ммоль (0.67 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в ТГФ (25 мл). Реакционную смесь кипятили при 85°C в течение 3 часов, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на красно-коричневый и выпал белый осадок. Далее раствор

отфильтровали от осадка/металла и сконцентрировали. Продукт выделен в виде крупных красных кристаллов ромбоэдрической формы (0.65 г, 86%). Вычислено (%) для $C_{94}H_{92}N_2O_4Li$ (1320.63): С, 85.49; Н, 7.02; N, 2.12. Найдено: С, 85.43; Н, 6.98; N, 2.14. Спектр ЭПР в ТГФ (25 °С) $g = 2.0034$, $A_i = 0.122$ ($1 \times {}^6Li$), $A_i = 0.458$ ($2 \times {}^{14}N$), $A_i = 0.093$ ($2 \times {}^1H$), $A_i = 0.089$ ($2 \times {}^1H$), $A_i = 0.086$ ($2 \times {}^1H$) мТл. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3084 сл, 3058 сл, 3025 сл, 1665 сл, 1640 сл, 1599 с, 1524 с, 1494 с, 1420 с, 1354 ср, 1339 сл, 1320 сл, 1262 ср, 1247 сл, 1210 ср, 1184 с, 1154 ср, 1134 ср, 1075 с, 1043 ср, 1030 ср, 925 ср, 855 ср, 830 ср, 817 сл, 895 сл, 764 с, 740 с, 699 с, 636 сл, 623 сл, 606 с, 557 ср.

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})Na(THF)_2]$ (2)

К 0.47 ммоль (0.109 г) металлического натрия добавили 0.47 ммоль (0.482 г) $Ar^{BIG}\text{-bian}$ в ТГФ (25 мл). Реакционную смесь кипятили при температуре 85 °С в течение 5 часов, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на красно-коричневый и выпал белый осадок. Далее раствор отфильтровали от осадка/металла и сконцентрировали. Продукт выделен в виде коричневых кристаллов ромбоэдрической формы (0.33 г, 59%). Вычислено (%) для $C_{86}H_{76}N_2O_2Na$ (1192.47): С, 86.62; Н, 6.42; N, 2.35. Найдено: С, 86.78; Н, 6.47; N, 2.27. Спектр ЭПР в ТГФ (25 °С) $g = 2.0033$, $A_i = 0.153$ ($1 \times {}^{23}Na$), $A_i = 0.498$ ($2 \times {}^{14}N$) мТл. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3083 сл, 3058 сл, 3024 сл, 1664 сл, 1599 с, 1593 сл, 1521 с, 1493 с, 1413 с, 1350 ср, 1334 сл, 1288 сл, 1260 сл, 1247 ср, 1210 ср, 1179 с, 1155 сл, 1135 сл, 1109 сл, 1077 сл, 1065 сл, 1049 сл, 1030 ср, 1009 сл, 980 сл, 939 сл, 913 ср, 881 сл, 854 ср, 835 сл, 816 ср, 794 с, 771 сл, 762 с, 747 сл, 740 ср, 700 с, 674 сл, 644 сл, 635 сл, 626 сл, 622 сл, 606 с, 593 ср, 560 с, 522 ср.

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})K(THF)]$ (3)

К 0.5 ммоль (0.0195 г) металлического калия добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $Ar^{BIG}\text{-bian}$ в ТГФ (25 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 2 часов при температуре 85 °С, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на красно-коричневый и выпал белый осадок. Далее раствор отфильтровали от осадка/металла и сконцентрировали. Продукт выделен в виде темно-красных кристаллов кубической формы (0.39 г, 65%). Вычислено (%) для $C_{86}H_{76}N_2O_2K$ (1208.58): С, 85.46; Н, 6.34; N, 2.32. Найдено: С, 85.27; Н, 6.36; N, 2.28. Спектр ЭПР в ТГФ (25 °С) $g = 2.0033$, $A_N = 0.53$ ($2 \times {}^{14}N$) мТл. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3083 сл, 3052 сл, 3020 сл, 1948 сл, 1665 сл, 1598 ср, 1518 с, 1493 ср, 1408 с, 1342 сл, 1324 сл, 1288 сл, 1246 ср, 1209 ср, 1174 с, 1155 сл, 1135 сл, 1104 сл, 1076 ср, 1060 ср, 1030 ср, 1008 сл, 970 сл, 938 сл, 926 сл, 915 сл, 882 сл, 854 ср, 833 сл, 816 ср, 793 ср, 772 сл, 762 ср, 739 ср, 700 с, 674 сл, 643 сл, 635 сл, 622 сл, 606 ср, 589 сл, 559 ср, 519 сл.

$$[{\text{Ar}}^{\text{BIG}}\text{-bianLi}(\text{THF})\text{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+](4)$$

К 2 ммоль (0.014 г) металлического лития добавили 1 ммоль (1.02 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в ТГФ (30 мл). Реакционную смесь кипятили при 85°C в течение 24 часов, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на коричневый. Далее раствор отфильтровали от осадка/металла и сконцентрировали. Продукт выделен в виде крупных коричневых кристаллов ромбоэдрической формы (1.01 г, 72%). Вычислено (%) для $\text{C}_{98}\text{H}_{100}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_5$ (1399.67): С, 84.09; Н, 7.14; N, 2.00. Найдено: С, 84.52; Н, 7.20; N, 2.07. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 296.9 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.30 (д, 8Н, CH аром., $J = 7.53$), 7.27–7.22 (м, 8Н, CH аром.), 7.06 (д, 2Н, CH нафталиновая часть, $J = 8.28$), 7.04–6.96 (м, 8Н, CH аром. и 4Н, CH *meta*- Ar^{N}), 6.94–6.86 (м, 16Н, CH аром.), 6.72 (д-д, 2Н, CH нафталиновая часть, $J_1 = 8.28$, $J_2 = 8.28$), 6.52 (с, 4Н, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 6.37 (д, 2Н, CH нафталиновая часть, $J = 6.78$), 2.06 (с, 6Н, CH_3). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3080 сл, 3053 сл, 3021 сл, 1597 оч. с, 1571 с, 1492 с, 1413 ср, 1378 ср, 1320 с, 1289 с, 1270 ср, 1207 ср, 1166 с, 1139 ср, 1073 с, 1036 с, 997 ср, 982 сл, 963сл, 919 с, 884 с, 855 ср, 842 сл, 830 сл, 802 с, 785 ср, 761 с, 744 с, 699 оч. с, 673 сл, 633 сл, 632 ср, 605 с, 556 с, 523 ср.

$$[{\text{Ar}}^{\text{BIG}}\text{-bianK}\text{-}\{\text{K}(\text{DME})_4\}^+](5)$$

К 0.5 ммоль (0.02 г) металлического калия добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в ДМЕ (20 мл). Реакционную смесь кипятили при 100°C в течение 24 часов, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на зеленый. Продукт выделен в виде крупных коричневых кристаллов ромбоэдрической формы (0.20 г, 27%). Вычислено (%) для $\text{C}_{94}\text{H}_{100}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (1463.95): С, 77.12; Н, 6.89; N, 1.91. Найдено: С, 77.77; Н, 6.79; N, 1.99. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3082 сл, 3057 сл, 3025 сл, 1600 с, 1564 ср, 1493 с, 1414 с, 1378 с, 1319 с, 1299 с, 1269 ср, 1246 ср, 1206 ср, 1194 сл, 1163 с, 1138 с, 1125 с, 1094 с, 1082 с, 1030 с, 999 ср, 984 сл, 978 сл, 920 с, 852 с, 802 ср, 760 с, 744 с, 700 оч. с, 680 сл, 633 ср, 628 с, 604 с, 582 с, 559 ср, 551 ср. Спектры ^1H ЯМР комплекса **5**, зарегистрированные в C_6D_6 и ТГФ- d_8 , являются неинформативными вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности вследствие низкой растворимости комплекса, а также наличия парамагнитных примесей.

$$[{\text{Ar}}^{\text{BIG}}\text{-bianNa}(\text{DME})\text{-}\{\text{(15-crown-5)Na}(\text{DME})\}^+](6)$$

К 0.5 ммоль (0.012 г) металлического натрия добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в ДМЕ (20 мл). Затем добавили 0.5 ммоль (0.11 г) краун-эфира (15-crown-5). Реакционную смесь кипятили при 100°C в течение 24 часов, в результате цвет раствора изменился с темно-оранжевого на зеленый и выпали очень маленькие коричневые кристаллы. Перекристаллизацией из данного раствора выделили крупные коричневые кристаллы ромбоэдрической формы (0.41 г, 53%). Вычислено (%) для $\text{C}_{100}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}$ (1561.87): С, 76.90; Н, 7.10; N, 1.79. Найдено: С, 76.59; Н, 7.02; N, 1.77. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3083 сл, 3051 сл, 3023 сл, 1596 с, 1582 ср,

1494 с, 1416 с, 1379 с, 1323 с, 1286 с, 1262 с, 1244 с, 1208 с, 1194 с, 1163 с, 1138 с, 1125 с, 1094 с, 1082 с, 1030 с, 999 с, 984 с, 978 с, 920 с, 852 с, 802 с, 760 с, 744 с, 700 с, 680 с, 633 с, 628 с, 604 с, 582 с, 559 с, 551 с. Спектры ^1H ЯМР комплекса **6**, зарегистрированные в C_6D_6 и ТГФ- d_8 являются неинформативными вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности вследствие низкой растворимости комплекса, а также наличия парамагнитных примесей.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (7**)**

Металлический магний в виде стружки активировали йодом (~ 0.1 г) в ТГФ. Образовавшийся белый осадок йодида магния декантировали из реактора с последующей промывкой металла. К активированному магнию добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ в ТГФ (~ 25 мл). Реакционную смесь кипятили при температуре 85°C в течение часа, в результате цвет раствора изменился с оранжевого на темно-зеленый. Далее раствор отфильтровали от металла/белого осадка йодида магния и сконцентрировали. Продукт был выделен в виде зеленых кристаллов ромбоэдрической формы (0.59 г, 88%). Вычислено (%) для $\text{C}_{94}\text{H}_{92}\text{MgN}_2\text{O}_4$ (1338.05): С, 84.38; Н, 6.93; N, 2.09. Найдено: С, 84.51; Н, 6.96; N, 2.11. ЯМР ^1H (400 МГц, ТГФ- d_8 , 296.5 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.09–7.00 (м, 20H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ аром.), 6.97–6.92 (м, 8H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ аром.), 6.90–6.85 (м, 12H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ аром.), 6.80 (с, 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ *meta*- Ar^{N}), 6.78 (д, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ нафталиновая часть, $J = 7.61$), 6.58 (с, 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{Ph})_2$), 6.38 (д.д, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ нафталиновая часть, $J_1 = 8.03$, $J_2 = 8.28$), 5.47 (д, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$ нафталиновая часть, $J = 6.78$), 2.10 (с, 6H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3$). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100 МГц, ТГФ- d_8 , 296.5 К, δ , м.д.): 150.7 (2C), 146.8 (4C), 145.5 (4C), 139.8 (4C), 139.6 (2C), 134.3 (2C), 130.2 (8C), 129.6 (8C), 129.5 (4C), 128.5 (2C), 127.4 (8C), 127.4 (1C), 127.2 (8C), 126.1 (2C), 125.3 (1C), 125.0 (4C), 124.9 (4C), 120.7 (2C), 118.1 (2C), 50.0 (4C), 20.4 (2C). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3081 с, 3056 с, 3022 с, 1597 с, 1582 с, 1492 с, 1354 с, 1306 с, 1287 с, 1261 с, 1217 с, 1187 с, 1154 с, 1136 с, 1113 с, 1074 с, 1032 с, 1017 с, 1004 с, 990 с, 958 с, 915 с, 880 с, 866 с, 828 с, 809 с, 791 с, 760 с, 752 с, 684 с, 636 с, 623 с, 617 с, 607 с, 559 с, 541 с.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})]$ (8**)**

Полученное *in situ* (исходя из 0.51 г, 0.50 ммоль $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$) соединение **7** сушили в вакууме при температуре 80°C в течение часа. Затем добавили толуол (~ 20 мл), цвет раствора зеленый. Реакционную смесь кипятили в течение 24 часов при температуре 120°C , в результате чего цвет реакционной смеси изменился на коричневый. Продукт реакции был выделен из концентрированного раствора в виде коричневых кристаллов игольчатой формы (0.14 г, 23%). Вычислено (%) для $\text{C}_{89}\text{H}_{76}\text{MgN}_2\text{O}$ (1213.82): С, 88.06; Н, 6.26; N, 2.31. Найдено: С, 88.14; Н, 6.21; N, 2.29. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3082 с, 3057 с, 3023 с, 1598 с, 1584 с, 1493 с, 1347 с, 1312 с, 1289 с, 1268 с, 1215 с, 1181 с, 1155 с, 1132 с, 1114 с, 1075 с, 1030 с, 1017 с,

1001 ср, 978 сл, 914 с, 876 с, 858 сл, 840 сл, 826 сл, 809 с, 790 ср, 761 с, 698 оч. с, 675 ср, 648 сл, 635 ср, 623 с, 606 с, 562 с, 549 с. Спектр ^1H ЯМР комплекса **8**, зарегистрированный в C_6D_6 является неинформативным вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности вследствие низкой растворимости комплекса.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{MgI}(\text{THF})]$ (9)

К активированному магнию в колбе Шленка объемом 50 мл добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и 0.25 ммоль (0.06 г) йода в толуоле (25 мл). Реакционную смесь кипятили при температуре 120°C в течение двух часов, в результате цвет раствора изменился с оранжевого на красный. Далее заменили толуол на ТГФ (~15 мл), цвет раствора не изменился. Кристаллизацией из полученной реакционной смеси выделили пластинчатые кристаллы красного цвета (0.61 г, 84%). Вычислено (%) для $\text{C}_{94}\text{H}_{92}\text{IMgN}_2\text{O}_4$ (1464.90): С, 77.07; Н, 6.33; N, 1.91. Найдено: С, 77.44; Н, 6.27; N, 1.96. Спектр ЭПР в ТГФ (25°C) $g = 2.0028$, $A_i = 0.424$ ($2 \times ^{14}\text{N}$), $A_i = 0.189$ ($1 \times ^{127}\text{I}$) мТл. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3084 сл, 3057 ср, 3026 сл, 1599 с, 1583 ср, 1513 с, 1493 с, 1421 с, 1352 сл, 1339 сл, 1290 ср, 1259 с, 1241 ср, 1219 ср, 1207 ср, 1190 с, 1178 ср, 1151 ср, 1137 сл, 1123 сл, 1071 с, 1032 с, 1014 ср, 1004 ср, 985 сл, 943 сл, 911 с, 884 сл, 880 с, 856 ср, 841 сл, 817 ср, 803 сл, 790 ср, 764 с, 741 с, 699 с, 638 сл, 623 ср, 606 с, 559 с, 542 с, 527 сл.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{I})_2\text{K}_2]$ (10)

К активированному магнию в колбе Шленка объемом 50 мл добавили 0.5 ммоль (0.51 г) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и 0.25 ммоль (0.06 г) кристаллического йода в толуоле (25 мл). Реакционную смесь кипятили при температуре 120°C в течение двух часов, в результате цвет раствора изменился с оранжевого на красный. Затем реакционную смесь декантировали на 0.5 ммоль (0.02 г) металлического калия и кипятили в течение суток при 120°C . В ходе реакции цвет раствора изменился с красного на коричневый и выпал белый осадок. Далее раствор отфильтровали от осадка и кристаллизацией из полученного раствора выделены коричневый кристаллы ромбоэдрической формы (0.45 г, 60%). Вычислено (%) для $\text{C}_{198}\text{H}_{168}\text{I}_2\text{K}_2\text{Mg}_2\text{N}_4$ (2983.97): С, 79.69; Н, 5.63; N, 1.87. Найдено: С, 79.11; Н, 5.81; N, 1.81. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3084 сл, 3057 ср, 3025 сл, 1598 с, 1576 ср, 1494 с, 1366 ср, 1342 ср, 1309 с, 1289 сл, 1264 ср, 1246 ср, 1215 с, 1182 с, 1155 ср, 1136 ср, 1118 ср, 1076 с, 1030 с, 1003 с, 961 сл, 916 с, 885 ср, 869 с, 846 сл, 831 сл, 810 с, 764 с, 698 оч. с, 675 ср, 647 сл, 623 с, 605 с, 555 с, 541 с. Спектр ^1H ЯМР комплекса **10**, зарегистрированный в C_6D_6 является неинформативным вследствие перекрывания множества уширенных сигналов и их слабой интенсивности вследствие низкой растворимости комплекса.

[{(Ar^{BIG}-bian)Al(H)₂}-Li(THF)₄]⁺ (11)

В колбу Шленка с магнитной мешалкой объёмом 100 мл помести Ar^{BIG}-bian (2.05 г, 2 ммоль). Затем добавили раствор LiAlH₄ (0.076 г, 2 ммоль) в ТГФ (50 мл). Реакционную смесь нагревали с перемешиванием при температуре 85°C в течение 10 часов и наблюдали выделение водорода. Образовавшийся зелёный раствор отфильтровали от осадка/LiAlH₄ и сконцентрировали. Продукт взаимодействия был выделен в виде крупных темно-зеленых кристаллов игольчатой формы (2.79 г, 82%). Вычислено (%) для C₁₁₄H₁₃₄AlLiN₂O₉ (1710.14): С, 80.06; Н, 7.90; N, 1.64. Найдено: С, 79.93; Н, 7.82; N, 1.76. ЯМР ¹H (400 МГц, ТГФ-d₈, 213 К, δ, м.д., J/Гц): 7.23–7.17 (д, 8H, СН аром.), 7.11–7.05 (пс. т, 8H, СН аром.), 7.05–6.98 (м, 12H, СН аром.), 6.78 (с, 4H, СН *meta*-Ar^N), 6.70 (с, 4H, СН(Ph)₂), 6.67–6.60 (м, 12H, СН аром.), 6.27 (д, 2H, СН нафталиновая часть, J = 8.1), 6.03 (пс. т, 2H, СН нафталиновая часть, J = 7.3), 4.97 (д, 2H, СН нафталиновая часть, J = 6.6), 4.61 (уш. с, 2H, Al-H), 2.15 (с, 6H, СН₃). ЯМР ⁷Li (155 МГц, THF-d₈, 223 К): -0.64 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 3085 сл, 3060 ср, 3024 ср, 1753 (Al-H) с, 1701 (Al-H) с, 1599 ср, 1491 ср, 1429 сл, 1356 сл, 1323 ср, 1293 сл, 1270 ср, 1212 сл, 1123 сл, 1069 ср, 1039 ср, 982 сл, 922 ср, 853 сл, 811 ср, 754 ср, 736 ср, 700 с, 623 сл, 604 ср, 553 ср.

[(Ar^{BIG}-bian)AlH(THF)](12)

Смесь Ar^{BIG}-bian (1.025 г, 0.5 ммоль), LiAlH₄ (0.028 г 0.75 ммоль) и AlCl₃ (0.033 г, 0.25 ммоль) приблизительно в 25 мл ТГФ перемешивали в течение 3 часов при 50°C, в результате чего цвет раствора изменился на сине-зелёный и наблюдали выделение водорода. Полученную реакционную смесь концентрировали примерно до 5 мл и добавили Et₂O (~20 мл). Бесцветный осадок (LiCl) отфильтровывали, и кристаллизацией фильтрата при -5°C были выделены темно-зеленые кристаллы кубической формы (1.1 г, 86 %). Вычислено (%) для C₉₀H₈₅AlN₂O₃ (1269.66): С, 85.14; Н, 6.75; N, 2.21. Найдено: С, 84.73; Н, 6.81; N, 2.35. ЯМР ¹H (400 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, δ, м.д., J/Гц): 7.10–7.04 (м, 20H, СН аром.), 7.03–6.96 (м, 12H, СН аром.), 6.94 (д, 2H, СН нафталиновая часть, J = 8.3) 6.85–6.80 (м, 12H, СН аром.), 6.50 (д.д, 2H, СН нафталиновая часть, J₁ = 7.1, J₂ = 8.2), 6.42 (с, 4H, СН(Ph)₂), 5.43 (д, 2H, СН нафталиновая часть, J = 6.8), 3.66–3.61 (м, 8H (2 ТГФ)), 2.24 (с, 6H, СН₃), 1.82–1.77 (м, 8H (2 ТГФ)). ¹³C{¹H} ЯМР (ТГФ-d₈, 50 МГц, 293 К, δ, м.д.): 145.59 (4C), 144.52 (4C), 143.36 (2C), 141.34 (4C), 135.24 (2C), 133.12 (2C), 132.34 (2C), 130.02 (8C), 129.96 (4C), 129.74 (8C), 127.60 (8C), 127.27 (8C), 129.99 (2C), 125.84 (2C), 125.39 (4C), 125.25 (4C), 122.30 (2C), 118.39 (2C), 51.25 (4C, СН(Ph)₂), 20.53 (2C, СН₃). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 3083 сл, 3059 ср, 3021 ср 1816 с (Al-H), 1597 ср, 1513 ср, 1492 ср, 1321 с, 1290 сл, 1271 ср, 1214 сл, 1178 сл, 1144 ср, 1128 сл, 1068 с, 1030 ср, 1001 сл, 925 с, 883 сл, 852 сл, 831 сл, 811 ср, 801 сл, 782 ср, 759 ср, 744 с, 702 с, 635 сл, 622 сл, 605 ср, 559 ср, 479 сл.

[(Ar^{BIG}-bian)AlCl(THF)] (13)

Металлический алюминий в виде фольги активировали йодом (~0.1 г) в ТГФ. Образовавшийся белый осадок йодида алюминия декантировали из реактора с последующей промывкой металла. К активированному алюминию добавили 0.5 ммоль (0.51 г) Ar^{BIG}-bian и 0.17 ммоль (0,023 г) AlCl₃ в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь кипятили при температуре 85°C в течение 24 часов, в результате цвет раствора изменился с оранжевого на насыщенно-синий. Далее раствор отфильтровали от металла/осадка йодида алюминия и сконцентрировали. Продукт был выделен в виде синих кристаллов кубической формы (0.51 г, 78%). Вычислено (%) для C₉₀H₈₄AlClN₂O₃ (1304.02): C, 82.89; H, 6.44; N, 2.15. Найдено: C, 82.69; H, 6.54; N, 2.21. ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆, 296.9 К, δ, м.д., J/Гц): 7.46 (д, 4Н, СН аром., J = 8.03), 7.37 (с, 2Н, СН мета-Ar^N), 7.34–7.29 (м, 4Н, СН аром., 2Н, СН мета-Ar^N), 7.23–7.17 (м, 2Н, СН(Ph)₂, 6Н, СН аром.), 7.16–7.10 (м, 6Н, СН аром.), 7.05–6.98 (м, 2Н, нафталиновая часть, 2Н, аром.), 6.86–6.75 (м, 16Н, СН аром.), 6.75–6.69 (м, 2Н, СН аром.), 6.58 (с, 2Н, СН(Ph)₂), 6.42 (д.д, 2Н, нафталиновая часть, J₁ = 7.03, J₂ = 7.03), 5.54 (д, 2Н, нафталиновая часть, J = 7.03), 3.19 (уш. с, 4Н, ТГФ), 2.01 (с, 6Н, СН₃), 0.63 (уш.с, 4Н, ТГФ). ¹³C {¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 296.5 К): 146.2 (2С), 145.9 (2С), 144.4 (2С), 143.7 (2С), 142.9 (2С), 146.3 (2С), 141.0 (2С), 134.6 (2С), 134.0 (2С), 132.1 (2С), 130.9 (2С), 130.4 (8С), 130.3 (8С), 130.1 (8С), 130.3 (2С), 129.7 (8С), 128.9 (4С), 128.2 (4С), 126.1 (2С), 126.0 (4С), 125.6 (2С), 125.3 (2С), 123.0 (2С), 119.6 (2С), 51.6 (2С, СН(Ph)₂), 51.1 (2С, СН(Ph)₂), 21.1 (2С, СН₃). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 3082 сл, 3056 сл, 3024 ср, 1664 ср, 1641 сл, 1598 с, 1515 с, 1493 оч. с, 1446 оч. с, 1356 сл, 1338 сл, 1318 с, 1291 сл, 1268 с, 1176 сл, 1155 сл, 1144 сл, 1128 сл, 1067 с, 1031 с, 1002 ср, 986 ср, 928 с, 913 с, 885 ср, 854 ср, 829 с, 810 ср, 800 сл, 779 ср, 762 с, 740 с, 699 оч. с, 660 сл, 644 сл, 635 сл, 623 ср, 606 с, 577 сл, 561 с.

[Ar^{BIG}-bianH₂(THF)] (14)

К полученному *in situ* (исходя на 0.51 г, 0.50 ммоль Ar^{BIG}-bian) раствору комплекса **7** в ТГФ добавили H₂O (0.02 г, 1.11 ммоль). Цвет раствора мгновенно изменился с темно-зеленого на фиолетовый. Бесцветный осадок Mg(OH)₂ отделяли фильтрованием, а полученный раствор концентрировали в вакууме примерно до 5 мл. Кристаллизацией из полученного раствора выделили кристаллы фиолетового цвета (0.48 г, 73%). Вычислено (%) для C₉₄H₉₄N₂O₄ (1315.71): C, 85.81; H, 7.20; N, 2.13. Найдено: C, 86.08; H, 7.09; N, 2.18. ЯМР ¹H (400 МГц, ТГФ-d₈, 292.7 К, δ, м.д., J/Гц): 7.21 (д, 2Н, СН нафталиновая часть, J = 8.2), 7.12–7.05 (м, 12Н, СН аром.), 7.02–6.97 (м, 8Н, СН аром.), 6.93–6.88 (м, 20Н, СН аром.), 6.86 (с, 4Н, СН мета-Ar^N), 6.85 (д.д, 2Н, СН нафталиновая часть, J₁ = 8.2, J₂ = 7.0), 6.25 (с, 4Н, СН(Ph)₂), 6.05 (д 2Н, СН нафталиновая часть, J = 8.2), 5.58 (с, 2Н, НН), 3.61–3.56 (м, 8Н, 4 ТГФ), 2.19 (с, 6Н, СН₃), 1.76–1.71 (м, 8Н, 4 ТГФ). ¹³C {¹H} ЯМР (100 МГц, ТГФ-d₈, 295.9 К, δ, м.д.): 144.2 (4С), 143.8 (4С), 142.2 (4С), 138.0 (2С),

136.0 (2C), 134.2 (2C), 129.9 (4C), 129.5 (8C), 129.3 (8C), 128.0 (8C), 127.4 (8C), 126.7 (1C), 126.2 (2C), 125.7 (4C), 125.4 (4C), 125.3 (2C), 124.9 (1C), 124.0 (2C), 120.0 (2C), 51.4 (4C, $\underline{\text{C}}\text{HPh}_2$), 20.6 (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3346 (N–H) ср, 3269 (N–H) ср, 1664 ср, 1599 ср, 1581 ср, 1493 ср, 1456 с, 1418 сл, 1358 ср, 1320 сл, 1291 сл, 1270 ср, 1245 сл, 1180 сл, 1067 с, 1031 ср, 911 с, 884 ср, 854 сл, 815 сл, 796 сл, 766 ср, 741 ср, 701 с, 623 сл, 606 ср, 565 сл, 555 сл.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})(\text{THF})\text{MgOC}(\text{Ph})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Ph})\text{OMg}(\text{THF})(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})]$ (15)

К замороженному 0.5 ммоль (0.51 г) раствору соединения **7** в ТГФ (20 мл) добавили 1.01 ммоль (0.091 г) бензофенона. Цвет раствора мгновенно изменился на синий. Далее раствор сконцентрировали примерно до 10 мл и добавили *n*-гексана (~10 мл). Полученный раствор вновь сконцентрировали примерно до 15 мл. Кристаллизацией из смеси ТГФ/*n*-гексан были выделены красные кристаллы ромбоэдрической формы (0.55 г, 72%). Вычислено (%) для $\text{C}_{216}\text{H}_{210}\text{Mg}_2\text{N}_4\text{O}_9$ (3054.68): С, 84.93; Н, 6.93; N, 1.83. Найдено: С, 85.22; Н, 6.84; N, 1.81. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3082 сл, 3057 сл, 3024 сл, 2270 ср, 1666 ср, 1598 с, 1561 ср, 1522 с, 1493 с, 1319 сл, 1291 сл, 1273 сл, 1261 ср, 1223 сл, 1211 сл, 1191 сл, 1152 ср, 1102 сл, 1078 ср, 1031 ср, 979 сл, 943 сл, 921 сл, 884 сл, 866 ср, 818 сл, 764 с, 755 сл, 700 с, 684 ср, 652 сл, 623 ср, 605 с, 583 с.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})(\text{CO}_2)_2\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (16)

Метод 1. К замороженному 0.5 ммоль (0.51 г) раствору соединения **7** в ТГФ (20 мл) сконденсировали 1.01 ммоль (24.7 мл, (298 К)) диоксида углерода (CO_2). При медленном нагревании до комнатной температуры цвет реакционной смеси изменился с темно-зеленого на красный. Концентрирование раствора сопровождается осаждением продукта в виде красных, очень маленьких пластинчатых кристаллов (0.21 г, 30%). Найдено (%): С, 80.85; Н, 6.31; N, 1.99, что соответствует $\text{C}_96\text{H}_92\text{MgN}_2\text{O}_8$ (1426.10). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: =3085 сл, 3059 сл, 3025 сл, 1651 ср, 1584 (с, N– CO_2), 1494 с, 1405 сл, 1318 сл, 1298 сл, 1276 сл, 1261 сл, 1220 сл, 1183 сл, 1153 сл, 1078 ср, 1032 с, 933 сл, 918 ср, 882 ср, 855 сл, 815 ср, 781 сл, 762 с, 746 ср, 721 сл, 699 с, 626 ср, 606 с, 590 ср, 566 сл, 558 сл.

Метод 2: Манипуляции проводились в атмосфере аргона. Кристаллы комплекса **7** (25.4 мг, 0.019 ммоль) поместили в ампулу для регистрации ЯМР спектров и растворили в ТГФ- d_8 . Затем, через полученный раствор борбатировали диоксид углерода (CO_2). В ходе реакции цвет раствора мгновенно изменился с темно-зеленого на красный. Спектры ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР зарегистрированы до кристаллизации продукта реакции. ЯМР ^1H (400 МГц, ТГФ- d_8 , 300.8 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta=7.77$ (с, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Ph})_2$), 7.46 (д, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром., $J = 7.28$), 7.35 (д, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром., $J=7.53$), 7.24 (д, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром., $J = 7.53$), 7.18–7.12 (м, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром.), 7.11–7.06 (м, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром.), 7.02 (м, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром.), 6.96–6.89 (м, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ аром. и с, 2H, *meta*- Ar^{N} (6.93 м.д.)), 6.82 (с, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}$

мета-Ar^N), 6.53 (д, 4Н, СН аром., $J=7.03$), 6.42 (с, 2Н, СН(Ph)₂), 6.39 (д, 2Н, нафталиновая часть, $J=8.03$), 6.00 (д,д, 2Н, нафталиновая часть, $J_1=7.53$, $J_2=7.53$), 5.96 (д, 2Н, СН аром., $J=7.03$), 5.91 (пс.т, 4Н, СН аром.), 5.23 (д, 2Н, нафталиновая часть, $J=7.03$), 2.17 (с, 6Н, СН₃). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, THF-d₈, 302.1 К): 163.9 (2С, N-CO₂), 149.9 (2С), 146.6 (2С), 143.2 (2С), 142.4 (2С), 141.9 (2С), 141.3 (2С), 140.9 (2С), 137.2 (2С), 132.8 (2С), 132.3 (2С), 130.4 (4С), 130.2 (4С), 129.7 (4С), 129.5 (2С), 128.8 (2С), 128.3 (4С), 128.2 (4С), 127.0 (4С), 126.6 (4С), 126.00 (1С), 125.80 (2С), 125.0 (4С), 124.9 (2С), 124.7 (2С), 124.1 (2С), 123.4 (1С), 123.3 (2С), 123.1 (2С), 121.3 (2С), 51.2 (2С, СН(Ph)₂), 48.0 (2С, СН(Ph)₂), 20.4 (2С, СН₃).

[(Ar^{BIG}-bian)Al{μ-OC(H)O}₂Li(THF)₂] (17)

В вакууме к раствору **11** (0.86 г, 0.5 ммоль) 20 мл в ТГФ добавили избыток СО₂. Через 1 час цвет реакционной смеси изменился с зеленого на темно-синий. Далее раствор отфильтровали и сконцентрировали в половину объема и добавили *n*-гексана (~10 мл). Полученный раствор вновь сконцентрировали примерно до 10 мл. Кристаллизацией из смеси ТГФ/*n*-гексан были выделены синие кристаллы ромбоэдрической формы (0.60 г, 92 %). Вычислено (%) для C₈₈H₇₈AlLiN₂O₆ (1293.44): С, 81.71; Н, 6.08; N, 2.17. Найдено: С, 81.73; Н, 6.38; N, 2.04. ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆, 297.3 К, δ, м.д., $J/\text{Гц}$): 7.41 (д, 8Н, СН аром., $J=7.53$), 7.34–7.29 (м, 8Н, СН аром.), 7.27 (с, 4Н, СН *мета*-Ar^N), 7.07 (с, 2Н, нафталиновая часть, $J=8.28$), 6.97–6.93 (м, 20Н, СН аром.), 6.91 (с, 4Н, СН(Ph)₂), 6.82 (пс.т, 4Н, СН аром., $J_1=7.28$, $J_2=7.28$), 6.49 (д,д, 2Н, нафталиновая часть, $J_1=7.53$, $J_2=7.53$), 6.44 (с, 2Н, ОС(Н)О), 5.59 (д, 2Н, нафталиновая часть, $J=7.03$), 1.99 (с, 6Н, СН₃). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, C₆D₆, 297.4 К): 165.1 (2С, ОС(Н)О), 146.8 (4С), 144.3 (4С), 143.7 (2С), 142.9 (4С), 135.3 (2С), 133.3 (2С), 131.5 (2С), 130.6 (8С), 129.8 (8С), 129.6 (4С), 127.8 (4С), 126.1 (2С), 125.8 (4С), 125.7 (2С), 125.1 (2С), 122.3 (2С), 118.8 (2С), 51.6 (4С, СН(Ph)₂), 21.2 (2С, СН₃). ЯМР ⁷Li (155 МГц, C₆D₆, 297.3 К): -0.63 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3084 сл, 3060 сл, 3025 сл, 1677 оч. с, 1598 с, 1560 сл, 1518 с, 1494 с, 1328 с, 1294 ср, 1274 ср, 1213 ср, 1196 ср, 1182 ср, 1155 сл, 1144 сл, 1127 ср, 1078 сл, 1051 ср, 1032 с, 1002 ср, 984 сл, 968 сл, 931 с, 852 сл, 839 сл, 805 сл, 795 сл, 786 сл, 758 с, 699 с, 669 сл, 630 сл, 623 ср, 605 с, 578 сл, 564 с, 535 сл, 518 сл, 505 сл.

[(Ar^{BIG}-bian)Al(NH₃){μ-OC(H)O}₂Li(THF)₂] (18)

К замороженному раствору соединения **19**, полученного *in situ* действием избытка СО₂ на 0.5 ммоль (0.86 г) раствора дигидрида **11** в ТГФ (20 мл), сконденсировали 0.51 ммоль (12.3 мл) NH₃. При медленном нагревании реакционной смеси до комнатной температуры цвет раствора изменился с темно-синего на изумрудный. Кристаллизацией из полученного раствора выделили зеленые кристаллы ромбоэдрической формы (0.51 г, 70%). Вычислено (%) для C₉₆H₉₇AlLiN₃O₈ (1454.68): С, 79.26; Н, 6.72; N, 2.89. Найдено: С, 78.62; Н, 6.94; N, 2.49. ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆,

298.4 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.25–7.15 (м, 18H, CH аром. и 2H, нафталиновая часть), 6.97–6.89 (м, 10H, CH аром.), 6.89–6.88 (м, 16H, CH аром.), 6.74–6.67 (м, 2H, $\text{OC}(\text{H})\text{O}$ и 2H, нафталиновая часть), 6.63 (с, 4H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 6.14 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 6.78$), 1.95 (с, 6H, CH_3), 0.97 (уш. с, 3H, NH_3). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3347 ср (N–H), 3267 сл, 3082 сл, 3057 сл, 3024 сл, 1654 ($\text{OC}(\text{H})\text{O}$) оч. с, 1600 с, 1527 оч. с, 1494 с, 1351 с, 1290 сл, 1269 ср, 1214 сл, 1181 с, 1153 сл, 1069 с, 1048 ср, 1032 ср, 1003 ср, 930 с, 917 сл, 893 сл, 832 сл, 807 ср, 797 сл, 755 с, 701 оч. с, 683 сл, 659 ср, 622 ср, 606 с, 566 ср.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$ (19)

Из раствора соединения **13**, полученного *in situ* восстановлением 0.5 ммоль (0.51 мг) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ металлическим алюминием в присутствии AlCl_3 в 20 мл ТГФ, удалили растворитель, затем полученный остаток растворили в смеси бензола (~15 мл) и гексана (~5 мл). Далее раствор заморозили и сконденсировали 1.52 ммоль (34.1 мл, (298 К)) аммиака. При медленном нагревании до комнатной температуры цвет реакционной смеси изменился с насыщенно-синего на зеленый. Кристаллизацией из полученного раствора выделены зеленые кристаллы кубической формы (0.53 г, 69%). Вычислено (%) для $\text{C}_{108}\text{H}_{99}\text{AlClN}_5$ (1529.45): С, 84.81; Н, 6.52; N, 4.58. Найдено: С, 85.26; Н, 6.30; N, 4.81. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 297.9 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.29 (с, 4H, CH *meta*- Ar^{N}), 7.26–7.17 (м, 16H, CH аром.), 6.97–6.77 (м, 26H, CH аром.), 6.62 (д.д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 8.03$, $J_2 = 8.03$), 6.53 (с, 4H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 5.85 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 7.03$), 1.98 (с, 6H, CH_3), 0.82 (м, 9H NH_3 и 6H CH_3 (гексан)). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3339 ср (N–H), 3308 с (N–H), 3267 сл (N–H), 3090 сл, 3058 сл, 3034 сл, 1598 с, 1536 с, 1493 с, 1439 с, 1340 с, 1291 с, 1267 с, 1220 ср, 1186 ср, 1148 ср, 1079 с, 1032 с, 1004 ср, 932 с, 920 сл, 895 ср, 882 сл, 850 сл, 810 с, 764 ср, 745 ср, 702 с, 675 оч. с, 636 сл, 623 ср, 606 с, 563 с, 559 с.

$(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}\{\text{OC}(\text{H})\text{NCy}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (20)

К раствору соединения **11** (0.37 ммоль, 0.63 г) в ТГФ (15 мл) добавили 0.74 ммоль (92.5 мг) циклогексилизотиоцианата (CyNCO). В течение часа цвет раствора изменился с зеленого на синий. Затем раствор сконцентрировали примерно до 5 мл и добавили *n*-гексана (10 мл). Полученный раствор вновь сконцентрировали примерно до 10 мл. Кристаллизацией из смеси ТГФ/*n*-гексан были выделены сине-зеленые пластинчатые кристаллы (0.57 г, 96%). Кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены перекристаллизацией из смеси ТГФ/ Et_2O . Вычислено (%) для $\text{C}_{107.92}\text{H}_{119.45}\text{AlLiN}_4\text{O}_{5.98}$ (1602.16): С, 80.90; Н 7.46; N, 3.50. Найдено: С, 81.23; Н, 6.41; N, 3.53. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298.4 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.40 (д, 8H, аром., $J = 7.28$), 7.36–7.30 (м, 8H, CH аром.), 7.22 (с, 4H, CH *meta*- Ar^{N}), 7.05 (с, 4H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 7.01–6.93 (м, 2H, нафталиновая часть и 12H, CH аром.), 6.89 (пс. т, 8H, CH аром., $J_1 = 7.43$, $J_2 = 7.63$), 6.78 (пс. т,

4H, $\underline{\text{CH}}$ аром., $J_1 = 7.33$, $J_2 = 7.33$), 6.40 (д.д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 7.03$, $J_2 = 7.03$), 6.35 (с, 2H, $\text{OC}(\underline{\text{H}})\text{N}$), 5.33 (д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 7.03$), 2.36 (м, 2H, Cu), 2.01 (с, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$), 1.70–1.60 (м, 4H, Cu), 1.6–1.46 (м, 6H, Cu), 1.29–1.12 (м, 4H, Cu), 1.10–0.94 (м, 6H, Cu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 295.7 К): 159.4 (2C, $\text{OC}(\underline{\text{H}})\text{N}$), 147.7 (4C), 144.1 (2C), 143.6 (4C), 143.1 (4C), 135.2 (2C), 132.8 (2C), 131.7 (2C), 130.1 (8C), 129.9 (8C), 129.5 (4C), 125.9 (2C), 125.8 (4C), 125.2 (4C), 125.4 (1C), 125.3 (1C), 121.8 (2C), 118.3 (2C), 58.4 (2C, Cu), 51.4 (4C, $\underline{\text{CH}}(\text{Ph})_2$), 35.8 (4C, Cu), 25.7 (2C, Cu), 24.9 (4C, Cu), 21.1 (2C, $\underline{\text{CH}}_3$). ЯМР ^7Li (155 МГц, C_6D_6 , 298.4 К): 1.04 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3084 сл, 3061 ср, 3026 ср, 1682 с, 1632 оч. с, 1611 с, 1602 сл, 1511 с, 1493 с, 1443 оч. с, 1328 оч. с, 1291 ср, 1273 ср, 1255 сл, 1240 сл, 1215 сл, 1197 сл, 1184 ср, 1149 сл, 1127 ср, 1103 сл, 1070 с, 1032 с, 1002 сл, 979 ср, 930 с, 888 сл, 855 сл, 759 оч. с, 700 оч. с, 643 сл, 633 сл, 623 ср, 606 оч. с, 565 ср, 557 ср.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}\{\text{OC}(\text{H})\text{NPh}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (21)

К раствору соединения **11** (0.37 ммоль, 0.63 г) в ТГФ (15 мл) добавили 0.74 ммоль (88.1 мг) фенилизоцианата (PhNCO). В течение 30 минут цвет раствора изменился с зеленого на синий. Затем раствор сконцентрировали примерно до 10 мл и добавили *n*-гексана (5 мл). Полученный раствор вновь сконцентрировали примерно до 10 мл. Кристаллизацией из смеси ТГФ/*n*-гексан были выделены сине-зеленые ромбоэдрические кристаллы (0.52 г, 85%). Вычислено (%) для $\text{C}_{111.49}\text{H}_{111.31}\text{AlLiN}_4\text{O}_{6.62}$ (1647.07): С, 81.30; Н 6.76; N, 3.40. Найдено: С, 81.78; Н, 6.81; N, 3.35. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298.7 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.40 (д, 8H, $\underline{\text{CH}}$ аром., $J = 7.28$), 7.32 (д, 8H, $\underline{\text{CH}}$ аром., $J = 7.78$), 7.27 (с, 4H, $\underline{\text{CH}}$ *meta*- Ar^{N}), 7.05–6.96 (м, 4H, $\underline{\text{CH}}(\text{Ph})_2$ (7.02), 2H, нафталиновая часть и 4H, $\underline{\text{CH}}$ аром.), 6.94–6.82 (м, 16H, $\underline{\text{CH}}$ аром. и 2H, $\underline{\text{PhN}}(\text{H})\text{CO}$), 6.82–6.73 (м, 8H, $\underline{\text{PhN}}(\text{H})\text{CO}$), 6.69 (с, 2H, $\underline{\text{PhN}}(\underline{\text{H}})\text{CO}$), 6.49 (д, 4H, $\underline{\text{CH}}$ аром., $J = 8.03$), 6.43 (д.д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 8.03$, $J_2 = 8.28$), 5.44 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 7.03$), 1.98 (с, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 297.4 К): 160.7 (2C, $\text{OC}(\underline{\text{H}})\text{N}$), 146.9 (2C), 146.6 (4C), 144.0 (2C), 143.9 (4C), 142.9 (4C), 135.2 (2C), 133.3 (2C), 131.7 (2C), 130.6 (8C), 129.7 (8C), 129.6 (4C) 128.7 (4C), 128.2 (1C), 126.0 (2C), 125.8 (4C), 125.6 (1C), 125.4 (1C), 125.2 (4C), 124.4 (2C), 122.1 (2C), 122.0 (8C), 118.6 (2C), 51.5 (4C, $\underline{\text{CH}}(\text{Ph})_2$), 21.1 (2C, $\underline{\text{CH}}_3$). ЯМР ^7Li (155 МГц, C_6D_6 , 298.7 К): -0.84 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 3083 сл, 3059 сл, 3027 ср, 1683 с, 1614 оч. с, 1583 оч. с, 1506 с, 1493 оч. с, 1441 оч. с, 1403 сл, 1333 оч. с, 1286 сл, 1273 с, 1203 с, 1172 сл, 1153 сл, 1127 сл, 1072 оч. с, 1056 с, 1032 с, 1002 сл, 991 сл, 929 оч. с, 910 с, 884 с, 829 сл, 806 ср, 766 с, 753 с, 699 оч. с, 634 ср, 623 ср, 605 с, 589 ср, 560 с.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}\{\text{CyNC}(\text{H})\text{NCy}\}\text{Li}(\text{DME})_3]$ (22)

К зеленому раствору соединения **11** (0.37 ммоль, 0.63 г) в ДМЕ (15 мл) добавили 0.74 ммоль (154 мг) циклогексилкарбодиимида (CyNCNCy). За сутки цвет реакционной смеси не изменился.

Затем раствор сконцентрировали примерно до 10 мл, и кристаллизацией при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделили зеленые пластинчатые кристаллы (0.35 г, 61%). Вычислено (%) для $\text{C}_{103}\text{H}_{114}\text{AlLiN}_4\text{O}_6$ (1537.90): C, 80.44; H 7.41; N, 3.64. Найдено: C, 80.95; H, 7.46; N, 3.68. ЯМР ^1H (400 МГц, ТГФ- d^8 , 296.4 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.55 (с, 1H, $\text{CN}(\underline{\text{H}})\text{N}$), 7.26 (д, 4H, CH аром., $J = 7.28$), 7.19–7.11 (м, 8H, CH аром.), 7.06–6.88 (м, 16H, CH аром.), 6.85–6.76 (м, 2H $\text{CH}_{\text{meta-}}\text{Ar}^{\text{N}}$ (6.82) и 4H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$ (6.80)), 6.69 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{meta-}}\text{Ar}^{\text{N}}$), 6.64 (пс.т, 4H, CH аром., $J_1 = 8.28$, $J_2 = 8.53$), 6.59–6.45 (м. 8H, CH аром.), 6.19 (д. 2H, нафталиновая часть, $J = 8.28$), 5.88 (д.д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 8.03$, $J_2 = 8.03$), 4.89 (уш. с, 1H, Al-H), 4.70 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 6.78$), 3.84 (м, 1H, Cu), 2.29 (м, 1H, Cu), 2.14 (с, 6H, CH_3), 1.77–1.66 (м, 3H, Cu), 1.64–1.39 (м, 5H, Cu), 1.26–1.08 (м, 4H, Cu), 1.08–0.93 (м, 1H, Cu), 0.89–0.62 (м, 3H, Cu), 0.59–0.35 (м, 3H, Cu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, ТГФ- d^8 , 296.4 К): 154.9 (1C, $\text{NC}(\underline{\text{H}})\text{N}$), 147.7 (4C), 147.1 (4C), 144.3 (4C), 144.1 (2C), 142.9 (2C), 142.8 (4C), 136.4 (4C), 135.0 (4C), 130.5 (4C), 130.2 (4C), 130.0 (4C), 129.6 (4C), 129.4 (2C), 129.1 (2C), 126.8 (4C), 126.7 (4C), 126.6 (4C), 126.3 (4C), 124.6 (2C), 124.4 (2C), 124.2 (2C), 124.1 (2C), 123.9 (2C), 119.3 (2C), 115.9 (2C), 64.2 (1C, Cu), 52.5 (1C, Cu), 51.1 (2C, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 50.7 (2C, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 35.5 (2C, Cu), 33.7 (2C, Cu), 26.9 (2C, Cu), 26.4 (4C, Cu), 25.1 (2C, Cu), 20.7 (2C, CH_3). ЯМР ^7Li (155 МГц, ТГФ- d^8 , 296.2 К): -0.65 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3081 сл, 3058 ср, 3022 ср, 1693 с, 1595 оч. с, 1508 с, 1492 с, 1436 с, 1404 ср, 1347 с, 1313 ср, 1285 сл, 1270 ср, 1247 ср, 1211 сл, 1193 ср, 1182 сл, 1124 ср, 1110 ср, 1003 сл, 983 ср, 922 с, 891 ср, 878 сл, 866 ср, 841 ср, 827 ср, 806 сл, 757 с, 741 ср, 707 ср, 699 с, 670 ср, 654 сл, 636 сл, 622 ср, 606 с, 586 сл, 556 с.

[(Ar^{big}-bian)Al(OBpin)(OCH₃)Li(THF)₂] (23)

Из раствора соединения **17**, полученного *in situ* действием избытка CO_2 на раствор 0.5 ммоль (0.86 г) дигидрида **11** в ТГФ удалили растворитель, затем полученный остаток растворили в бензоле (15 мл) и добавили 2 ммоль (0.256 г) 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (пинаколборан, NBpin). Через 48 ч при комнатной температуре цвет раствора изменился на зеленый и образовался бесцветный осадок. Кристаллизацией из предварительно отфильтрованного от осадка раствора выделили зеленые кристаллы ромбоэдрической формы (0.47 г, 55 %). Вычислено (%) для $\text{C}_{117}\text{H}_{115}\text{AlBLiN}_2\text{O}_6$ (1689.83): C, 83.16; H, 6.68; N, 1.66. Найдено: C, 83.78; H, 6.54; N, 1.60. Спектр ЯМР ^1H (298,6 К, 400 МГц, C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.53 (д, 4H, CH аром., $J = 7.78$), 7.48–7.4 (пс.т, 8H, CH аром., $J_1 = 7.28$, $J_2 = 7.28$), 7.32 (д, 2H, CH аром. $J = 2.3$), 7.3–7.24 (м, 6H, CH аром.), 7.19 (с, 2H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 7.18–7.15 (д, 4H, CH аром.), 7.09–7.03 (м, 2H, аром.), 6.96 (с, 2H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 6.94–6.87 (м, 10H, CH аром. и 2H, нафталиновая часть), 6.87–6.78 (м, 6H, CH аром.), 6.74 (пс.т, 6H, CH аром., $J_1 = 7.28$, $J_2 = 7.28$), 6.35 (д.д, 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 8.28$, $J_2 = 8.28$), 5.38 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 6.78$), 2.77 (с, 3H, OCH_3), 1.97 (с, 6H,

CH₃), 0.66 (с, 12H, CH₃ пинакольный фрагмент). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 299.4 К): 148.3 (2C), 148.2 (1C), 145.8 (1C), 144.8 (2C), 144.0 (2C), 142.7 (2C), 142.0 (2C), 135.9 (2C), 132.8 (2C), 132.2 (2C), 130.8 (4C), 130.6 (4C), 130.4 (4C), 130.0 (4C), 129.6 (1C), 129.0 (1C), 125.9 (2C), 125.8 (2C), 125.7 (1C), 125.5 (1C) 125.4 (2C), 124.8 (4C), 121.7 (2C), 118.3 (2C), 51.1 (2C, CH(Ph)₂), 50.7 (2C, CH(Ph)₂), 49.8 (1C, OCH₃), 24.2 (4C, CH₃ пинакольный фрагмент), 21.1 (2C, CH₃). ЯМР ⁷Li (155 МГц, C₆D₆, 298.6 К): -0.74 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 3083 сл, 3058 ср, 3030 ср, 1599 с; 1543 с; 1514 ср; 1493 с; 1435 с; 1322 с; 1291 сл; 1267 с; 1215 ср; 1199 сл; 1186 сл; 1172 сл; 1152 с; 1130 сл; 1105 ср; 1071 с; 1048 ср; 1034 ср; 1021 сл; 1003 сл; 987 сл; 950 ср; 926 с; 897 ср; 846 ср; 851 сл; 829 сл; 810 сл; 795 ср; 762 с; 745 с; 711 ср; 702 ср; 677 с; 647 сл; 634 ср; 624 ср; 606 с; 585 сл; 563 с; 553 сл; 524 ср; 494 ср; 483 сл; 469 ср.

[(Ar^{BIG}-bian)Al(μ-OC(H)O)(OB(H)OCH₃)Li(THF)₂] **(24)**

Из темно-синего раствора соединения **17**, полученного *in situ* действием избытка CO₂ на раствор 0.5 ммоль (0.86 г) дигидрида **11** в ТГФ удалили растворитель, затем полученный остаток растворили в толуоле (15 мл) и сконденсировали 0.5 ммоль (0.038 г) боран-диметилсульфида (BH₃SMe₂). Цвет раствора не изменился. Кристаллизацией из полученного раствора выделили синие кристаллы кубической формы (0.38 г, 53%). Вычислено (%) для C₁₉₆H₁₇₈Al₂B₂Li₂N₄O₁₀ (2839.06): С, 82.92; Н, 6.32; N, 1.97. Найдено: С, 82.53; Н, 6.38; N, 2.04. ЯМР ¹H (300 МГц, ТГФ-d₈, 298.0 К, δ, м.д., J/Гц): 7.26–7.16 (м, 16H, CH аром.), 7.15 (с, 4H, CH *meta*-Ar^N), 7.13–6.90 (м, 52H CH аром. и 20H, C₆H₅CH₃), 6.78–6.65 (м, 16H, CH аром. и 4H, CH(Ph)₂), 6.62 (д, 4H, нафталиновая часть, J = 8.26), 6.55 (с, 4H, CH(Ph)₂), 6.36 (с, 2H, OC(H)O), 6.11 (д.д, 2H, нафталиновая часть, J₁ = 7.18, J₂ = 7.18), 4.87 (д, 4H, нафталиновая часть, J = 6.82), 3.99 (уш. с, 2H, В-Н), 3.59 (с, 16H, ТГФ), 2,78 (с, 6H, OCH₃), 2.32 (с, 12H, C₆H₅CH₃), 2.23 (с, 12H, CH₃), 1.74 (с, 16H, ТГФ). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 3084 сл, 3057 сл, 3025 сл, 1613 оч.с (OC(H)O), 1515 ср, 1493 с, 1445 с, 1335 сл, 1318 ср, 1293 сл, 1274 ср, 1179 ср, 1155 сл, 1128 сл, 1077 ср, 1052 сл, 1032 с, 1003 сл, 979 ср, 932 с, 915ср, 856 ср, 830 ср, 809 сл, 760 с, 742 ср, 701 оч. с, 677 с, 645 сл, 623 ср, 605 с, 578 сл, 562 ср.

[(Ar^{BIG}-bian)Al(OBOCH₃)₂OLi₂(THF)₂BH₄] **(25)**

Из темно-синего раствора соединения **17** (0.5 ммоль, 0.86 г) полученного *in situ* в ТГФ (20 мл), при пониженном давлении удалили ТГФ, добавили толуол (15 мл). Затем к полученному раствору конденсацией добавили боран-диметилсульфид (BH₃·SMe₂ (0.076 г, 1.0 ммоль)). Цвет раствора не изменился. Кристаллизацией из полученного раствора выделили зеленые пластинчатые кристаллы (0.26 г, 36%). Вычислено (%) для C₁₉₀H₁₈₈Al₂B₆Li₄N₄O₁₄ (2898.06): С, 78.74; Н, 6.54; N, 1.93. Найдено: С, 78.74; Н, 6.47; N, 2.01. ЯМР ¹H (400 МГц, ТГФ-d₈, 297.1 К, δ, м.д., J/Гц): 7.23–7.18 (м, 8H, CH аром.), 7.17–7.05 (м, 20H, C₆H₅CH₃ и 24H, CH аром.), 7.05–6.95

(м, 24Н, СН аром.), 6.89 (с, 8Н, СН *мета*-Ar^N), 6.85 (с, 8Н, СН(Ph)₂), 6.65–6.57 (м, 24Н, СН аром.), 6.42 (д, 4Н, нафталиновая часть, $J = 8.03$), 5.99 (д.д, 4Н, нафталиновая часть, $J = 7.28$ и 7.28), 4.81 (д, 2Н, нафталиновая часть, $J = 6.78$), 3.60 (с, 32Н, ТГФ), 2.78 (с, 12Н, ОСН₃), 2.32 (с, 12Н, С₆Н₅СН₃), 2.20 (с, 12Н, СН₃), 1.74 (с, 32Н, ТГФ), -0.47 (септ. и кварт., 8Н, ВН₄). ЯМР ⁷Li (155 МГц, thf-d₈, 297.1 К): -0.75 (с). ЯМР ¹¹B (128 МГц, thf-d₈, 297.1 К): -41.76 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3083 сл, 3058 сл, 3026 сл, 2308 (В–Н) с, 2244 (В–Н) с, 1621 с, 1599 с, 1539 сл, 1530 сл, 1504 оч. с, 1493 оч. с, 1439 оч. с, 1333 с, 1319 ср, 1289 сл, 1274 ср, 1217 ср, 1197 сл, 1156 сл, 1145 сл, 1129 ср, 1102 с, 1077 ср, 1031 с, 1002 сл, 978 сл, 954 сл, 931 оч. с, 893 с, 881 с, 852 сл, 807 ср, 800 сл, 788 сл, 760 оч. с, 743 ср, 728 ср, 698 оч. с, 623 с, 607 с.

Каталитические тесты гидроборирования изоцианатов

Навеску комплекса **11** (12.5 мкмоль) в качестве катализатора помещали в ампулу для регистрации ЯМР спектров и растворяли в С₆Д₆ в главбоксе. Далее добавляли изоцианаты (1 экв., 0.25 ммоль) и пинаколборан (3 экв., 0.75 ммоль). Запаянную ЯМР-ампулы нагревали в масляной бане при 100 °С в течение 2-6 часов. Конверсия определялась на основании интегрирования пиков соответствующих продуктов и исходных субстратов.

PhN(Me)Bpin (98 %). ¹H ЯМР (400 МГц, С₆Д₆, 295.5 К, δ , м.д.): 7.42 (д, 2Н, Ph), 7.17 (т, 2Н, Ph), 6.83 (т, 1Н, Ph), 2.97 (с, 3Н, СН₃), 1.05 (с, 12Н, Bpin). ¹¹B ЯМР (128 МГц, С₆Д₆, 295.5 К, δ , м.д.): 24.59.

CyN(Me)Bpin (90 %). ¹H ЯМР (400 МГц, С₆Д₆, 296.8 К, δ , м.д.): 3.25 (т, 1Н, Cy), 2.59 (с, 3Н, СН₃), 1.66-1.54 (м, 4Н, Cy), 1.48-1.37 (м, 3Н, Cy), 1.20-1.11 (м, 3Н, Cy), 1.09 (с, 12Н, Bpin). ¹¹B ЯМР (128 МГц, С₆Д₆, 296.8 К, δ , м.д.): 24.33.

3,5-Cl₂-C₆H₃N(Me)Bpin (87 %). ¹H ЯМР (400 МГц, С₆Д₆, 296.4 К, δ , м.д.): 7.31 (с, 2Н, 3,5-Cl₂-Ph), 6.84 (с, 2Н, 3,6-Cl₂-Ph), 2.62 (с, 3Н, СН₃), 0.96 (с, 12Н, Bpin). ¹¹B NMR (128 МГц, С₆Д₆, 296.4 К, δ , м.д.): 24.45.

***t*BuN(Me)Bpin** (99 %). ¹H ЯМР (400 МГц, С₆Д₆, 296.8 К, δ , м.д.): 2.66 (с, 3Н, СН₃), 1.25 (с, 9Н, СН₃), 1.06 (с, 12Н, Bpin). ¹¹B ЯМР (128 МГц, С₆Д₆, 296.8 К, δ , м.д.): 24.29.

Каталитические тесты гидроборирования карбодимидов

Навеску комплекса **11** (12.5 мкмоль) в качестве катализатора помещали в ампулу для регистрации ЯМР спектров и растворяли в С₆Д₆ в главбоксе. Далее добавляли карбодимиды (1 экв., 0.25 ммоль) и пинаколборан (1 экв., 0.75 ммоль). Запаянную ЯМР-ампулы нагревали в масляной бане при 100 °С в течение 5-48 часов. Конверсия определялась на основании интегрирования пиков соответствующих продуктов и исходных субстратов.

***i*PrNC(H)N(Bpin)*i*Pr** (95 %). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , C_6D_6 , 297.1 К, δ , м.д.): 8.20 (с, 1H, CH), 4.92 (септ, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.27 (септ, 1H, $\text{C}_\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (с, 12H, Bpin). ^{11}B ЯМР (128 МГц, C_6D_6 , 297.1 К, δ , м.д.): 25.25.

CyNC(H)N(Bpin)Cy (94 %). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 296.4 К, δ , м.д.): 8.27 (с, 1H, CH), 4.60-4.49 (м, 1H, Cy), 3.00-2.89 (м, 1H, Cy), 2.18-2.03 (м, 2H, Cy), 1.91-1.84 (м, 2H, Cy), 1.73-1.62 (м, 6H, Cy), 1.51-1.42 (м, 2H, Cy), 1.33-1.05 (м, 8H, Cy), 1.02 (с, 12H, Bpin). ^{11}B ЯМР (128 МГц, C_6D_6 , 296.4 К, δ , м.д.): 25.33.

dppNC(H)N(Bpin)dpp (97 %). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 296.6 К, δ , м.д.): 8.28 (с, 1H, CH), 7.19-7.14 (м, 3H, Ph), 7.11-7.05 (с, 3H, Ph), 3.32 (септ, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.24 (септ, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40-1.32 (м, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (д, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (с, 12H, Bpin). ^{11}B ЯМР (128 МГц, C_6D_6 , 296.6 К, δ , м.д.) 25.28.

Выводы и основные результаты

1. Восстановление аценафтен-1,2-диимина $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ ($\text{Ar}^{\text{BIG}} = 2,6\text{-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$) щелочными и щелочноземельными металлами в органических средах в отсутствие кислорода и влаги приводит к образованию соответствующих металлокомплексов, содержащих анион-радикал или дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. Соединения являются новыми; они детально охарактеризованы физико-химическими методами анализа, включая РСА. Координация π -систем Ph-колец Ar^{BIG} заместителей ионами металлов препятствует агрегации комплексов и сводит к минимуму количество координированных атомом металла молекул растворителя.
2. Реакционная способность $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ производных металлов существенно отличается от таковой полученных ранее dpp-bian аналогов ($\text{dpp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Например, комплекс $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ в реакциях с C–H и O–H кислотами не образует amino-амидных производных из-за экранирования металлоцентра Ar^{BIG} группами. Реакция с фенилацетиленом протекает с протонолизом обеих связей M–N и приводит к диамину $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{H}_2]$. В отличие от dpp-bian аналога в реакции с дифенилкетонем соединение $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ даёт не бензопинаколят, а изобензпинаколят.
3. Предложены и реализованы селективные методы синтеза $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ производных гидридов алюминия. Типичными для них являются реакции внедрения по связи Al–H. Реакции комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2))\text{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+]$ с диоксидом углерода, изоцианатами и циклогексилкарбодиимидом дают соответствующие бисформатное, формимидатные и амидинатное производные. Также комплекс катализирует реакции гидроборирования изоцианатов и карбодиимидов пинаколбораном.
4. Анион хлора и молекула THF в комплексе $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlCl}(\text{THF})]$ легко вытесняются из координационной сферы алюминия аммиаком, давая димер $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$, образованный за счет мостиковых анионов хлора, связанных молекулами аммиака через водородные связи N–H...Cl.
5. Действие пинаколборана (pinBH) на бисформат $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (4:1) приводит к восстановлению обеих форматных групп с образованием метокси-боратного производного $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OCH}_3)(\text{OBpin})\text{Li}(\text{THF})_2]$. Восстановление бисформата диметилсульфидбораном BH_3SMe_2 в различных мольных соотношениях приводит к продуктам моно- и дигидроборирования.

Список сокращений и условных обозначений

- DET – Диэтил-2,3-дигидроксипутандиоат (диэтилтарtrat)
- DiPAMP – 1,2-Бис[(2-метоксифенил)(фенилфосфино)]этан
- BINAP – 2,2'-Бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин
- DAIB – 3-экто-диметиламиноизоборнеол
- dpp-bian – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен
- i*Pr – *изо*-пропил
- t*Bu – *трет*-бутил
- Ph – фенил
- SiMe₃ – триметилсилил
- Ar^{BIG}-bian – 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- Ad – адамантил
- Bph – 2-бифенил
- Mes – 2,4,6-триметилфенил
- Dpp – 2,6-ди-*изо*-пропилфенил
- BIG – 2,6-добензгидрил-4-метилфенил
- НЭП – неподеленная электронная пара
- Me – метил
- DFT – (density functional theory) теория функционала плотности
- Et₂O – диэтиловый эфир
- (THF) ТГФ – тетрагидрофуран
- in situ* – продукт используется в реакции без выделения
- dtb – 2,4-ди-*трет*-бутилфенил
- (DME) ДМЕ – 1,2-диметоксиэтан
- АеМ – щелочноземельный металл
- Solv – сольватирующий растворитель
- SET – (single electron transfer) одноэлектронный перенос
- Cr* – 1,2,3,4,5-пента(метил)циклопентадиенил
- AcQ – аценафтенхинон
- СТВ – сверхтонкое взаимодействие
- ТМЭДА – тетраметилэтилендиамин

м.д. – миллионные доли

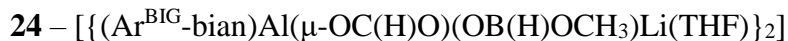
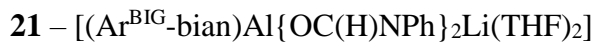
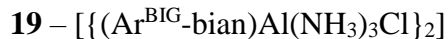
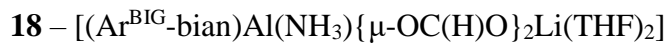
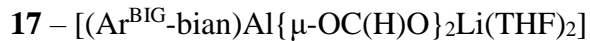
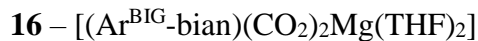
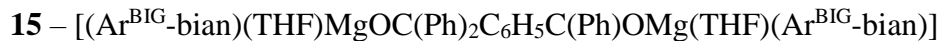
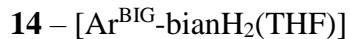
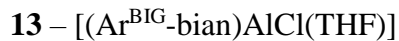
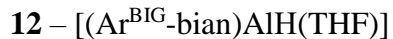
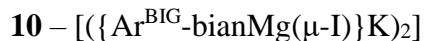
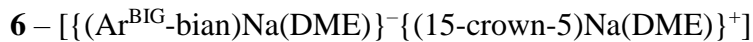
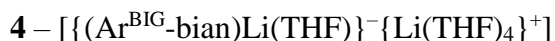
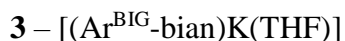
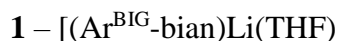
СТС – сверхтонкая структура

^1H - ^1H COSY (Correlation Spectroscopy) – гомоядерная корреляционная спектроскопия

^1H - ^{13}C HSQC – гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия

^1H - ^{13}C HMBC – гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия

DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)



Список литературы

- [1] Hill J. G. Enantioselective epoxidation of allylic alcohols: (2s, 3s)-3-propyloxiranemethanol / J. G. Hill, K. B. Sharpless, C. M. Exon // *Organic Syntheses*. – 1985. – V. 63, № 66.
- [2] Gao Y. Catalytic Asymmetric Epoxidation and Kinetic Resolution: Modified Procedures Including in Situ Derivatization / Y. Gao, H. Masamune, K. B. Sharpless // *J. Am. Chem. SOC.* – 1987. – V. 109, № 19. – P. 5165–5180.
- [3] Knowles W. S. Asymmetric Hydrogenation. / W. S. Knowles // *Acc. Chem. Res.* – 1983. – V. 16, № 3. – P. 106–112.
- [4] Kitamura M. Homogeneous Asymmetric Hydrogenation of Functionalized Ketones. / M. Kitamura, N. Sayo, R. Noyori. // *J. Am. Chem. SOC.* – 1988. – V.110, № 2. – P. 629–631.
- [5] Ohta T. BINAP-Ruthenium(II) Dicarboxylate Complexes: New, Highly Efficient Catalysts for Asymmetric Hydrogenations. / T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori. // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27, № 3. – P. 566–569.
- [6] Kitamura M. Catalytic Asymmetric Induction. Highly Enantioselective Addition of Dialkylzincs to Aldehydes. / M. Kitamura, S. Suga, R. Noyori. // *J. Am. Chem. SOC.* – 1986. – V. 108, № 19. – P. 6071–6072.
- [7] Johnson L. K. New Pd (II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins / L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart. // *J. Am. Chem. SOC.* – 1995. – V. 117, № 23. – P. 6414–6415.
- [8] Killian C. M. Living Polymerization of α -Olefins Using Ni (II)- α -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins. / C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, № 46. – P. 11664–11665.
- [9] Gates D. P. Synthesis of Branched Polyethylene Using (α -Diimine)nickel (II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties. / D. P. Gates, C. M. Killian, P. S. White, M. Brookhart. // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33, № 7. – P. 2320–2334.
- [10] Williams B. S. Reactions of Vinyl Acetate and Vinyl Trifluoroacetate with Cationic Diimine Pd (II) and Ni(II) Alkyl Complexes: Identification of Problems Connected with Copolymerizations of These Monomers with Ethylen. / B. S. Williams, P. S. White, M. Brookhart. // *J. Am. Chem. SOC.* – 2005. – V. 127, № 14. – P. 5132–5146.
- [11] Shiotsuki M. Mechanistic Studies of Platinum (II)-Catalyzed Ethylene Dimerization: Determination of Barriers to Migratory Insertion in Diimine Pt (II) Hydrido Ethylene and Ethyl Ethylene Intermediates. / M. Shiotsuki, M. Brookhart, J. L. Templeton // *J. Am. Chem. SOC.* – 2007. – V. 129, № 13. – P 4058–4067.

- [12] Zhang D. Synthesis of Highly Branched Polyethylene Using “Sandwich” (8-p-Tolyl naphthyl α -diimine)nickel (II) Catalysts. / D. Zhang, M. Brookhart, O. Daugulis // *Organometallics*. – 2013. – V. 32, № 18. – P. 5136–5143.
- [13] Tran Q. H. Cationic α -Diimine Nickel and Palladium Complexes Incorporating Phenanthrene Substituents: Highly Active Ethylene Polymerization Catalysts and Mechanistic Studies of syn/anti Isomerization. / Q. H. Tran, X. Wang, M. Brookhart. // *Organometallics*. – 2020. – V. 39, № 24. – P. 4704–4716.
- [14] Fedushkin I. L. [(dpp-bian)Zn–Zn(dpp-bian)]: A Zinc–Zinc-Bonded Compound Supported by Radical-Anionic Ligands. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, O. V. Eremenko. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46, № 23. – P. 4302–4305.
- [15] Fedushkin I. L. Dialane with a Redox-Active Bis-Amido Ligand: Unique Reactivity towards Alkynes. / I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov. // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18, № 36. – P. 11264–11276.
- [16] Fedushkin I. L. [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] and [(dpp-bian)Zn–Ga(dpp-bian)]: Synthesis, Molecular Structures, and DFT Studies of These Novel Bimetallic Molecular Compounds. / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, H. Schumann. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13, № 25. – P. 7050–7056.
- [17] Fedushkin I. L. Reversible Addition of Alkynes to Gallium Complex of Chelating Diamide Ligand. I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, K. A. Lyssenko. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 23. – P. 7874–7875.
- [18] Koptseva T. S. Reversible Addition of Carbon Dioxide to Main Group Metal Complexes at Temperatures about 0°C. / T. S. Koptseva, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin. // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27, № 18. – P. 5745–5753.
- [19] Lyaskovskyy V. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions. / V. Lyaskovskyy, B. de Bruin. // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2, № 2. – P. 270–279.
- [20] Hazari A. S. Electronic Structure and Multicatalytic Features of Redox-Active Bis(arylimino)acenaphthene (BIAN)-Derived Ruthenium Complexes. / A. S. Hazari, R. Ray, G. K. Lahiri. // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, № 16. – P. 8160–8173.
- [21] Hill N. J. Recent developments in the coordination chemistry of bis(imino)acenaphthene (BIAN) ligands with s- and p-block elements. / N. J. Hill, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley. // *Dalton Trans.* – 2009. – №. 2. – P. 240–253.
- [22] Scarel A. Subtle Balance of Steric and Electronic Effects for the Synthesis of Atactic Polyketones Catalyzed by Pd Complexes with Meta-Substituted Aryl-BIAN Ligands. / A. Scarel, C. J. Elsevier, B. Milani. // *Organometallics*. – 2008. – V. 27, №. 7. – P. 1486–1494.

- [23] Rose J.M. Poly(ethylene-co-propylene macromonomer)s: Synthesis and Evidence for Starlike Conformations in Dilute Solution Jeffrey. / J. M. Rose, T. H. Mourey, G. W. Coates. // *Macromolecules*. – 2008. – V.41, № 3. – P. 559–567.
- [24] Dong Q. Distinct Stepwise Reduction of a Nickel–Nickel-Bonded Compound Containing an α -Diimine Ligand: From Perpendicular to Coaxial Structures. / Q. Dong, J.-H. Su, B. Wu. // *Chem. Eur.J.* – 2013. – V. 19, №45. – P. 15240–15247.
- [25] Zhao Y. Synthesis and Structures of Mono- and Dinuclear Molybdenum Complexes with Reduced α -Diimine Ligands. / Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016, № 35. – P. 5411–5417.
- [26] Baker R. J. Investigations into the preparation of groups 13–15 N-heterocyclic carbene analogues. / R. J. Baker, C. Jones, M. Waugh. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 361, № 2. – P. 427–435.
- [27] Yang P. Zinc compounds with or without Zn–Zn bond: Alkali metal reduction of LZnCl₂ (L = α -diimine ligands). / P. Yang, Y. Liu, B. Wu. // *Dalton Trans.* – 2009. № 29. – P. 5773–5779.
- [28] Zhang R. Main-group metal complexes of α -diimine ligands: structure, bonding and reactivity. / R. Zhang, C. Redshaw, I. L. Fedushkin, X.-J. Yang. // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50, № 39. – P. 13634–13650.
- [29] Panda T. K. Salt Metathesis and Direct Reduction Reactions Leading to Group 3 Metal Complexes with a N,N-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene Ligand and Their Solid-State Structures / T. K. Panda, H. Kaneko, K. Mashima. // *Organometallics*. – 2010. – V. 29, № 11. – P. 2610–2615.
- [30] Moore J. A. Facile routes to Alkyl-BIAN ligands. / J. A. Moore, G. Reeske, A. H. Cowley. // *Chem. Commun.* – 2006. – № 27. – P. 2913–2915.
- [31] Fedushkin I. L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes containing the Rigid, Dianionic 1,2-Bis[(2,5-di-tert-butylphenyl)imino]acenaphthene (dtb-BIAN) and 1,2-Bis[(2-biphenyl)imino]acenaphthene (bph-BIAN) Ligands. / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, G. K. Fukina, H. Schumann. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630, № 4. – P. 501–507.
- [32] Fedushkin I. L. Four-Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri- and Tetraanions of dpp-bian / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42, № 28. – P. 3294–3298.
- [33] Koten G. V. 1,4-Diaza-1,3-butadiene (α -Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes / G. V. Koten, K. Vrieze // *Advances in Organometallic Chemistry* – 1982. – V. 21. – P. 151–239.
- [34] Vrieze K. Advances in the chemistry of heterodiene metal complexes / K. Vrieze // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 300. № 1. – P. 307–326.
- [35] Muresan N. Neutral bis(1,4-diaza-1,3-butadiene)nickel complexes and their corresponding monocations: molecular and electronic structures. A combined experimental and density functional

- theoretical study / N. Muresan, T. Weyhermuller, K. Wieghardt // Dalton Trans. – 2007. – № 39. – P. 4390–4398.
- [36] Mealli C. Critical Review of Electronic Effects in Ene-diamido and α -Diimino Complexes of the Group 4 Metals / C. Mealli, A. D. Phillips, A. Galindo // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – V. 2007, № 18. – P. 2556–2568.
- [37] Ghosh M. (α -Diimine)chromium Complexes: Molecular and Electronic Structures; A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Study / M. Ghosh, S. Sproules, K. Wieghardt // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47, № 13. – P. 5963–5970.
- [38] Tsurugi H. Carbon Radical Generation by d^0 Tantalum Complexes with α -Diimine Ligands through Ligand-Centered Redox Processes / H. Tsurugi, T. Saito, K. Mashima // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 46. – P. 18673–18683.
- [39] Chen R. Synthesis and molecular structure of a novel ion pair lithium complexes of diazabutadiene. / R. Chen, K. Tatsumi. // J. Coord. Chem. – 2002. – V. 55, № 10. – P. 1219–1222.
- [40] Kissel A. A. Rare-earth dichloro and bis(alkyl) complexes supported by bulky amido-imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization. / A. A. Kissel D. M. Lyubov, A. A. Trifonov. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 25. – P. 9211–9225.
- [41] Liu Y. Sodium and Magnesium Complexes with Dianionic α -Diimine Ligands. // Y. Liu, P. Yang, B. Wu. // Organometallics. – 2008. – V. 27, № 22. – P. 5830–5835.
- [42] El-Ayaan U. Synthesis, structural and solvent influence studies on solvatochromic mixed-ligand copper (II) complexes with the rigid nitrogen ligand: bis[N-(2,4,6-trimethylphenyl)imino]acenaphthene. / U. El-Ayaan, Fumiko Murata, Yutaka Fukuda. // J. Molec. Struct. – 2004. – V. 692, № 1-3. – P. 209–216.
- [43] Vasudevan K. Synthesis and structures of 1,2-bis(imino)acenaphthene (BIAN) lanthanide complexes that involve the transfer of zero, one, or two electrons. / K. Vasudevan, A. H. Cowley. // Chem. Commun. – 2007. – № 33. – P. 3464–3466.
- [44] J. W. Dube. A Convenient Method for the Preparation of N-Heterocyclic Bromophosphines: Excellent Precursors to the Corresponding N-Heterocyclic Phosphenium Salts. / J. W. Dube, G. J. Farrar, B. F. T. Cooper, C. B. Macdonald. // Organometallics. – 2009. – V. 28, № 15. – P. 4377–4384.
- [45] El-Ayaan U. Structural studies of mixed-ligands copper (II) and copper (I) complexes with the rigid nitrogen ligand: bis[N-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. / U. El-Ayaan, A. Paulovicova, Y. Fukuda. // J. Molec. Struct. – 2003. – V. 645, № 2-3. – P. 205–212.
- [46] Moskalev M. V. Crystal structures of 1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-imino]acenaphthene. / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, I. L. Fedushkin. // J. Struct. Chem. – 2020. – V. 61, № 2. – P. 309–315.

- [47] (86) Koptseva T. S. Reduction of CO₂ with Aluminum Hydrides Supported with Ar-BIAN Radical-Anions (Ar-BIAN = 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene). / T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, I. L. Fedushkin. // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61, № 1. – P. 206–213.
- [48] Lukina D. A. Low-coordinate Sm (II) and Yb (II) complexes derived from sterically-hindered 1,2-bis(imino) acenaphthene (Ar^{BIG}-bian). / D. A. Lukina, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin. // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49, № 41. – P. 14445–14451.
- [49] Ganguly B. Intra-annular cyclophane diamines as proton sponges: a computational study. / B. Ganguly, D. Koleyb, W. Thiel. // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63, № 33. – P. 7970–7976.
- [50] Asselt van R. Synthesis and characterization of rigid bidentate nitrogen ligands and some examples of coordination to divalent palladium. X-ray crystal structures of bis(p-tolylimino)acenaphthene and methylchloro[bis-*o,o'*-diisopropylphenyl-imino) acenaphthenel palladium (II). / R. van Asselt, C. J. Elsevier, R. Benedix. // *Red. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1994. – V. 113, № 2. – P. 88–98.
- [51] Gasperini M. Method of Establishing the Lewis Acidity of a Metal Fragment Based on the Relative Binding Strengths of Ar-BIAN Ligands (Ar-BIAN) Bis(aryl)acenaphthenequinonediimine). / M. Gasperini, F. Ragaini. // *Organometallics.* – 2004. – V. 23, № 5. – P. 995–1001.
- [52] Gasperini M. Synthesis of mixed Ar,Ar'-BIAN ligands (Ar,Ar'-BIAN = bis(aryl) acenaphthenequinonediimine). Measurement of the coordination strength of hemilabile ligands with respect to their symmetric counterparts. / M. Gasperini, F. Ragaini, P. Macchi. // *Dalton Trans.* – 2004. – V. 2004, № 20. – P. 3376–3382.
- [53] Schmiede B. M. Alternatives to pyridinediimine ligands: syntheses and structures of metal complexes supported by donor-modified a-diimine ligands. / B. M. Schmiede, M. J. Carney, J. A. Halfen. // *Dalton Trans.* – 2007. – V. 2007, № 24. – P. 2547–2562.
- [54] Wang J. A multi-step solvent-free mechanochemical route to indium (III) complexes. / J. Wang, R. Ganguly, F. García. // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, № 16. – P. 7941–7946.
- [55] Hasan K. Bay-Region Functionalisation of Ar-BIAN Ligands and Their Use Within Highly Absorptive Cationic Iridium (III) Dyes. / K. Hasan, J. Wang, E. Zysman-Colman. // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 15520–15532.
- [56] Wang J. Synthesis, properties, and catalysis of p-block complexes supported by bis(arylimino) acenaphthene ligands. / J. Wang, H. S. Soo, F. Garcia. // *Commun.Chem.* – 2020. – V. 3. – P. 113–127.
- [57] Guan Z. Chain Walking: A New Strategy to Control Polymer Topology. / Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain. // *Science.* – 1999. – V. 283, № 5410. – P. 2059–2062.
- [58] Camacho D. H. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization. / D. H. Camacho, Z. Guan. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, № 2010. – P. 7879–7893.

- [59] Wang Z. Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: Nimine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure. / Z. Wang, Q. Liu, Wen-Hua Sun. // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 350, № 1. – P. 68–83.
- [60] Wang J. Recent Progress in Ethylene Polymerization Catalyzed by Ni and Pd Catalysts. / J. Wang, R. S. Ullah, R. U. Khan. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018, № 13. – P. 1450–1468.
- [61] Mahmood Q. N,N-chelated nickel catalysts for highly branched polyolefin elastomers: a survey. / Q. Mahmood W.-H. Sun. // *R. Soc. Open Sci.* – 2018. – V. 5, № 8. – P. 180367.
- [62] Wu R. Recent advances on α -diimine Ni and Pd complexes for catalyzed ethylene (Co)polymerization: A comprehensive review. / R. Wu, L. Stieglitz, M. Heuberger // *Coord. Chem. Rev.* – 2023. – V. 474, № 1. – P. 214844.
- [63] Rhinehart J. L. Enhancing α -Diimine Catalysts for High-Temperature Ethylene Polymerization. / J. L. Rhinehart, N. E. Mitchell, B. K. Long. // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4, № 8. – P. 2501–2504.
- [64] Guo L. Large-scale synthesis of novel sterically hindered acenaphthene-based α -diimine ligands and their application in coordination chemistry. / L. Guo, W. Kong, Z. Liu. // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2018. – V. 859. – P. 58–67.
- [65] Charton M. Steric Effects. I. Esterification and Acid-Catalyzed Hydrolysis of Esters. / M. Charton. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97, № 6. – P. 1552–1556.
- [66] Skatova A. A. Mononuclear gallium complexes with the redox-active dmp-bian ligand (dmp-bian is 1,2-bis[(2,6-dimethylphenyl)imino]acenaphthene): synthesis and reactions with alkynes. / A. A. Skatova, N. L. Bazyakina, I. L. Fedushkin. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2019. – V. 68, № 2. – P. 275–283.
- [67] Fedushkin I. L. Reduction of 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) with Alkali Metals – A Study of the Solution Behaviour of $(\text{dpp-bian})^n[\text{M}^+]_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; n = 1, 4$) with UV/Vis, ESR and ^1H NMR Spectroscopy. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, M. A. Lopatin. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004, № 2. – P. 388–393.
- [68] Fedushkin I. L. Molecular Structures and NMR Studies of Lithium and Germanium (II) Complexes of a New Chelating Amido–Imino Ligand Obtained by Addition of $n\text{BuLi}$ to 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene. / I. L. Fedushkin, M. Hummert, H. Schumann. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006, № 16. – P. 3266–3273.
- [69] Якуб А. М. Гидроаминирование 2-винилпиридина, стирола и изопрена пирролидином, катализируемое комплексами щелочных и щелочноземельных металлов. // А. М. Якуб, М. В. Москалев, И. Л. Федюшкин. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 12. – С. 2887–2894.
- [70] Федюшкин И. Л. Новый аценафтен-1,2-диимин и его восстановление до тетрааниона. Молекулярная структура 1,2-бис[(триметилсилил)имино]аценафтена и его литиевых

производных. / И. Л. Федюшкин, Н. М. Хвойнова, Г. Шуман. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 4. – С. 697–705.

[71] Vasudevan K. V. Naphthalene-Mediated Electronic Communication in Tetrakis- (imino)pyracene Complexes. / K. V. Vasudevan, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48, № 44. – P. 8369–8371.

[72] Fedushkin I. L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes Containing the Bidentate, Dianionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, H. Schumann. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003, № 18. – P. 3336–3346.

[73] Fedushkin I. L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes containing the Rigid, Dianionic 1,2-Bis[(2,5-di-tert-butylphenyl)imino]acenaphthene (dtb-BIAN) and 1,2-Bis[(2-biphenyl)imino]acenaphthene (bph-BIAN) Ligands. / I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, H. Schumann. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630, № 4. – P. 501–507.

[74] Fedushkin I. L. Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1,2-Bis[(phenyl)imino]acenaphthenes. / I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, G. K. Fukin. // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11, № 19. – P. 5749 – 5757.

[75] Федюшкин И. Л. Комплексы магния и кальция с двумя анион-радикальными дииминовыми лигандами. Молекулярная структура комплекса Ca с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном. / И. Л. Федюшкин, А. А. Скатова, Г. Шуман. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 10. – С. 2051–2055.

[76] Fedushkin I. L. Solvent-Free Alkali and Alkaline Earth Metal Complexes of Di-imine Ligands. / I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, G. K. Fukin. // *Heteroatom Chemistry.* – 2005. – V. 16, № 7. – P. 663–670.

[77] Fedushkin I. L. Syntheses and structures of magnesium, calcium, europium, gallium, and zinc complexes with bis(imino)acenaphthene ligands. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, K. A. Lyssenko. // *Russ.Chem.Bull.Int.Ed.* – 2013. – V. 62, № 8. – P. 1815–1828

[78] Fedushkin I. L. Ca (II), Yb (II) and Tm (III) complexes with tri- and tetra-anions of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. / I. L. Fedushkin, D. A. Lukina, A. N. Lukoyanov. // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54, № 92. – P. 12950–12953.

[79] Федюшкин И. Л. Реакции комплекса (dpp-BIAN)Mg(thf)₃ (dpp-BIAN-1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтен) с галогенсодержащими реагентами. / И. Л. Федюшкин, А. А. Скатова, Г. Шуман. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 12. – С. 2641–2651.

[80] Schumann H. Calcium and Neodymium Complexes Containing the dpp-BIAN Ligand System: Synthesis and Molecular Structure of [(dpp-BIAN)Ca(THF)₂]₂ and [(dpp-BIAN)NdCl(THF)₂]₂. / H. Schumann, M. Hummert, I. L. Fedushkin. // *Z. Naturforsch.* – 2007. – V. 62b. – P. 1107–1111.

- [81] Fedushkin I. L. Alkylmagnesium Complexes with the Rigid dpp-bian Ligand {dpp-bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene}. / I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, H. Schumann. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008, № 10. – P. 1584–1588.
- [82] Fedushkin I. L. Reductive Isopropyl Radical Elimination from (dpp-bian)MgPr(Et₂O). / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, H. Schumann. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005, № 8. – P. 1601–1608.
- [83] Bailey P. J. Structural and EPR characterisation of single electron and alkyl transfer products from reaction of dimethyl magnesium with bulky α -diimine ligands. / P. J. Bailey, R. A. Coxall, L. J. Yellowlees. // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 2005, № 36. – P. 4563–4565.
- [84] Fedushkin I. L. Single-Electron-Transfer Reactions of α -Diimine dpp-BIAN and Its Magnesium Complex (dpp-BIAN)₂⁻Mg₂⁺(THF)₃. / I. L. Fedushkin, V. M. Makarov, E. C. E. Rosenthal. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006, № 4. – P. 827–832.
- [85] Bailey P. J. Complexation of dimethylmagnesium with α -diimines; structural and EPR characterisation of single electron and alkyl transfer products. / P. J. Bailey, C. M. Dick, L. J. Yellowlees. // *Dalton Trans.* – 2006. – V. 2006, № 13. – P. 1602–1610.
- [86] Resa I. Decamethyldizincocene, a Stable Compound of Zn(I) with a Zn–Zn Bond. / I. Resa, E. Carmona, A. Monge. // *Science.* – 2004. – V. 305, № 5687 – P. 1136–1138.
- [87] Fedushkin I. L. Binuclear Zinc Complexes with Radical-Anionic Diimine Ligands. / I. L. Fedushkin, O. V. Eremenko, S. Yu. Ketkov. // *Organometallics.* – 2009. – V. 28, № 13. – P. 3863–3868.
- [88] Jenkins H. A. The coordination chemistry of *o,o'*-i-Pr₂C₆H₃- bis(imino)acenaphthene to group 13 trihalides. / H. A. Jenkins, C. L. Dumaresque, J. A. C. Clyburne. // *Can. J. Chem.* – 2002. – V. 80, № 11. – P. 1398–1403.
- [89] Baker R. J. The reactivity of gallium (I) and indium (I) halides towards bipyridines, terpyridines, imino-substituted pyridines and bis(imino)acenaphthenes. / R. J. Baker, C. Jones, D. P. Mills. // *New J. Chem.* – 2004. – V. 2, № 28. – P. 207–213.
- [90] Лукоянов А. Н. Комплексы алюминия с моно- и дианионными дииминовыми лигандами. / А. Н. Лукоянов, И. Л. Федюшкин, Г. Шуман. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 3. – С. 409–415.
- [91] Fedushkin I. L. Boron complexes of redox-active diimine ligand. / I. L. Fedushkin, O. V. Markina, S. Yu. Ketkov. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 22, № 42. – P. 7952–7961.
- [92] Petrov P. A. A New Approach to the Synthesis of Gallium (III) Complexes with α -Diimine Ligands in the Radical Anion Form. / P. A. Petrov, S. N. Konchenko, V. A. Nadolinny. // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* – 2014. – V. 40, № 12. – P. 885–890.
- [93] Fedushkin I. L. Redox-Active Ligand-Assisted Two-Electron Oxidative Addition to Gallium (II). / I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, G. K. Fukin. // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, № 8. – P. 1877–1889.

- [94] Weber L. Syntheses and structures of benzo-bis(1,3,2- diazaboroles) and acenaphtho-1,3,2- diazaboroles. / L. Weber, D. Eickhoff, B. Neumann. // Dalton Trans. – 2019. – V. 48, № 45. – P.16911–16921.
- [95] Fedushkin I. L. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron–Transfer Reaction. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, G. K. Fukin. // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53, № 10. – P. 5159–5170.
- [96] Schumann H. Monomeric Alkylaluminum Complexes (dpp-BIAN)AlR₂ (R = Me, Et, i-Bu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand (dpp-BIAN). / H. Schumann, M. Hummert, I. L. Fedushkin. // Organometallics. – 2005. – V. 24, № 16. – P. 3891–3896.
- [97] Lukoyanov A. N. Monoalkylaluminium Complexes Stabilized by a Rigid Dianionic Diimine Ligand: Synthesis, Solid State Structure, and Dynamic Solution Behaviour of (dpp-BIAN)AlR (R = Me, Et, i-Bu). / A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin, M. Hummert. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – V. 632, № 8-9. – P. 1471–1476.
- [98] Тишкина А. Н. Синтез и строение новых хиральных амидо–иминных комплексов алюминия, галлия и индия. / А. Н. Тишкина, А. Н. Лукоянов, И. Л. Федюшкин. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 11. – С. 2183–2189.
- [99] Bodach A. Group 13-derived radicals from α -diimines via hydro- and carboalumination reactions. / A. Bodach, K. L. Bamford, D. W. Stephan. // Dalton Trans. – 2020. – V. 49, № 33. – P. 11689–11696.
- [100] Sokolov V. G. Aluminum hydrides with radical–anionic and dianionic acenaphthene–1,2–diimine ligands. / V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, I. L. Fedushkin. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2017. – V. 66, № 9. – P. 1569–1579.
- [101] Sokolov V. G. Gallium Hydrides with a Radical-Anionic Ligand. / V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, I. L. Fedushkin. // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, № 21. – P. 13401–13410.
- [102] Koptseva T. S. New Gallium Hydrides with Dianionic Acenaphthene-1,2-Diimine Ligands. / T. S. Koptseva, V. G. Sokolov, I. L. Fedushkin. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2020. – V. 46, № 6. – P. 379–385.
- [103] Fedushkin I. L. Reduction of Disulfides with Magnesium (II) and Gallium (II) Complexes of a Redox-Active Diimine Ligand. / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. A. Skatova. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – V. 2009, № 35. – P. 3742–3749.
- [104] Fedushkin I. L. Synthesis, Molecular Structure and DFT Study of [(dpp-bian)Ga–M(Et₂O)₃] (M=Li, Na; dpp-bian=1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene). / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, H. Schumann. // Chem. Eur. J. – 2008. – V.14, № 28. – P. 8465–8468.

- [105] Fedushkin I. L. Reduction of Digallane [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] with Group 1 and 2 Metals. / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, M. Hummert. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, № 25. – P. 7563–7571.
- [106] Fedushkin I. L. Adaptive behavior of a redox-active gallium carbenoid in complexes with molybdenum. / I. L. Fedushkin, V. G. Sokolov, G. A. Abakumov. // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50, № 70. – P. 10108–10111.
- [107] Федюшкин И. Л. 1,3,2-Диазагаллольные производные переходных металлов. / И. Л. Федюшкин, В. Г. Соколов, Г. А. Абакумов. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 6. – С. 1495–1504.
- [108] Fedushkin I. L. Compounds with Direct Gallium–Lanthanum and Gallium–Zinc Bonds. / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina. // *Organometallics.* – 2011. – V. 30, № 13. – P. 3628–3636.
- [109] Fedushkin I. L. Stable Germylenes Derived from 1,2-Bis(arylimino)acenaphthenes. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, H. Schumann. // *Organometallics.* – 2004. – V. 23, № 15. – P. 3714–3718.
- [110] Федюшкин И. Л. 1,3,2-Диазасилолы на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена. / И. Л. Федюшкин, А. Н. Лукоянов, Н. М. Хвойнова. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – № 11. – С. 2454–2461.
- [111] Dodonov V. A. Stannylenes based on neutral, anionic, and dianionic 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, I. L. Fedushkin. // *Russ. Chem. Bull.* – 2022. – V. 71, № 2. – P. 322–329.
- [112] Dodonov V. A. Synthesis and reactivity of the complexes [(dpp-bian)SiCl₂] and [(dpp-bian)Si{FeCp(CO)}₂(μ-CO)] (dpp-bian is 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene). / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, I. L. Fedushkin. // *Russ. Chem. Bull.* – 2022. – V. 71, № 8. – P. 1760–1769.
- [113] Fedushkin I. L. Divalent Germanium Compound with a Radical-Anionic Ligand: Molecular Structures of (dpp-BIAN)[•]GeCl and Its Hydrochloration Products [(dpp-BIAN)(H)₂]⁺[GeCl₃][–] and [{"(dpp-BIAN)(H)₂}^{•+}]₂(Cl)⁺[GeCl₃][–] (dpp-BIAN) 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene). / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, M. P. Bubnov. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, № 24. – P. 7807–7815.
- [114] Федюшкин И. Л. Реакции хлоридов германия (II), олова (II) и сурьмы (III) с аценафтен-1,2-дииминами. / И. Л. Федюшкин, Н. М. Хвойнова, А. Ю. Баурин. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 1. – С. 71–80.
- [115] Hill N. J. Complexes of 1,2-bis(aryl-imino)acenaphthene (Ar-BIAN) ligands with some heavy p-block elements. / N. J. Hill, G. Reeske, A. H. Cowley. // *Dalton Trans.* – 2006. – V. 2006, № 40. – P. 4838–4844.

- [116] Федюшкин И. Л. Протонирование комплексов магния и натрия, содержащих дианионные дииминовые лиганды. Молекулярная структура 1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтена (dpp-BIAN), [(dph-BIAN)H₂(Et₂O)] и [(dpp-BIAN)HNa(Et₂O)]. / И. Л. Федюшкин, В. А. Чудакова, Г. Шуман. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 12. – С. 2634–2640.
- [117] Dodonov V. A. Cycloaddition of isoselenocyanates to sodium and magnesium metallacycles. / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, I. L. Fedushkin. // Dalton Trans. – 2022. – V. 51, № 10. – P. 4113–4121.
- [118] Addition of Enolisable Ketones to (dpp-bian)Mg(THF)₃ [dpp-bian = 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene]. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, H. Schumann. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005, № 12. – P. 2332–2338.
- [119] Fedushkin I. L. Oxidative Addition of Phenylacetylene through C–H Bond Cleavage To Form the Mg^{II}–dpp-bian Complex: Molecular Structure of [Mg{dpp-bian(H)}(CCPh)(thf)₂] and Its Diphenylketone Insertion Product [Mg(dpp-bian)C{OC(Ph)₂CCPh}(thf)]. / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, A. A. Skatova. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42, № 42. – P. 5223–5226.
- [120] Fedushkin I. L. Electron Release and Proton Acceptance Reactions of (dpp-BIAN)Mg(THF)₃. / I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, H. Schumann. // Z. Naturforsch. – 2008. – V. 63, № 2. – P. 161–168.
- [121] Fedushkin I. L. Reduction of Benzophenone and 9(10H)-Anthracenone with the Magnesium Complex [(2,6-iPr₂C₆H₃-bian)Mg(thf)₃]. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, H. Schumann. // Chem. Eur. J. – 2003. – V. 9, № 23. – P. 5778–5783.
- [122] Fedushkin I. L. Magnesium (II) Complexes of the dpp-BIAN Radical-Anion: Synthesis, Molecular Structure, and Catalytic Activity in Lactide Polymerization. / I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, V. K. Cherkasov. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – V. 2009, № 33. – P. 4995–5003.
- [123] Fedushkin I. L. Ligand “Brackets” for Ga–Ga Bond. / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov. // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55, № 17. – P. 9047–9056.
- [124] Zhang W. Cycloaddition versus Cleavage of C=S Bond of Isothiocyanates Promoted by Digallane Compounds with Non-Innocent α -Diimine Ligands. / W. Zhang, V. A. Dodonov, X.-J. Yang. // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24, № 56. – P. 14994–15002.
- [125] Dodonov V. A. Gallium “Shears” for C=N and C=O Bonds of Isocyanates. / V. A. Dodonov, W. Chen, I. L. Fedushkin. // Chem. Eur. J. – 2019. – V. 25, № 35. – P. 8259 – 8267.
- [126] Dodonov V. A. Reactions of Iso(thio)cyanates with Dialanes: Cycloaddition, Reductive Coupling, or Cleavage of the C=S or C=O Bond. / V. A. Dodonov, W. Chen, I. L. Fedushkin. // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60, № 19. – P. 14602–14612.

- [127] Dodonov V. A. Reactivity of Transition Metal Gallylene Complexes Toward Substrates with Multiple Carbon–Element Bonds. / V. A. Dodonov, V. G. Sokolov, X.-J. Yang. // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61, № 38. – P. 14962–14972.
- [128] Dodonov V. A. Activation and modification of carbon dioxide by redox-active low-valent gallium species. / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, I. L. Fedushkin. // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50, № 25. – P. 8899–8906.
- [129] Dodonov V. A. Transformation of carbodiimides to guanidine derivatives facilitated by gallylenes. / V. A. Dodonov, Lin Xiao, Igor L. Fedushkin. // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56, № 54. 7475–7478.
- [130] Chen W. Activation of Nitrogen-Rich Substrates by Low-Valent, Redox-Active Aluminum Species. / W. Chen, V. A. Dodonov, V. G. Sokolov. // *Organometallics.* – 2021. – V. 40, № 4. – P. 490–499.
- [131] Kazarina O. V. Low valent Al (II)–Al (II) catalysts as highly active ϵ -caprolactone polymerization catalysts: indication of metal cooperativity through DFT studies. / O. V. Kazarina, C. Gourlaouen, S. Dagorne. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, № 39. – P. 13800–13808.
- [132] Moskalev M. V. Hydroamination of alkynes with aromatic amines catalyzed by digallane (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian). / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin. // *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.* – 2015. – V. 64, № 12. – P. 2830–2840.
- [133] Moskalev M. V. Hydroarylation of Alkynes with Phenols in the Presence of Gallium Complexes of a Labile N-Ligand: Synthesis of Chromenes. / M. V. Moskalev, A. M. Yakub, I. L. Fedushkin. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. V. 2015, № 26. – P. 5781–5788.
- [134] Moskalev M. V. Alkali Metal Reduction of 1,2-Bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene (Ar^{BIG}-bian) to Radical–Anion. / M. V. Moskalev, A. A. Bazanov, Igor L. Fedushkin. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021, № 5. – P. 458–463.
- [135] Hitchcock P. B. The reactions of lithium trimethylsilylmethyls with isocyanides; structures and reactions of the derived lithium 1-azaallyls, β -diketimines and a 1-azabuta-1,3-dienyl-3-amide. / P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – V. 2001, № 16. – P. 2409–2416.
- [136] Bhadbhade M. Sterically Hindered Diazabutadienes (DABs): Competing Reaction Pathways with MeLi. / M. Bhadbhade, G. K. B. Clentsmith, L. D. Field. // *Organometallics.* – 2010. – V. 29, № 23. – P. 6509–6517.
- [137] Duraisamy R. The Manifold Structural Chemistry of Alkali Metal Enediamide Complexes. / R. Duraisamy, P. Liebing, F. T. Edelmann. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019, № 28. – P. 3343–3351.

- [138] Dias H. V. R. Synthesis and Characterization of Lithium, Zirconium, and Hafnium Derivatives of N-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponimate. // H. V. R. Dias, W. Jin, Z. Wang. // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, № 21. –P. 6074-6079.
- [139] Siwatch R. K. Bulky Aminotroponimate-Stabilized Germylene Monochloride and Its Alkyne Derivatives. / R. K. Siwatch, S. Kundu, Dinesh Kumar. // *Organometallics.* – 2011. V. 30, № 7. – P. 1998–2005.
- [140] Hanft A. Sodium Aminotroponimates: Ligand-Induced Disproportionation, Mixed-Metal Compounds, and Exceptional Activity in Polymerization Catalysis. / A. Hanft, M. Jürgensen, C. Lichtenberg. // *ChemCatChem.* – 2018. – V. 10, №18. – P. 4018–4027.
- [141] Hanft A. Alkali-Metal Aminotroponimates: Selectivities and Equilibria in Reversible Radical Coupling of Delocalized p-Electron Systems. / A. Hanft, I. Krummenacher, C. Lichtenberg. // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25, № 51. – P. 11883–11891.
- [142] Kaufmann S. Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes of Ferrocenyl-Functionalized Amidinates and Bis(amidinates): κ^2 N-Coordination Versus Ferrocenyl Ortho-Metalation. / S. Kaufmann, M. Radius, P. W. Roesky. // *Organometallics.* – 2019. – V.38, № 8. – P. 1721–1732.
- [143] Jin G. Synthesis and characterisation of bulky guanidines and phosphaguanidines: precursors for low oxidation state metallacycles. / G. Jin, C. Jones, A. Stasch. // *New J. Chem.* – 2009. V. 33, № 1. – P. 64–75.
- [144] Maity A. K. Synthesis of a “Super Bulky” Guanidinate Possessing an Expandable Coordination Pocket. / A. K. Maity, S. Fortier, A. J. Metta-Magañ. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, № 15. – P. 8155–8164.
- [145] Lee H. S. Inverse Aggregation Behavior of Alkali-Metal Triazenides. / H. S. Lee, M. Niemeyer. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45, № 16. – P. 6126–6128.
- [146] Lee H. S. Isostructural Potassium and Thallium Salts of Sterically Crowded Triazenes: A Structural and Computational Study. / H. S. Lee, S.-O. Hauber, M. Niemeyer. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, № 10. – P. 4401-4412.
- [147] McKay A. I. Structural diversity in a homologous series of donor free alkali metal complexes bearing a sterically demanding triazenide. / A. I. McKay, M. L. Cole. // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, № 9. – P. 2948–2952.
- [148] Wooles A. J. Group 1 Bis(iminophosphorano)methanides, Part 2: N-Aryl Derivatives of the Sterically Demanding Methanes $H_2C(PPh_2NR)_2$ (R = 2,4,6-trimethylphenyl or 2,6-diisopropylphenyl). / A. J. Wooles, M. Gregson, S. T. Liddle. // *Organometallics.* – 2011. – V. 30, № 20. – P. 5326–5337.
- [149] Moskalev M. V. Magnesium and Calcium Complexes of Ar^{BIG}-bian and Their Reactivity towards CO₂ (Ar^{BIG}-bian=1,2-bis[(2,6- dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene). / M. V. Moskalev,

- A. A. Skatova, A. A. Bazanov, I. L. Fedushkin. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021, № 19. – P. 1890–1896.
- [150] Gao J. Syntheses and Structures of Magnesium Complexes with Reduced α -Diimine Ligands. / J. Gao, Y. Liu, Y. Zhao. // *Organometallics*. – 2011. – V. 30, № 22. – P. 6071–6077.
- [151] Kruczynski T. From MgBr via single-electron transfer (SET) to a paramagnetic Mg (II) compound and back to Mg(I): $[\text{MgBr}(\text{L}^1)]_2$ and $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[\text{Mg}_2(\text{L}^1)_2]$, $\text{L}^1 = \text{RNQC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{QNR}$, $\text{R} = 2,6$ -diisopropylphenyl. / T. Kruczynski, P. Henke, T. Augenstein. // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50, № 99. – P. 15677–15680.
- [152] Gao B. Synthesis and structural characterization of magnesium complexes bearing phenanthrene imine derivative ligands. / B. Gao, L. Xin, W. Gao. // *Polyhedron*. – 2013. – V. 63, № 31. – P. 91–95.
- [153] Gao B. Magnesium Complexes Bearing N, N-Bidentate Phenanthrene Derivatives for the Stereoselective Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactides. / B. Gao, D. Zhao, X. Li. // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, № 1. – P. 440–447.
- [154] Jones C. Magnesium(I) reduction of benzophenone and anthracene: first structural characterisation of a magnesium ketyl. / C. Jones, L. McDyre, D. M. Murphy. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, № 9. – P. 1511–1513.
- [155] Jones C. Reductive coupling of CO with magnesium anthracene complexes: formation of magnesium enediolates. / K. Yuvaraj, C. Jones. // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57, № 73. – P. 9224–9227.
- [156] Pahl J. Cationic Magnesium π -Arene Complexes. / J. Pahl, A. Friedrich, S. Harder. // *Organometallics*. – 2018. – V. 37, № 17. – P. 2901–2909.
- [157] Garcia L. Coordination of arenes and phosphines by charge separated alkaline earth cations. / L. Garcia, M. D. Anker, M. S. Hill. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, № 36. – P. 12684–12693.
- [158] Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . / L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser. // *Dalton Trans.* – 2007. V. 2007, № 9. – P. 955–964.
- [159] Liu Y. Magnesium-Magnesium Bond Stabilized by a Doubly Reduced r -Diimine: Synthesis and Structure of $[\text{K}(\text{THF})_3]_2[\text{LMg}-\text{MgL}]$ ($\text{L} = [(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})]_2^{2-}$). / Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 12. – P. 4210–4211.
- [160] Ma M. Mg–Mg-bonded compounds with N,N'-dipp-substituted phenanthrene-diamido and o-phenylene-diamino ligands. / M. Ma, H. Wang, J. Wang. // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, № 7. – P. 2295–2299.
- [161] Green S. P. Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds. / S. P. Green, C. Jones, A. Stasch. // *Science*. – 2007. – V. 318, № 5857. – P. 1754–1757.

- [162] Bonyhady S. J. β -Diketiminato-Stabilized Magnesium (I) Dimers and Magnesium (II) Hydride Complexes: Synthesis, Characterization, Adduct Formation, and Reactivity Studies. / S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V 16, № 3. – P. 938–955.
- [163] Lalrempuia R. Activation of CO by Hydrogenated Magnesium (I) Dimers: Sterically Controlled Formation of Ethenediolate and Cyclopropanetriolate Complexes. / R. Lalrempuia, C. E. Kefalidis, C. Jones. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, № 28. – P. 8944–8947.
- [164] Li J. Unsymmetrical β -diketiminato magnesium (I) complexes: syntheses and application in catalytic hydroboration of alkyne, nitrile and carbonyl compounds. / J. Li, M. Luo, X. Sheng. // *Org. Chem. Front.* – 2018. – V. 5, № 24. – P. 3538–3547.
- [165] Panda T. K. Dianion and Monoanion Ligation of 1,4-Diaza-1,3-butadiene to Barium, Strontium, and Calcium. / T. K. Panda, H. Kaneko, O. Michel. // *Organometallics.* – 2012. – V. 31, № 8. – P. 3178–3184.
- [166] Obi A. D. N-Heterocyclic Carbene-Mediated Ring Opening of Reduced Diazamagnesacycles. / A. D. Obi, L. A. Freeman, D. A. Dickie. // *Organometallics.* – 2020. – V. 39, № 24. – P. 4575–4583.
- [167] Moskalev M. V. One-step synthesis of new aluminum hydrides bearing a highly sterically hindered acenaphthene-1,2-diimine ligand. / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Bazanov. // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30, № 1. – P. 94–96.
- [168] Myers T. W. Aluminum–Ligand Cooperative N–H Bond Activation and an Example of Dehydrogenative Coupling. / T. W. Myers, L. A. Berben. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, № 27. – P. 9988–9990.
- [169] Thompson E. J. Synthesis of Square-Planar Aluminum (III) Complexes. / E. J. Thompson, T. W. Myers, L. A. Berben. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, № 51. – P. 14132–14134.
- [170] Cole B. E. Synthesis and Characterization of Aluminum- α -diimine Complexes over Multiple Redox States. / B. E. Cole, J. P. Wolbach, W. G. Dougherty. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, № 7. – P. 3899–3906.
- [171] Zhao Y. Reactions of α -diimine-aluminum complexes with sodium alkynides: versatile structures of aluminum σ -alkynide complexes. / Y. Zhao, Y. Liu, B. Wu. // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, № 35. – P. 13671–13680.
- [172] Morozov A. G. Magnesium and calcium complexes bearing mono-oxidized or monoprotonated acenaphthylenebisamido ligand: Structure features and ROP activity. / A. G. Morozov, M. V. Moskalev, I. L. Fedushkin. // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2020. – V. 927. – P. 121535.
- [173] Vigan M. Easy Entry into Reduced Ar-BIANH₂ Compounds: A New Class of Quinone/Hydroquinone-Type Redox-Active Couples with an Easily Tunable Potential. / M. Vigan, F. Ferretti, A. Caselli. // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20, № 44. – P. 14451–14464.

- [174] Zhou W. Catalytic Hydrosilylation of Ketones Using a Co/Zr Heterobimetallic Complex: Evidence for an Unusual Mechanism Involving Ketyl Radicals. / W. Zhou, S. L. Marquard, M. W. Bezpalko. // *Organometallics*. – 2013. – V. 32, № 6. – P. 1766–1772.
- [175] Deacon G. B. Reactivity of Bulky Formamidinosamarium (II or III) Complexes with C=O and C–S Bonds. / G. B. Deacon, P. C. Junk, J. Wang. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, № 23. – P. 12553–12563.
- [176] Goodwin C. A. P. Physicochemical Properties of Near-Linear Lanthanide (II) Bis(silylamide) Complexes (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb). / C. A. P. Goodwin, N. F. Chilton, G. F. Vettese. // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, № 20. – P. 10057–10067.
- [177] Werner D. Bulky Ytterbium Formamidinates Stabilise Complexes with Radical Ligands, and Related Samarium “Tetracyclone” Chemistry. / D. Werner, X. Zhao, S. P. Best. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23, № 9. – P. 2084–2102.
- [178] Ortu F. Analysis of Lanthanide-Radical Magnetic Interactions in Ce (III) 2,2'-Bipyridyl Complexes. / F. Ortu, J. Liu, M. Burton. // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 5. – P. 2496–2505.
- [179] Structural and Spectroscopic Characterization of a Charge-Separated Uranium Benzophenone Ketyl Radical Complex. / O. P. Lam, C. Anthon, F. W. Heinemann. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 20. – P. 6567–6576.
- [180] Mullane K. C. Reduction of Carbonyl Groups by Uranium (III) and Formation of a Stable Amide Radical Anion. / K. C. Mullane, T. Cheisson, E. Nakamaru-Ogiso. // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, № 4. – P. 826–837.
- [181] Yang K.-C. Steric and Solvent Effects on the CO₂ Fixation of Magnesium Compounds. / K.-C. Yang, C.-C. Chang, C.-S. Yeh. // *Organometallics*. – 2001. – V. 20, № 1. – P. 126–137.
- [182] Dell'Amico D. B. Converting Carbon Dioxide into Carbamate Derivatives. / D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella. // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, № 10. – P. 3857–3897.
- [183] Moskalev M. V. Reactivity of aluminum hydrides supported with sterically hindered acenaphthene-1,2-diimines towards CO₂. / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, A. A. Bazanov. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2021. – V. 949. – P. 121972.
- [184] González-Gallardo S. Reactivity patterns for the activation of CO₂ and CS₂ with alumoxane and aluminum hydrides. / S. González-Gallardo, V. Jancik, D. G. Díaz-Gómez. // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, № 17. – P. 5595–5603.
- [185] Guzmán J. Rhodium-catalyzed formation of silylcarbamates from the reaction of secondary amines with CO₂ and hydrosilanes. / J. Guzmán, A. Torguet, P. García-Orduña. // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – V. 897. – P. 50–56.
- [186] Li Z. Recent advances in liquid hydrosilane-mediated catalytic N-formylation of amines with CO₂. / Z. Li, Z. Yu, X. Luo. // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10, № 56. – P. 33972–34005.

- [187] Lin S. A review on recent developments in N-methylation using CO₂. / S. Lin, J. Liu, L. Ma. // J. CO₂ Util. – 2021. – V. 54. – P. 101759.
- [188] Zhai G. Recyclable polymerized Lewis acid poly-BPh(C₆F₅)₂ catalyzed selective N-formylation and N-methylation of amines with carbon dioxide and phenylsilanes. / G. Zhai, Q. Liu, J. Ji. // J. CO₂ Util. – 2022. – V. 61. – P. 102052.
- [189] Moskalev M. V. Reactions of Carbon Dioxide Bound to Aluminum Diimine Hydride with Borane Dimethyl Sulfide and Ammonia. / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin. // Russ J. Coord. Chem. – 2024. – V. 50, № 2. – P. 151–162.
- [190] Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Copper (II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper (II) Perchlorate. / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1984. – V. 1984, № 7. – P. 1349–1356.
- [191] Jancik V. Preparation of Monomeric [LAl(NH₂)₂]⁺—A Main-Group Metal Diamide Containing Two Terminal NH₂ Groups. / V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43, № 16. – P. 2142–2145.
- [192] Roy M. D. Generation of a *p*-Bonded Isomer of [P₄]⁴⁺ by Aluminyl Reduction of White Phosphorus and its Ammonolysis to PH₃. / M. D. Roy, A. Heilmann, M. A. Ellwanger. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – V. 60, № 51. – P. 26550–26554.
- [193] Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories. / S. Alvarez. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 24. – P. 8617–8636.
- [194] Kuo P.-C. Hydroalumination of Carbon Dioxide, Carbon Disulfide, and Phenyl Isocyanate with an Aluminum Ketiminate Compound. / P.-C. Kuo, I.-C. Chen, Jr.-C. Chang. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – V. 2004, № 24. – P. 4898–4906.
- [195] Merschel A. Highly Soluble Cyclic Organoalanes Based on Anionic Dicarbenes. / A. Merschel, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann. // Chem. Eur. J. – 2023. – V. 29, № 46. – P. e202301037.
- [196] Yang Y. Hydrodeoxygenation of Isocyanates: Snapshots of a Magnesium-mediated C=O Bond Cleavage. / Y. Yang, M. D. Anker, J. Fang. // Chem. Sci. – 2017. – V. 8, № 5. – P. 3529–3537.
- [197] Sahoo R. K. Zinc Hydride Catalyzed Chemoselective Hydroboration of Isocyanates: Amide Bond Formation and C=O Bond Cleavage. / R. K. Sahoo, N. Sarkar, S. Nembenna. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – V. 60, № 21. – P. 11991–12000.
- [198] Sarkar N. Aluminium-Catalyzed Selective Reduction of Heteroallenes Through Hydroboration: Amide/Thioamide/Selenoamide Bond Construction and C=X (X=O, S, Se) Bond Activation. / N. Sarkar, R. K. Sahoo, S. Nembenna. // Eur. J. Org. Chem. – 2022. – V. 2022, № 39. – P. e20220094.
- [199] Shen Q. Organoaluminum Compounds as Catalysts for Monohydroboration of Carbodiimides. / Q. Shen, X. Ma, H. W. Roesky. // Chem. Eur. J. – 2019. V. 25, № 51. – P. 11918–11923.

- [200] Koptseva T. S. Diversity of transformation of heteroallenes on acenaphthene-1,2-diimine aluminum oxide. / T. S. Koptseva, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin. // Dalton Trans. – 2024. V. 53. – P. 4643–4651.
- [201] Копцева Т. С. Восстановление боранами диоксида углерода, связанного дииминовыми гидридами алюминия. / Т. С. Копцева, А. А. Скатова, А. А. Базанов. // Изв. АН. Сер. хим. – 2022. – № 8. – С. 1626–1633.
- [202] Chia C.-C. Aluminum-Hydride-Catalyzed Hydroboration of Carbon Dioxide. / C.-C. Chia, Y.-C. Teo, N. Cham. // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60, № 7. – P. 4569–4577.
- [203] Caise A. On the Viability of Catalytic Turnover via Al–O/B–H Metathesis: The Reactivity of β -Diketiminato Aluminium Hydrides towards CO₂ and Boranes. / A. Caise, D. Jones, E. L. Kolychev. // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24, № 51 – P. 13624–13635.
- [204] Leong B.-X. A Versatile NHC-Parent Silyliumylidene Cation for Catalytic Chemo- and Regioselective Hydroboration. / B.-X. Leong, J. Lee, Y. Li. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141, № 44. – P. 17629–17636.
- [205] Ruiz J. C. G. Coordination Compounds of Alkali Metal Tetrahydroborates with Ethers and Amines. / H. Nöth, M. Warchhold. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 2008, № 2. – P. 251–266.
- [206] Yang Z. Synthesis of an Aluminum Spirocyclic Hybrid with an Inorganic B₂O₃ and an Organic C₃N₂ Core. / Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 38. – P. 12406–12407.
- [207] Ma X. Synthesis of Boroxine-Linked Aluminum Complexes. / X. Ma, Z. Yang, H. W. Roesky. // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50, № 5. – P. 2010–2014.
- [208] Yang Z. Synthesis of an eight-membered Al₂B₂O₄ - Ring with two aluminum atoms each in a spiro center. / Z. Yang, P. Hao, Z. Liu. // J. Organomet. Chem. – 2014. – V. 751, №1. – P. 788–791.
- [209] Stoll S. A. Schweiger. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll // J. Magn. Reson. – 2006. – V. 178, № 1. – P. 42–55.
- [210] Bruker. SMART, APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. – 2012.
- [211] Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. Sec. A. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
- [212] Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. Sec. C. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
- [213] Krause L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // J. Appl. Cryst. – 2015. – V. 48. – P. 3–10.
- [214] Sheldrick G. M. SADABS v.2016/2, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison / G. M. Sheldrick // Wisconsin, USA. – 2016.

- [215] Spek A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. / A. L. Spek // Acta Cryst. – 2015 – V. C71. – P. 9–18.
- [216] Frisch M. J. Gaussian 03 (Revision A.1). / M. J. Frisch, G. W Trucks, H. B Schlegel // Gaussian, Inc. – Pittsburgh, PA. – 2003.
- [217] Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5653.
- [218] Rassolov V. A. 6-31G* basis set for third-row atoms / V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople // J. Comp. Chem. – 2001. – V. 22. – P. 976–984.

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Параметр	1 · 3 C ₄ H ₈ O	2 · C ₄ H ₈ O	3 · C ₄ H ₈ O	4
Брутто формула	C ₈₂ H ₆₈ N ₂ OLi	C ₈₂ H ₆₈ N ₂ ONa	C ₈₂ H ₆₈ N ₂ OK	C ₉₈ H ₁₀₀ Li ₂ N ₂ O ₅
Молекулярная масса	1320.63	1192.47	1208.58	1399.67
Температура/К	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1
<i>a</i> /Å	12.2003(3)	12.4621(3)	12.4893(3)	12.5580(5)
<i>b</i> /Å	22.8962(8)	23.0631(5)	23.1908(5)	16.1734(6)
<i>c</i> /Å	26.2614(10)	22.5880(5)	22.5613(5)	20.3885(8)
<i>α</i> /град	90	90	90	87.0370(10)
<i>β</i> /град	94.480(3)	92.518(2)	93.026(2)	87.4710(10)
<i>γ</i> /град	90	90	90	71.3480(10)
<i>V</i> /Å ³	7313.5(4)	6485.9(3)	6525.5(3)	3916.6(3)
<i>Z</i>	4	4	4	2
<i>d</i> /г см ⁻³	1.199	1.221	1.230	1.187
<i>μ</i> /мм ⁻¹	0.551	0.609	1.112	0.071
<i>F</i> (000)	2820.0	2532.0	2564.0	1496
Размер кристалла/мм	0.320 × 0.260 × 0.042	0.350 × 0.294 × 0.176	0.276 × 0.182 × 0.144	0.300 × 0.200 × 0.150
Область измерений, θ/град	5.128–131.994	5.48–147.438	5.468–147.31	2.111–27.195
Индексы областей	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число наблюдаемых отражений	29374	25364	26893	55450
Число независимых отражений	12738	12763	12857	17388
<i>R</i> _{int}	0.0590	0.0344	0.0468	0.0289
Добротность (<i>F</i> ²)	1.032	1.029	1.024	1.025
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0803 / 0.2085	0.0544 / 0.1404	0.0627 / 0.1640	0.0540 / 0.1273
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.1226 / 0.2354	0.0847 / 0.0847	0.1010 / 0.1966	0.0733 / 0.1388
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ _{max} /ρ _{min}	0.45 / -0.51	0.56 / -0.33	0.51 / -0.61	0.705 / -0.675

Параметр	5	6 · C ₄ H ₁₀ O ₂	7 · 2 C ₄ H ₈ O	8 · C ₆ H ₅ CH ₃
Брутто формула	C ₉₄ H ₁₀₀ K ₂ N ₂ O ₈	C ₁₀₀ H ₁₁₀ N ₂ Na ₂ O ₁₁	C ₉₄ H ₉₂ MgN ₂ O ₄	C ₈₉ H ₇₆ MgN ₂ O
Молекулярная масса	1463.95	1561.87	1338.00	1213.82
Температура/К	100(2)	100(2)	150.0(1)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
a/Å	13.8955(5)	12.9528(5)	12.4714(6)	11.9344(4)
b/Å	27.5393(9)	15.6371(6)	23.1841(11)	12.5597(4)
c/Å	20.8744(7)	41.5741(15)	25.5019(13)	22.5090(7)
α/град	90	90	90	88.5130(10)
β/град	99.5947(12)	90	90	76.2800(10)
γ/град	90	90	90	89.1480(10)
V/Å ³	7876.3(5)	8420.6(5)	7373.6(6)	3276.42(18)
Z	4	4	4	2
d/г см ⁻³	1.235	1.232	1.205	1.230
μ/мм ⁻¹	0.180	0.088	0.634	0.080
F(000)	3120	3336	2856	1288
Размер кристалла/мм	0.570 x 0.370 x 0.300	0.240 x 0.160 x 0.120	0.242 x 0.172 x 0.112	0.250 x 0.200 x 0.180
Область измерений, θ/град	2.097–29.130	1.964–30.095	5.152–132.996	2.175–28.777
Индексы областей	-19 ≤ h ≤ 19 -37 ≤ k ≤ 37 -28 ≤ l ≤ 28	-18 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 21 -58 ≤ l ≤ 58	-14 ≤ h ≤ 14 -27 ≤ k ≤ 27 -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 16 -30 ≤ l ≤ 30
Число наблюдаемых отражений	129346	158523	29478	68788
Число независимых отражений	21195	24737	12907	16987
R _{int}	0.0537	0.0372	0.0660	0.0270
Добротность (F ₂)	1.020	1.036	0.983	1.023
R1/wR2 (I>2σ(I))	0.0483 / 0.1042	0.0414 / 0.0983	0.0648/ 0.1619	0.0565 / 0.1453
R1/wR2 (по всем параметрам)	0.0776 / 0.1162	0.0479 / 0.1014	0.0918/ 0.1843	0.0721 / 0.1558
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ _{max} /ρ _{min}	0.453 / -0.416	0.368 / -0.228	0.33/ -0.22	1.195 / -0.647

Параметр	9 · 3 C₄H₈O	10 · 3 C₆H₅CH₃	11 · 5 C₄H₈O	12 · 2 C₄H₈O
Брутто формула	C ₉₄ H ₉₂ IMgN ₂ O ₄	C ₁₉₈ H ₁₆₈ I ₂ K ₂ Mg ₂ N ₄	C ₁₁₄ H ₁₃₄ AlLiN ₂ O ₉	C ₉₀ H ₈₅ AlN ₂ O ₃
Молекулярная масса	1464.90	2983.97	1710.14	1269.57
Температура/К	100(2)	100(2)	100(2)	150(1)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	Cc	C2/c
<i>a</i> /Å	12.3668(15)	15.0386(10)	26.5917(7)	16.2502(10)
<i>b</i> /Å	12.9122(16)	15.5675(8)	44.9008(12)	17.6946(12)
<i>c</i> /Å	24.515(3)	17.6385(9)	16.7904(4)	48.256(4)
α /град	96.480(5)	104.189(5)	90	90
β /град	93.134(5)	95.904(5)	111.353(1)	92.562(6)
γ /град	108.092(5)	106.053(5)	90	90
<i>V</i> /Å ³	3680.6(8)	3782.3(4)	18671.4(8)	13861.7(17)
<i>Z</i>	2	1	8	8
<i>d</i> /г см ⁻³	1.322	1.310	1.217	1.217
μ /мм ⁻¹	0.500	0.538	0.084	0.671
<i>F</i> (000)	1534	1552	7360	5408
Размер кристалла/мм	0.430 x 0.390 x 0.140	0.545 x 0.219 x 0.141	0.475 × 0.322 × 0.312	0.208 × 0.156 × 0.084
Область измерений, θ /град	2.003–28.000	2.842–27.062	2.24–28.00	3.67–73.73
Индексы областей	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35 -59 ≤ <i>k</i> ≤ 59 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -60 ≤ <i>l</i> ≤ 47
Число наблюдаемых отражений	39428	25631	105455	27266
Число независимых отражений	17647	25631	43909	13524
<i>R</i> _{int}	0.0697	–	0.0370	0.0863
Добротность (<i>F</i> ²)	1.056	1.058	1.035	1.043
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0853 / 0.1713	0.0545 / 0.1196	0.0476 / 0.1192	0.0916 / 0.1933
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.1241 / 0.1838	0.0893 / 0.1250	0.0625 / 0.1255	0.1724 / 0.2352
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ_{\max}/ρ_{\min}	2.343 / -1.982	1.730 / -0.674	0.515 / -0.273	0.348 / -0.300

Параметр	13 · 2 C₄H₈O	14 · 3 C₄H₈O	15 · 2 C₄H₈O	17 · 2 C₄H₈O
Брутто формула	C ₉₀ H ₈₄ AlClN ₂ O ₃	C ₉₄ H ₉₄ N ₂ O ₄	C ₁₉₀ H ₁₅₆ Mg ₂ N ₄ O ₄	C ₈₈ H ₇₈ AlLiN ₂ O ₆
Молекулярная масса	1304.02	1315.71	2607.80	1293.44
Температура/К	150.0(1)	150.0(1)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P2 ₁ /c	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	16.2156(9)	12.1789(5)	16.5548(6)	12.7847(5)
<i>b</i> /Å	17.7825(8)	22.8510(9)	20.4939(8)	13.0745(5)
<i>c</i> /Å	48.951(3)	26.3859(13)	28.1666(11)	21.6607(9)
α /град	90	90	105.6270(10)	77.471(1)
β /град	96.036(5)	94.150(5)	105.5510(10)	86.966(1)
γ /град	90	90	99.6350(10)	76.824(1)
<i>V</i> /Å ³	14037.1(13)	7323.9(6)	8565.3(6)	3441.4
<i>Z</i>	8	4	2	2
<i>d</i> /г см ⁻³	1.234	1.193	1.011	1.248
μ /мм ⁻¹	1.018	0.550	0.066	0.089
<i>F</i> (000)	5536.0	2816	2760	1368
Размер кристалла/мм	0.610×0.670×0.380	0.210 × 0.152 × 0.102	0.310 x 0.260 x 0.150	0.270×0.120×0.080
Область измерений, θ /град	7.264–147.962	5.122–131.996	2.190–5.126	2.066–27.999
Индексы областей	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -60 ≤ <i>l</i> ≤ 51	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Число наблюдаемых отражений	26746	28146	111017	49288
Число независимых отражений	13680	12768	30368	16569
<i>R</i> _{int}	0.0464	0.0702	0.0526	0.0391
Добротность (<i>F</i> ²)	1.027	0.949	1.043	1.054
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0654 / 0.1691	0.0665 / 0.1667	0.0578 / 0.1225	0.0524 / 0.1178
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0970 / 0.1955	0.1287 / 0.1973	0.0925 / 0.1351	0.0844 / 0.1276
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ_{\max}/ρ_{\min}	0.30 / -0.54	0.65 / -0.31	0.439 / -0.291	0.337 / -0.402

Параметр	18 · 2 C₄H₈O	19 · (C₆H₆)₅	20 · 1.80 C₄H₁₀O · 0.17 C₄H₈O	21 · 1.62 C₄H₈O · 0.168 C₆ H₁₄
Брутто формула	C ₉₆ H ₉₇ AlLiN ₃ O ₈	C ₁₀₈ H ₉₉ AlClN ₅	C _{107.92} H _{119.45} AlLiN ₄ O _{5.98}	C _{111.49} H _{111.31} AlLiN ₄ O _{6.62}
Молекулярная масса	1454.68	1529.35	1602.16	1647.07
Температура/К	100(2)	150.0(1)	99.9(6)	100(2)
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> /Å	21.8482(7)	16.1176(10)	13.9641(2)	16.4914(9)
<i>b</i> /Å	26.3438(9)	29.5622(15)	14.0315(2)	27.7537(15)
<i>c</i> /Å	28.0759(9)	18.0680(8)	24.5763(3)	20.9013(12)
α /град	90	90	105.110(1)	90
β /град	90	94.024(4)	90.141(1)	109.644(2)
γ /град	90	90	105.065(1)	90
<i>V</i> /Å ³	16159.5(9)	8587.7(8)	4476.40(11)	9009.7(9)
<i>Z</i>	8	4	2	4
<i>d</i> /г см ⁻³	1.196	1.183	1.189	1.214
μ /мм ⁻¹	0.085	0.890	0.081	0.083
<i>F</i> (000)	6192	3248.0	1718	3509
Размер кристалла/мм	0.420×0.130×0.070	0.460 x 0.510 x 0.200	0.816 x 0.481 x 0.348	0.550 x 0.514 x 0.458
Область измерений, θ /град	1.71–26.02	5.496–145.646	1.721–29.131	1.924–28.371
Индексы областей	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число наблюдаемых отражений	32138	35038	79722	232278
Число независимых отражений	8076	16683	24066	22476
<i>R</i> _{int}	0.0590	0.1228	0.0546	0.0555
Добротность (<i>F</i> ²)	1.048	0.970	1.049	1.034
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0806 / 0.2099	0.0739 / 0.1323	0.0656 / 0.1747	0.0564 / 0.1476
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.1229 / 0.2371	0.1810 / 0.1839	0.0974 / 0.1987	0.0811 / 0.1706
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ_{\max}/ρ_{\min}	0.453 / -0.518	0.33 / -0.39	0.639 / -0.437	0.471 / -0.418

Параметр	22	23 · 4 C ₆ H ₆	24 · 4 C ₆ H ₅ CH ₃	25 · 2 C ₆ H ₅ CH ₃
Брутто формула	C ₁₀₃ H ₁₁₄ AlLiN ₄ O ₆	C ₁₁₇ H ₁₁₅ AlBLiN ₂ O ₆	C ₁₉₆ H ₁₇₈ Al ₂ B ₂ Li ₂ N ₄ O ₁₀	C ₁₉₀ H ₁₈₈ Al ₂ B ₆ Li ₄ N ₄ O ₁₄
Молекулярная масса	1537.90	1689.83	2838.87	2898.01
Температура/К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	I2	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a/Å	23.7309(6)	17.2763(8)	15.3731(8)	14.8500(6)
b/Å	13.7521(3)	23.5051(11)	15.6121(8)	20.6609(9)
c/Å	27.9981(8)	23.7496(11)	18.1505(9)	27.0145(11)
α/град	90	92.669(2)	65.077(2)	90
β/град	107.579(3)	102.844(2)	82.665(2)	104.5012(13)
γ/град	90	91.733(2)	75.969(2)	90
V/Å ³	8710.5(4)	9384.6(8)	3831.1(3)	8024.4(6)
Z	4	4	1	2
d/г см ⁻³	1.173	1.196	1.230	1.199
μ/мм ⁻¹	0.081	0.081	0.085	0.083
F(000)	3296	3600	1504	3072
Размер кристалла/мм	0.714 x 0.553 x 0.379	0.664×0.487×0.334	0.270×0.170×0.090	0.320×0.190×0.160
Область измерений, θ/град	2.192 - 30.999	2.07–28.00	2.21–27.21	2.03–26.02
Индексы областей	-34 ≤ h ≤ 34 -19 ≤ k ≤ 19 -40 ≤ l ≤ 40	-22 ≤ h ≤ 22 -31 ≤ k ≤ 31 -31 ≤ l ≤ 31	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 23	-18 ≤ h ≤ 18 -25 ≤ k ≤ 25 -33 ≤ l ≤ 33
Число наблюдаемых отражений	90022	131645	166326	101571
Число независимых отражений	27735	45070	16758	15809
R _{int}	0.0460	0.0441	0.0628	0.0565
Добротность (F ²)	1.040	1.060	1.062	1.075
R ₁ /wR ₂ (I>2σ(I))	0.0585 / 0.1374	0.0678 / 0.1718	0.0656 / 0.1342	0.0993 / 0.2214
R ₁ /wR ₂ (по всем параметрам)	0.0806 / 0.1493	0.1120 / 0.1891	0.0926 / 0.1464	0.1198 / 0.2316
Остаточная электронная плотность/е Å ⁻³ , ρ _{max} /ρ _{min}	0.404 / -0.270	0.548 / -0.489	0.603 / -0.469	0.626 / -1.088