

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

КАЗАРИНА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

**1,3,2-ДИАЗАГАЛЛОЛЫ И -БОРОЛЫ НА ОСНОВЕ
1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН И.Л. Федюшкин

Нижний Новгород – 2015

Содержание

Введение.....	4
Глава I. Литературный обзор.....	9
1.1. 1,3,2-Диазагаллолы.....	9
1.1.1. Зарождение химии и основные стратегии синтеза.....	9
1.1.2. Соединения 1,3,2-диазагаллолов, содержащие связь галлий–металл.....	12
1.1.3. Соединения 1,3,2-диазагаллолов, содержащие связь галлий–неметалл.....	21
1.2. 1,3,2-Диазаборолы.....	27
1.2.1. Зарождение химии 1,3,2-дизаборолов.....	27
1.2.2. 2-Галогено-1,3,2-дизаборолы.....	29
1.2.3. Комплексы бора с лигандом dpp-bian.....	39
1.3. Реакции гидроаминирования.....	40
1.3.1. Каталитическое гидроаминирование на комплексах непереходных металлов.....	41
1.3.2. Каталитическое гидроаминирование на комплексах переходных и редкоземельных металлов.....	46
1.3.3. «Безметалльный» катализ: катализ на разобщенных Льюисовских парах (Frustrated Lewis pair catalysis, FLP).....	50
1.3.4. Гуанидины. Неклассический способ получения гуанидинов – каталитическое гидроаминирование карбодиимидов.....	52
Глава II. Результаты и их обсуждение.....	57
2.1. Моноядерные 1,3,2-диазагаллолы на основе dpp-bian.....	57
2.1.1. Получение комплексов (dpp-bian)GaC ₅ H ₄ (CH ₂ CH ₂ NMe ₂) (2) и (dpp-bian)Ga(OCH ₂ CH ₂ NMe ₂) (3).....	57
2.2. Реакции моноядерных 1,3,2-диазагаллолов на основе dpp-bian с неопределёнными соединениями.....	62
2.2.1. Реакция (dpp-bian)GaC ₅ H ₄ (CH ₂ CH ₂ NMe ₂) (2) с фенилацетиленом: образование комплекса (dpp-bian)Ga(C≡CPh) ₂ (5).....	62
2.2.2. Реакция (dpp-bian)Ga(OCH ₂ CH ₂ NMe ₂) (3) с фенилацетиленом.....	65
2.2.3. Присоединение фенилацетилена к (dpp-bian)Ga(S ₂ CNMe ₂) (4):	

синтез соединения $[\text{dpp-bian}(\text{PhC}=\text{CH})]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (6).....	65
2.2.4. Реакции $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (4) с алкинами.....	67
2.2.5. Присоединение метилвинилкетона к $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (4): образование $[\text{dpp-bian}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{O})]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (9).....	73
2.3. Новые 1,3,2-диазаборолы на основе dpp-bian.....	79
2.3.1. Радикальное производное $(\text{dpp-bian})\text{BCl}_2$ (10) и 2-галогено-1,3,2- диазаборолы $(\text{dpp-bian})\text{BCl}$ (11) и $(\text{dpp-bian})\text{BBr}$ (12).....	79
2.3.2. Восстановление 2-галогено-1,3,2-диазаборолов 11 и 12.....	83
2.3.3. Обменные реакции 1,3,2-диазаборолов 11 и 12.....	86
2.3.4. Молекулярные структуры и квантово-химические расчёты 1,3,2- диазаборолов на основе dpp-bian.....	90
2.4. Каталитическая активность 1,3,2-диазагаллолов и -боролов на основе dpp-bian.....	96
2.4.1. Реакции гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена, катализируемые 1,3,2-диазагаллолом 4	96
2.4.2. Реакции образования гуанидинов, катализируемые 1,3,2-диазаборлами и – галлолами на основе лиганда dpp-bian.....	100
Заключение.....	109
Глава III. Экспериментальная часть.....	110
3.1. Основная часть.....	110
3.2. Синтез комплексов.....	110
3.3. Каталитические реакции на комплексах бора и галлия.....	119
3.4. Рентгеноструктурное исследование соединений.....	121
3.5. Приложение.....	122
Выводы.....	124
Список литературы.....	125
Благодарности.....	145

Введение

Актуальность проблемы. Бурное развитие металлоорганической и координационной химии в настоящее время происходит благодаря стремлению учёных проникнуть в суть явлений природы, механизмов образования, существования и взаимопревращения веществ. Наряду с фундаментальными проблемами металлокомплексная химия помогает решать и прикладные задачи. Современная химическая промышленность постоянно нуждается в новых катализаторах: эффективных, безопасных, экологических, недорогих. Сегодня эти потребности удовлетворены преимущественно каталитическими системами, имеющими в своём составе переходные металлы. Такие соединения способны катализировать химические процессы из-за специфического связывания органических субстратов, которое становится возможным благодаря электронному строению атомов переходных элементов. Однако ввиду высокой стоимости наиболее часто используемых для этих целей переходных металлов, в том числе металлов платиновой группы, остро встаёт вопрос о способах регенерации катализатора и возможности его многократного использования. Кроме того, многие переходные металлы, входящие в состав современных катализаторов, например, палладий являются токсичными.

Таким образом, актуальной является проблема замены дорогостоящих и небезвредных каталитических систем на основе переходных металлов, на доступные, относительно недорогие и малотоксичные катализаторы на основе непереходных металлов или вовсе не содержащих металлов органических веществ (органический катализ). Как правило, непереходные металлы имеют одну степень окисления и не могут образовывать соединений в различных состояниях окисления, что, часто, является необходимым условием для реализации каталитических процессов с участием металлокомплексов. Необычные свойства у соединений непереходных элементов могут появиться благодаря лигандному окружению центрального атома металла. Комбинируя непереходный элемент и лиганда, можно получить систему, способную активировать органические субстраты через их координацию, что является неотъемлемой стадией большинства каталитических циклов с участием переходных металлов. Такой подход открывает перспективы применения соединений непереходных элементов в качестве каталитических систем для различных реакций и процессов.

В последнее десятилетие в литературе прослеживается тенденция возрастания интереса исследователей к комплексам с азотсодержащими лигандами: амидинатными, гуанидинатными, бис-аминопирпидинатными, дииминовыми и другими. Одними из представителей класса дииминов являются бис(арилимино)аценафтен, называемые также аценафтен-1,2-диимины. Данные лиганды интересны тем, что благодаря π -системе способны, находясь в комплексах металлов, принимать или отдавать электроны при атаке различных субстратов. При этом дииминовые лиганды остаются связанными с металлоцентром. Аценафтен-1,2-дииминовые комплексы переходных металлов являются эффективными катализаторами полимеризации α -олефинов, реакций функционализации и гидрирования алкинов, гидросилилирования и других. Коллективом нашей лаборатории была продемонстрирована способность аценафтен-1,2-дииминового комплекса галлия (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**1**) (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) обратимо присоединять алкины и катализировать гидроаминирование алкинов ароматическими аминами. Однако до настоящей работы не проводилось исследований, в рамках которых изучалась способность мооядерных 1,3,2-диазагаллолов и 1,3,2-диазаборолов обратимо связывать непредельные соединения и катализировать химические превращения.

Цель диссертационной работы состоит в получении 1,3,2-диазагаллолов и 1,3,2-диазаборолов на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена – потенциальных катализаторов реакций функционализации непредельных соединений.

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

- разработка методов синтеза 1,3,2-диазагаллолов и 1,3,2-диазаборолов на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена;
- установление строения полученных соединений в кристаллическом состоянии и в растворе современными физико-химическими методами (ЯМР, ЭПР, ИК, РСА);
- установление характера взаимодействия непредельных соединений, содержащих кратные связи углерод–углерод и углерод–кислород, с полученными, а также ранее известными 1,3,2-диазагаллолами и 1,3,2-диазаборололами на основе dpp-bian;
- реализация каталитических реакций с участием непредельных соединений на аценафтен-1,2-дииминовых производных галлия и бора.

Объекты и предмет исследования: (1) моно- и биядерные 1,3,2-диазагаллолы и 1,3,2-диазаборолы на основе аценафтен-1,2-диимина dpp-bian, имеющие различные анионные лиганды при атомах галлия и бора; (2) продукты взаимодействия ацетиленов и сопряженных кетонов с мономерными 1,3,2-диазагаллолами; (3) продукты

взаимодействия ацетиленов и карбодиимидов с аминами в присутствии 1,3,2-диазагаллолов в качестве катализаторов; (4) молекулярное строение и реакционная способность аценафтен-1,2-дииминовых производных галлия и бора.

Научная новизна и практическая ценность работы состоят в следующем:

- синтезированы и структурно-охарактеризованы новые 1,3,2-диазагаллолы – цикlopentadiенильное производное $(\text{dpp-bian})\text{GaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (2) и алкоксид $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (3); показано, что новые, а также известные 1,3,2-диазагаллолы обладают высокой реакционной способностью по отношению к алкинам и сопряженным енонам; в реакциях алкинов и 1,3,2-диазагаллолов, в зависимости от природы реагентов может образовываться либо продукт окисления дианиона dpp-bian до анион-радикала, либо продукт диполярного [2+3] циклоприсоединения; показано, что продукты циклоприсоединения устойчивы при комнатной температуре, но распадаются на исходные реагенты при нагревании; на дитиокарбаматном производном $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (4) впервые реализовано [3+4] циклоприсоединение субстрата, а именно метилвиникетона.
- каталитическая активность комплекса 4 в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена ниже, чем у дигаллана $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$, что объясняется насыщенностью координационной сферы атома металла в комплексе 4.
- синтезирована серия новых 1,3,2-дизаборолов; строение всех синтезированных соединений установлено методом РСА; показано, что 1,3,2-дизаборолы инертны по отношению к непредельным соединениям и не катализируют реакции алкинов с анилином.
- впервые показано, что соединения галлия и бора способны катализировать гуанилирование и гидрогидразинирование карбодиимидов.

На защиту выносятся:

- методы получения новых 1,3,2-дизагаллолов и 1,3,2-дизаборолов на основе dpp-bian и экспериментальные данные о их строении в кристаллическом состоянии и поведении в растворе.
- экспериментальные данные о реакциях между 1,3,2-дизагаллолами и непредельными соединениями, строении и свойствах продуктов реакций.
- результаты исследования физико-химическими методами процесса элиминирования непредельных соединений из галлиевых циклоаддуктов.
- экспериментальные данные о каталитической активности дитиокарбаматного производного $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (4) и их сравнение с данными о каталитической

активности дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилна.

- экспериментальные данные о реакциях карбодиимидов с различными аминосоединениями, катализируемые 1,3,2-диазагаллолами и 1,3,2-диазаборолами.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Эксперименты, связанные с электронной спектроскопией поглощения, выполнены лично автором или совместно с к.х.н. Лопатыным М.А. (ИМХ РАН), спектры ЯМР зарегистрированы к.х.н. Лукояновым А.Н. и Москалевым М.В. (ИМХ РАН), спектры ЭПР получены д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), РСИ проведены в группе д.х.н. Фукина Г.К. (ИМХ РАН), квантово-химические расчёты произведены д.х.н. Кетковым С.Ю. (ИМХ РАН). Отнесение полос поглощения и сигналов в спектрах поглощения, ИК и ЯМР спектрах выполнено автором лично. Спектры ЭПР расшифрованы к.х.н. Лукояновым и д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на XVII и XVIII Нижегородских сессиях молодых ученых (2010, 2011), Международной конференции «Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects & International youth school-conference on organometallic and coordination chemistry» (Nizhny Novgorod, Russia, 2013), а также на XXV и XXVI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Суздаль, 2011; Казань 2014).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 5 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, заключения, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (226 наименований) и приложения. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц (2 из которых находятся в приложении), 67 схем и 41 рисунок.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют 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»» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и решает одну из основных задач химии элементоорганических соединений – изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-01016-а, № 11-03-01184-а, № 12-03-33080, № 14-03-31055-мол-а) и Российского научного фонда (грант № 14-13-01063).

Глава I. Литературный обзор.

1.1. 1,3,2-Диазагаллолы.

1.1.1. Зарождение химии и основные стратегии синтеза.

Химия галлиевых комплексов, содержащих пятичленный 6-электронный цикл из двух атомов углерода, двух атомов азота и одного атома галлия, началась в последнее десятилетие двадцатого века. Первое упоминание в литературе относится к 1995 году [1]. 1,3,2-Диазагаллолы были получены взаимодействием соединений двух- и трёхвалентного галлия с дилитиевым производным диазабутадиена (Схема 1). Прямое взаимодействие между дилитиевым производным и хлоридом галлия приводит к образованию amino-иминового производного. Реакции с монозамещёнными хлоридами галлия приводили к образованию продуктов с плоской структурой гетероатомного кольца, причём одна из аминогрупп была координирована на находящийся в кольце атом металла, то есть наблюдалась интрамолекулярная стабилизация комплекса. Чтобы получить комплекс без координации аминогруппы, дилитиевое производное диазабутадиена обрабатывали комплексом хлорида галлия с диоксаном, сопутствующим продуктом в этой реакции является бис-лигандное мооядерное соединение [1].

Если реакцию между дилитиевым производным диазабутадиена и хлоридом галлия проводить при низких температурах ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется димерное соединение, в котором один из атомов азота каждого кольца координирован на атом галлия другого кольца, образуя, таким образом, ромбический планарный фрагмент Ga_2N_2 . Такой комплекс оказался более устойчивым, чем его аналог, содержащий в циклах атомы углерода вместо атомов азота: в растворе соединение сохраняет димерную структуру, что подтверждается данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии [2]. При восстановлении комплекса металлическим калием в гексане образуется уже известное димерное соединение, имеющее прямую связь галлий–галлий (Схема 2) [3].

Дилитиевая соль диазабутадиена является традиционным реагентом [1–4] в синтезе соединений с диазагаллольной структурой. Кроме лития, в качестве восстановителя могут быть использованы другие щелочные металлы. Однако встречаются и другие способы, где диазабутадиен взаимодействует с галлиевыми комплексами [5] (Схема 3).

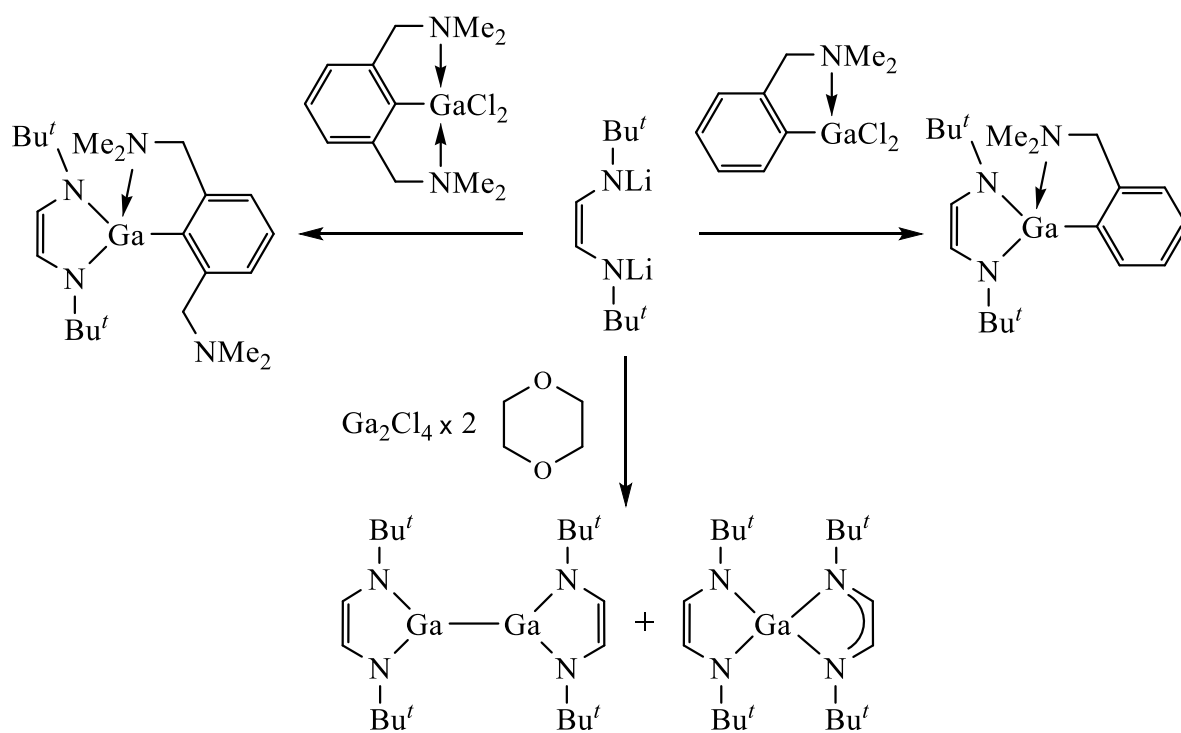


Схема 1

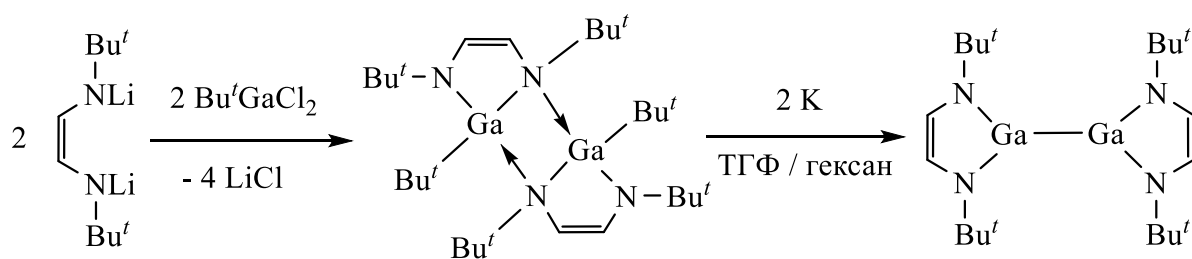


Схема 2

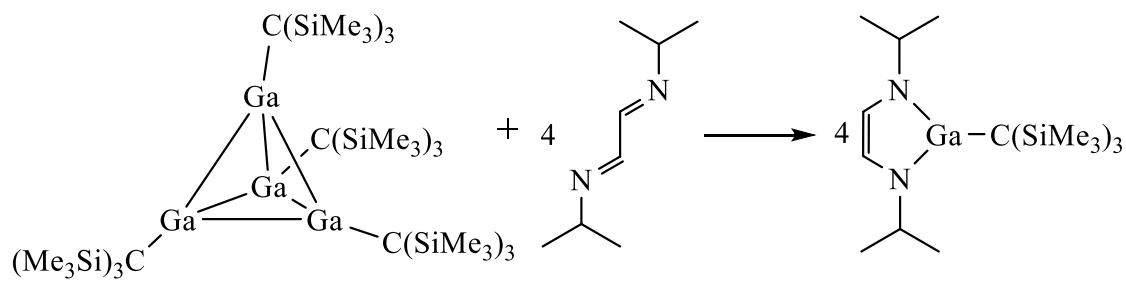


Схема 3

Уникальный способ синтеза диазагаллолов был разработан в ИМХ РАН в 2007 году. Он состоит в прямом взаимодействии металлического галлия и дииминового лиганда, в результате чего количественно получается бис-лигандное биядерное соединения галлия (дигаллан) (Схема 4) [6, 7].

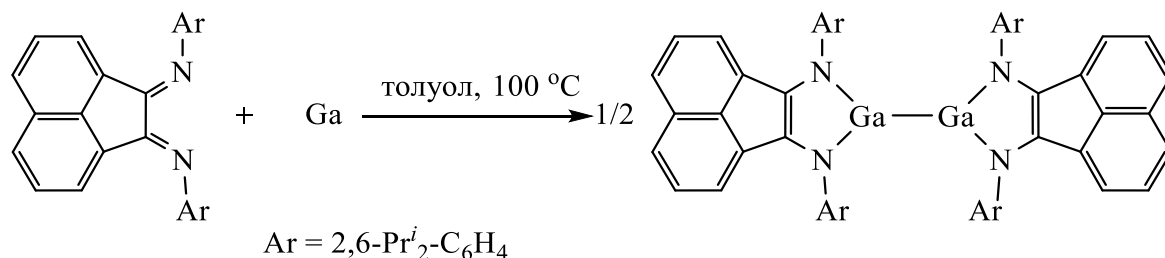


Схема 4

Следует отметить, что достаточно редкими являются примеры моноядерных комплексов, в которых сохраняется 6-электронная система кольца (дианионная форма лиганда). Примеров комплексов, в которых галлий напрямую связан с неметаллом значительно меньше, чем гетерометаллических, имеющих связь галлий–металл; соединения с галогенами не встречаются вовсе. Моноядерные производные со связью галлий–галоген содержат во всех случаях анион-радикал диимина [8]. Таким образом, наиболее распространены галлиевые комплексы различных металлов (галлий в них трёхкоординационный), реже – производные элементов 14, 15 и 16 групп (в этом случае наблюдается увеличение координационного числа галлия до 4). В некоторых случаях азот-галлиевый металлоцикл может рассматриваться как аналог N-гетероциклических карбенов (Рисунок 1). Известные типы галлиевых N-гетероциклических карбеноидов представлены в Таблице 1. Применимость этих гетероциклов в качестве лигандов наглядно продемонстрирована получением их комплексов с более чем 45 элементами периодической системы. Далее будут кратко рассмотрены группы таких комплексов.

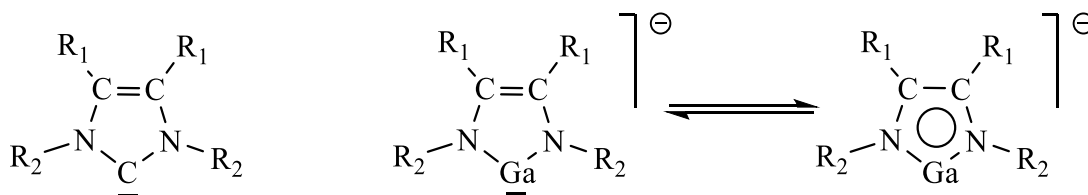
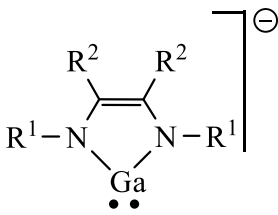
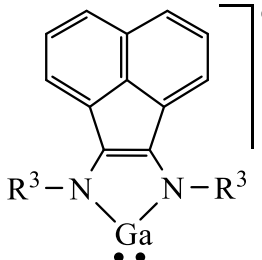


Рисунок 1

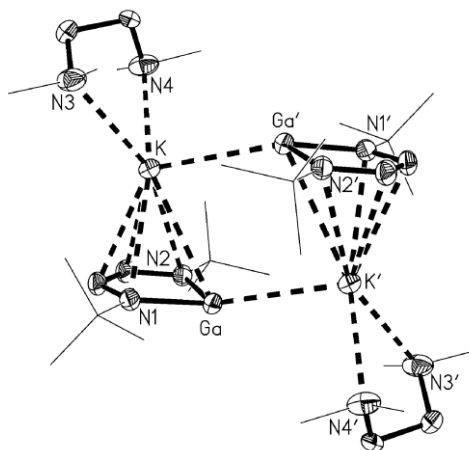
Таблица 1. Известные типы Ga–N-гетероциклических карбеноидов.

	Условное обозначение		Условное обозначение
$R^1 = Bu^t, R^2 = H$	A	$R^3 = 2,6-Pr^i_2-C_6H_4$	E
$R^1 = 2,6-Pr^i_2-C_6H_4, R^2 = H$	B		
$R^1 = 2,6-Pr^i_2-C_6H_4, R^2 = Me$	C	$R^3 = 2,6-Me_2-C_6H_4$	F
$R^1 = 2,6-\{C(H)Ph_2\}_2-3-MeC_6H_2, R^2 = H$	D		

1.1.2. Соединения 1,3,2-диазагаллолов, содержащие связь галлий–металл.

1.1.2.1. Комплексы со щелочными металлами.

Первый комплекс, содержащий связь щелочной металл–галлий был получен Шмидбауром (Schmidbaur) с сотрудниками в 2001 году восстановлением дигаллана с дииминовым лигандом металлическим калием [9]. Калиевое производное (Рисунок 2) представляет собой димер, который можно рассматривать, как состоящий из галлен-аниона и сольватированного катиона калия. Расстояние Ga–K в нем равно 3.468(1) Å, Ga–K' 3.438(1) Å.

**Рисунок 2**

Близкие по природе комплексы, но содержащие «неподдержанные», «прямые» связи щелочной металл–галлий (Ga-Li , Ga-Na и Ga-K) были синтезированы в 2007-2010 годах в ИМХ РАН. Как и в случае производного Шмидбаура они были синтезированы восстановлением щелочным металлом соединения, содержащего связь галлий–галлий (Схема 5) [6, 10].

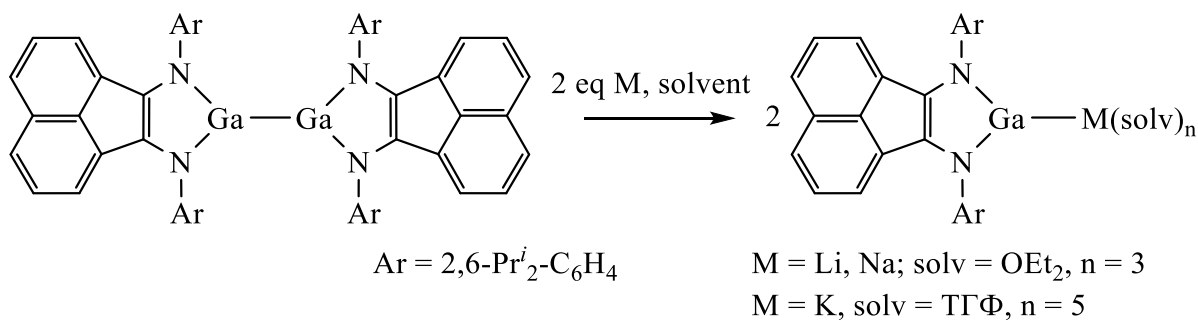


Схема 5

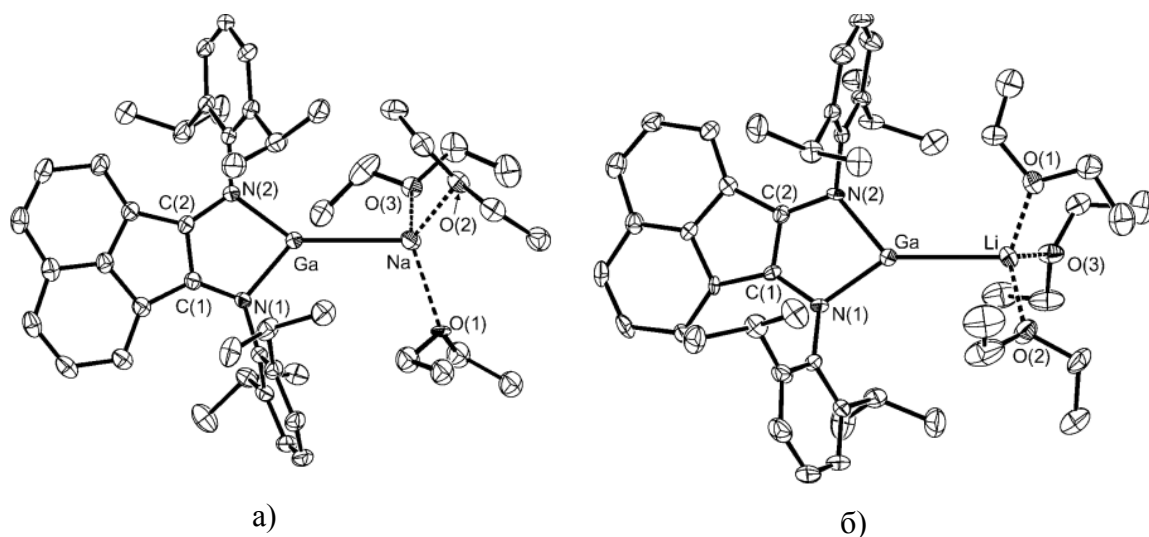


Рисунок 3. Структура комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Na}(\text{Et}_2\text{O})_3$ (а) и $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Li}(\text{Et}_2\text{O})_3$ (б). Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

Похожие результаты были получены позже китайскими учёными (соединение **C**, Таблица 1), которые в качестве лиганда использовали α -диимин $(2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2\text{C}_2\text{Me}_2$ [11]. Производное, содержащее дииминовый лиганд с объемными заместителями при атомах азота ($\text{Ar} = 2,6\text{-}\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{-3-MeC}_6\text{H}_2$) соединение **D** (Таблица 1) было получено в группе Кэмерона Джонса (Cameron Jones) [12]. Для получения обоих соединений в качестве стартового использовались мономерные производные LGaI_2 , содержащие анион-радикальные дииминовые лиганды.

Во всех полученных комплексах, стабилизированных галлий-N-гетероциклическими карбеноидами присутствуют от одной до пяти молекул растворителей (ТГФ, диэтиловый эфир, ТМЭДА, толуол), координированных на щелочной металл. Длины связей щелочной металл–галлий для всех полученных соединений сопоставимы, например, для натриевых комплексов они составляют 3.0490 Å для **E**–Na(Et₂O)₃ [10], 2.972(4) Å для **C**–Na(THF)₃ [11] и 2.938(12) Å для **D**–Na(DME)₂ [12]. Кроме того, были получены трёх- и четырёхядерные комплексы, в которых щелочной металл (калий) является мостиковым [11].

1.1.2.2. Комплексы со щелочноземельными металлами.

Первый комплекс со связью щелочноземельный металл–галлий получен группой Кэмерона Джонса (Cameron Jones) в 2006 году восстановлением дийодного анион-радикального дииминового производного соответствующим амальгамированным металлом. Процесс проходит через стадию образования дигаллана, содержащего галлий в степени окисления +2, дальнейшее восстановление которого сопровождается окислительным внедрением щелочноземельного металла по связи Ga–Ga (Схема 6). Следует отметить, что подобное взаимодействие с участием более тяжелых металлов 2 группы (бария и кальция) останавливается на стадии образования дигаллиевого соединения, получить связи Ga–Ba и Ga–Sr этих условиях не удастся [13].

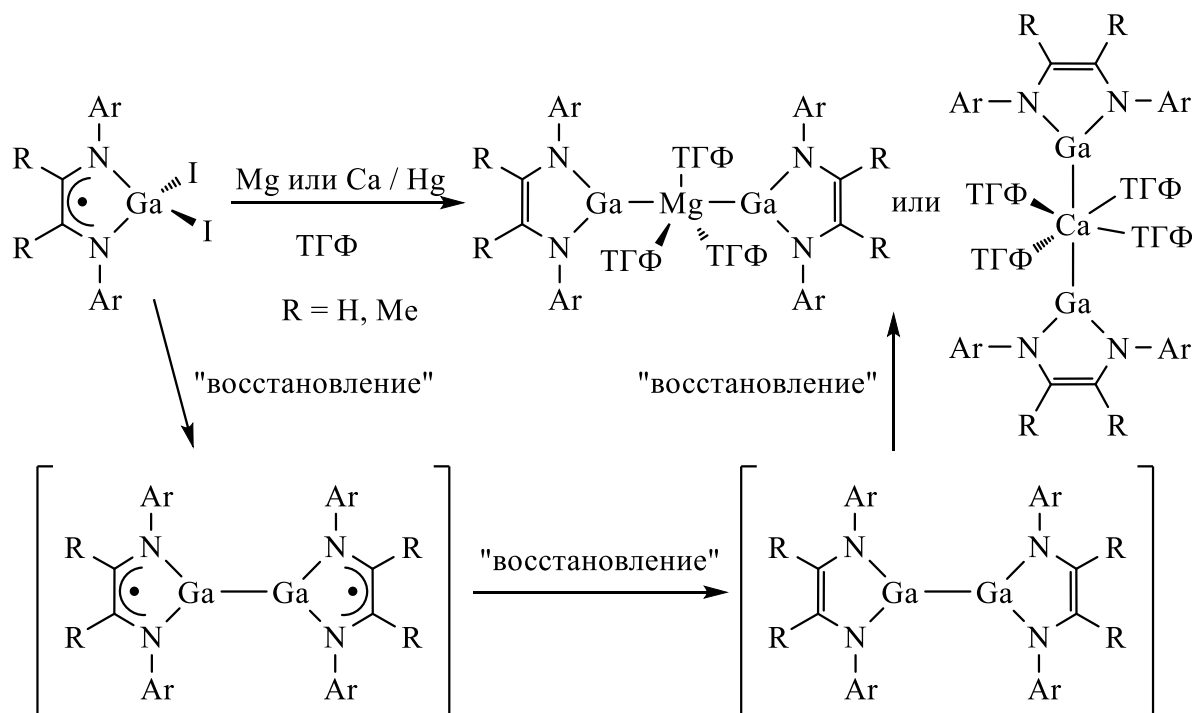


Схема 6

Структуры соединений, содержащих Ga–Mg и Ga–Ca связи, были определены методом РСА. Молекула комплекса, содержащего связь Ga–Mg, представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, экваториальная плоскость которой образована тремя атомами кислорода координационного ТГФ. В аксиальных положениях находятся атомы галлия, значение угла Ga–Mg–Ga составляет $127.32(6)^\circ$. В случае кальциевого производного, центральный атом щелочноземельного металла имеет октаэдрическое окружение и лежит в одной плоскости с двумя галлиевыми гетероциклами, расположенными строго друг напротив друга (угол Ga–Ca–Ga равен 180°). Такие различия в геометрии молекул вызваны бóльшим ковалентным радиусом кальция по сравнению с магнием. Длины связей галлий–металл в полученных соединениях (Ga–Mg: 2.7174(15) Å; Ga–Ca: 3.1587(6) Å) несколько больше сумм ковалентных радиусов этих элементов (Ga–Mg: 2.61 Å; Ga–Ca: 2.91 Å) [13]. DFT расчеты свидетельствуют о существенном ионном характере Ga–Mg и Ga–Ca взаимодействий [13].

Из дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) были получены галлиевые комплексы щелочноземельных металлов [6]. Реакции проходят как с избытком щелочноземельного металла, так и с его стехиометрическим количеством и завершаются в течение 12–24 часов. Все комплексы имеют близкий к линейному фрагмент Ga–M–Ga (M = Mg, Ca, Sr, Ba) (Схема 7).

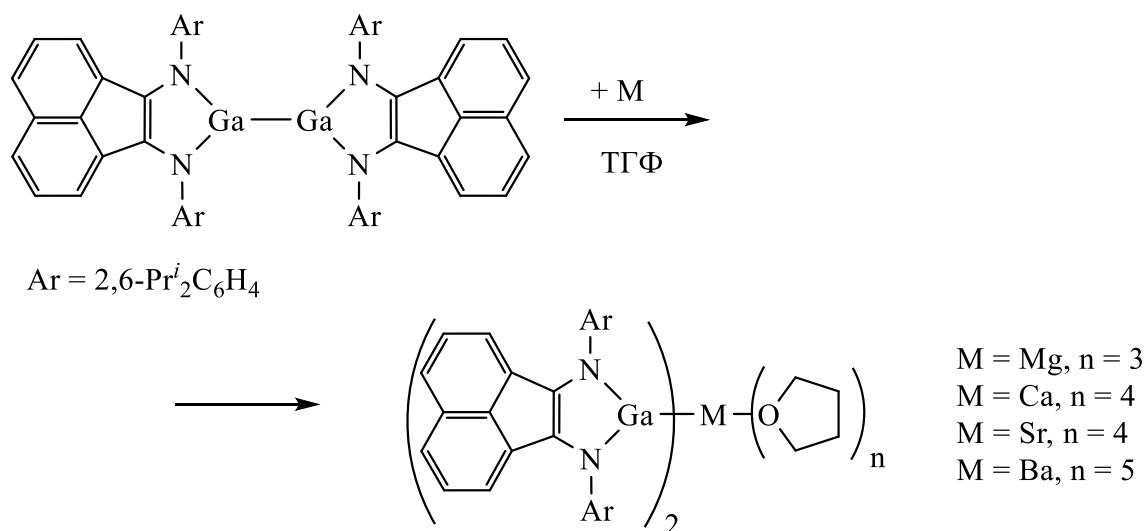


Схема 7

Как нетрудно заметить, способы получения соединений 2-ой и 12-ой групп принципиально те же, что и для щелочных металлов. Известные на сегодняшний день

комплексы металлов 2-ой и 12-ой групп с Ga-донорными лигандами представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Комплексы щелочноземельных металлов, стабилизированные галлий-N-гетероциклическими карбеноидами.

Металл	Соединение
Mg	B ₂ MgTHF ₃ [13], E ₂ MgTHF ₃ [10], (Nacnac)MgTMEDA [14]
Ca	B ₂ CaTHF ₄ [13], B ₂ CaTMEDA ₂ [14], E ₂ CaTHF ₄ [10]
Sr	B ₂ SrTMEDA ₂ [14], E ₂ SrTHF ₄ [10]
Ba	B ₂ BaTMEDA ₂ [14], E ₂ BaTHF ₅ [10]

Все соединения были получены в индивидуальном виде и охарактеризованы спектральными методами и PCA.

1.1.2.3. Комплексы металлов 13-ой и 14-ой групп.

К таким комплексам относятся, в первую очередь, дигалланы, имеющие прямую связь галлий–галлий, впервые полученные в 1995 году [1]. Дигалланы получают довольно легко восстановлением анион-радикальных дииминовых производных галлия, прямым синтезом из дииминов, галогенида галлия и восстановителя [15] или уже упомянутым способом восстановления лиганда металлическим галлием [6]. Взаимодействием эфирных растворов гидридов галлия и индия (комплексы с триметиламином или хинуклидином) с $[K(TMEDA)]^+[B]^-$ [16] в соотношении 1:2 получены трёхядерные гидриды со связями Ga–Ga–Ga и Ga–In–Ga (Схема 8). В случае гидрида алюминия реакция приводит лишь к образованию ионного тетраамидного галлиевого комплекса $[Ga\{[NC(Ar)C(H)]_2\}_2][K(DME)_4]$, который также образуется при соотношении реагентов реакции 1:1 и 3:1. Таким образом, получить гидридные комплексы, содержащие связь галлий–алюминий до настоящего времени не удалось.

Реакции $[K(TMEDA)]^+[B]^-$ с тяжёлыми аналогами алкенов Лапперта (Lappert's heavy alkene analogues) $R_2E=ER_2$ (E = Ge или Sn, R = CH(SiMe₃)₂) или плюмбеном R_2Pb проводились в диэтиловом эфире при –78 °C с последующим нагреванием смеси до комнатной температуры. В случае германия или олова с хорошими выходами получались анионные комплексы со связями металл–металл. Реакция с плюмбеном проходит с осаждением металлического свинца и образованием дигаллана **B–B** [17].

Также были получены комплексы со связью галлий–германий и галлий–олово, в которых элементы 14-ой группы стабилизированы гуанидинатным лигандом (Схема 9).

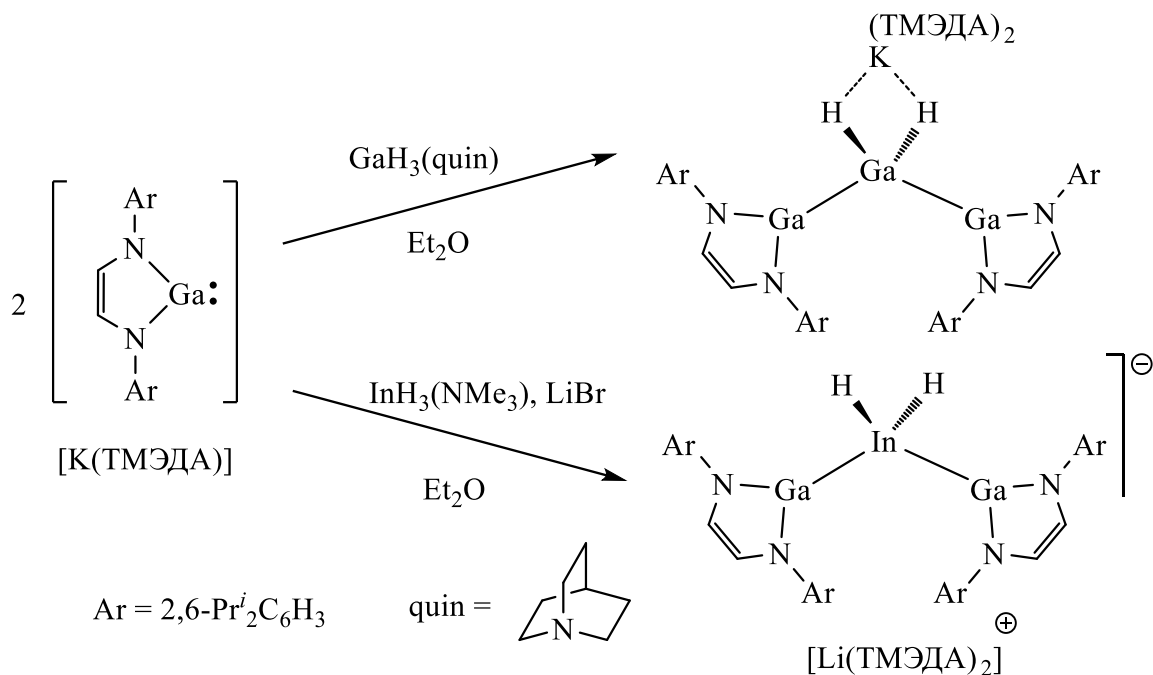


Схема 8

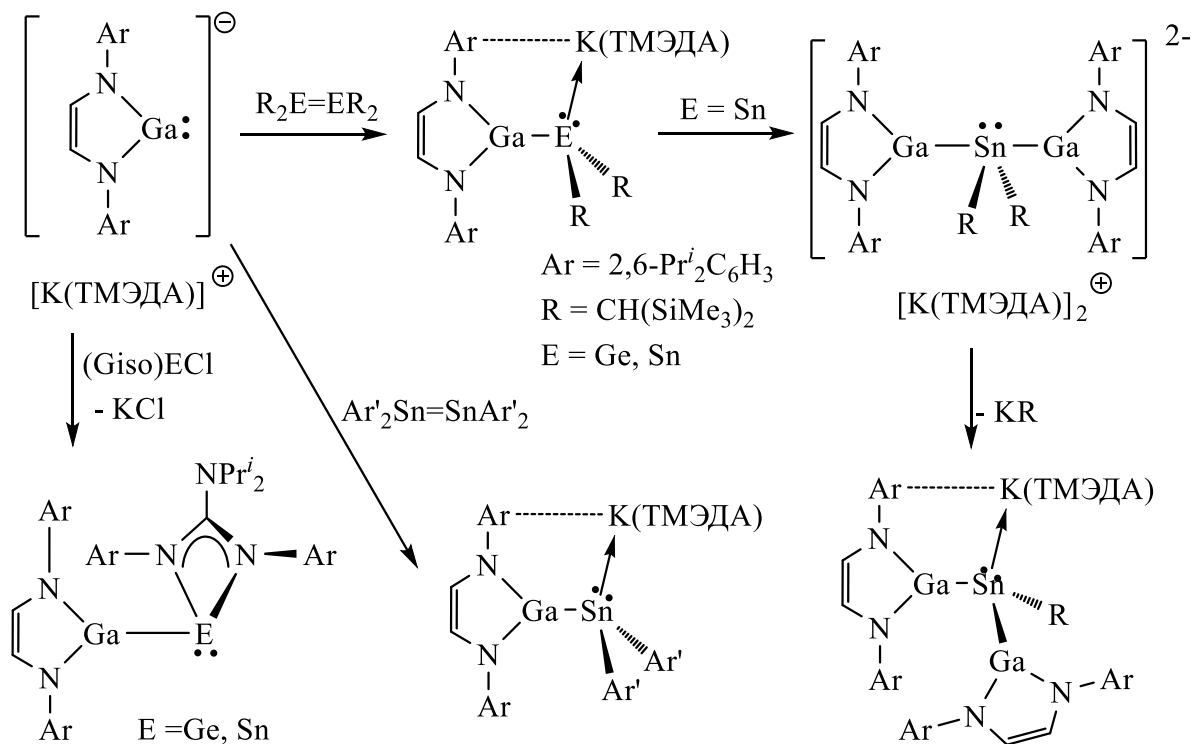


Схема 9

Согласно спектральным данным, во всех полученных комплексах галлиевый гетероциклический фрагмент остаётся координированным на гермилен или станнилен даже в растворе.

1.1.2.4. Комплексы с переходными металлами и лантаноидами.

Соединения со связью металл–галлий, стабилизированные дииминами, получены практически для всех переходных металлов. Основными реагентами в их синтезе являются: (1) органические дигалогенпроизводные трехвалентного галлия [18–21]; (2) дигаллан $\{(\text{ArNCH})_2\}\text{Ga-Ga}\{(\text{ArNCH})_2\}$ (**D–D**) ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [22, 23]; (3) соединение $[\text{K}(\text{TMЭДА})]^+[\text{B}]^-$ [24–27]. Описаны комплексы со связью галлий–железо [24, 28], а также рядом других металлов, таких как цинк [15, 27, 29], никель [25, 30], платина, палладий [30], родий, иридий [26], хром [23, 28], молибден [31], ванадий [23], марганец [23, 28], кобальт [23, 28], медь [26, 28], серебро [26], золото [26], титан [32] и цирконий [22]. Некоторые реакции с участием перечисленных реагентов, приводящие к гетерометаллическим продуктам, содержащим связи переходный металл–галлий, показаны на Схеме 10.

Диазабутадиеновые комплексы, содержащие связи галлий–лантаноид, а именно неодим [33], самарий, европий, иттербий, тулий [34], уран [35], иттрий [36] были получены по обменным реакциям калиевой соли галлен-аниона **B**[–] с галогенидами редкоземельных металлов в ТГФ или в толуоле в присутствии ТМЭДА (Схема 11). Полученные комплексы самария, европия и иттербия изоструктурны, имеют искажённую октаэдрическую геометрию: атом лантаноида координирует по две молекулы ТМЭДА. Два галлильных лиганда находятся в *транс*-положении друг к другу таким образом, что три атома металла располагаются на одной линии. Комплексы тулия, неодима и урана содержат по одному галлиевому лиганду. Полученные комплексы лантаноидов стабильны в растворе при комнатной температуре, а в ароматических растворителях не разрушаются при нагревании до 100 °С в течение 16 часов. Связи галлий–лантаноид во всех соединениях являются ковалентными полярными и образованы, преимущественно, за счет переноса заряда от отрицательно заряженного галлий(І) центра к положительно заряженному иону редкоземельного металла.

С использованием *dpp-bian* лиганда также были получены комплексы со связью галлий–лантаноид [29, 37] (Схема 12). Для самария, европия и иттербия геометрия комплексов та же, что и для описанных диазабутадиеновых производных – искажённый

октаэдр. Первые и единственные на сегодня соединения с «прямой» связью галлий–лантан – $(\text{dpp-bian})\text{Ga-L}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2(\text{ТГФ})$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ga-L}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{ТГФ})$, получены и структурно охарактеризованы в ИМХ РАН в 2011 году [29].

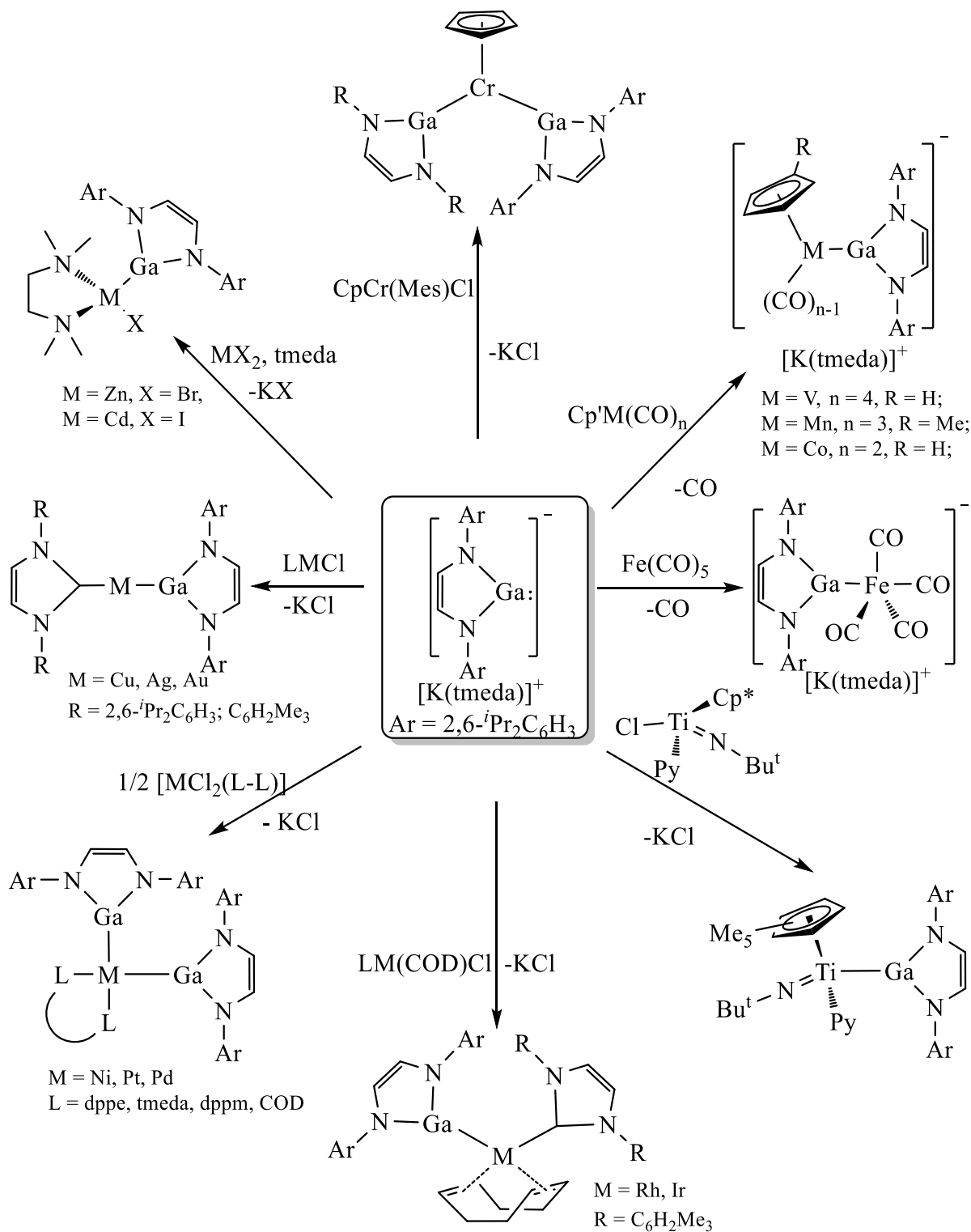


Схема 10

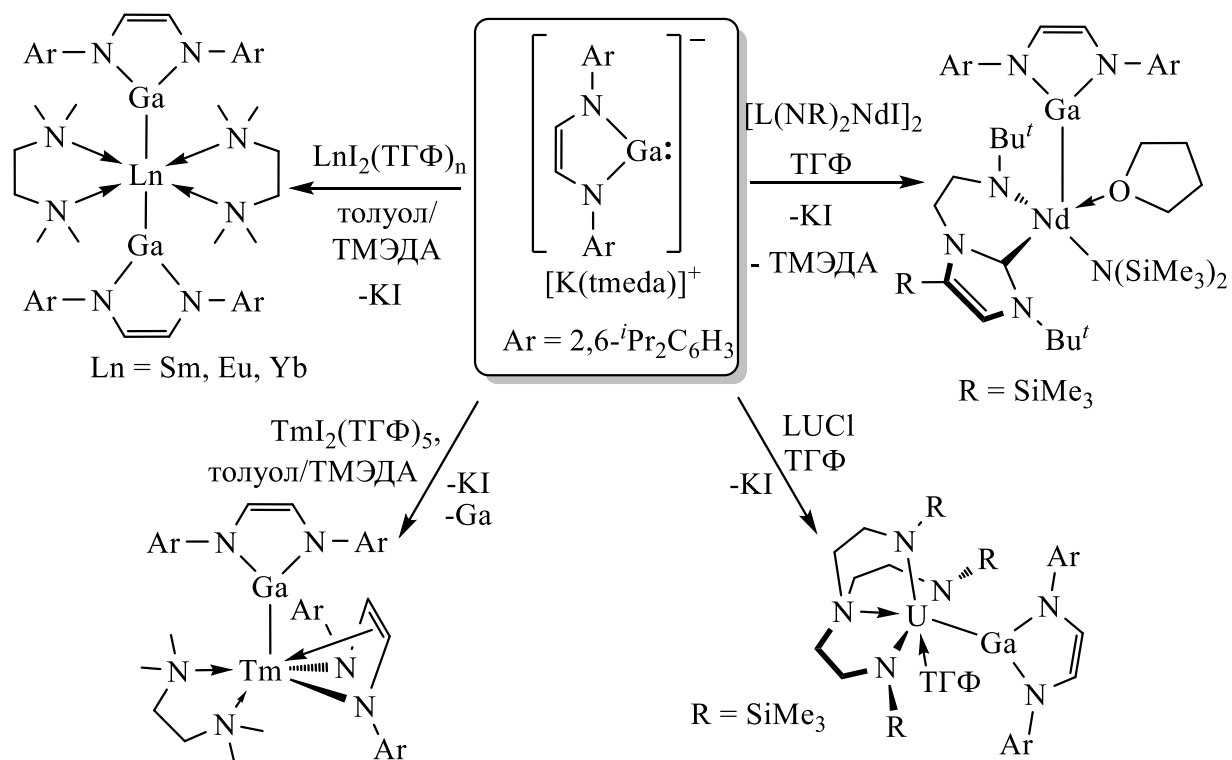


Схема 11

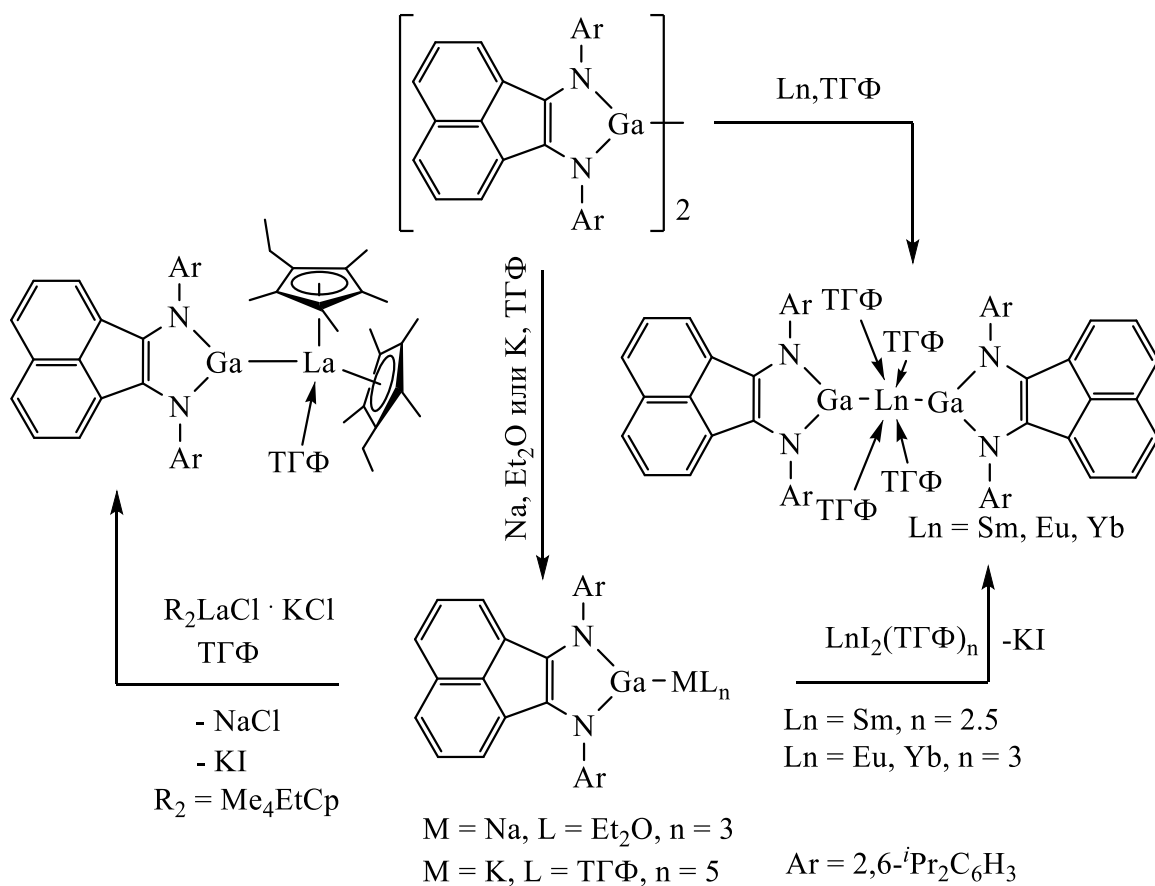


Схема 12

1.1.3. Соединения 1,3,2-диазагаллолов, содержащие связь галлий–неметалл

Комплексы со связью галлий–элемент 13 и 14 групп.

Примеров соединений 1,3,2-диазагаллолов, в которых галлий связан с углеродом и при этом имеет координационное число, равное трём, в литературе нет. Подобных соединений с четырёхкоординационным галлием известно в настоящее время не более десяти. Впервые они были получены в 1995 году взаимодействием дилитиевой соли 1,4-ди(*трет*-бутил)диазабутадиена с арилгаллийхлоридами (Раздел 1.1.1, Схема 1) [1]. Длины связей углерод–азот и углерод–углерод гетероциклического фрагмента в полученных соединениях оказались практически равными: (диметиламино)метилфенильное производное – C–N 1.404(2) Å и C–C 1.340(3) Å, бис[(диметиламино)метил]фенильное производное – C–N 1.39(2) Å и C–C 1.35(1) Å. Эти расстояния так же близки к соответствующим расстояниям в карбене (C–N 1.387(2) и C–C 1.341(2) Å) [38] и силилене (C–N 1.400(9) и C–C 1.347(21) Å) [39]. Для (диметиламино)метилфенильного производного значение эндоциклического угла N–E–N (90.80(7)°, E = Ga) совпадает со значением этого же угла в силилене N–E–N (90.5(10)°, E = Si). Координационное окружение атомов галлия и кремния плоско-тригональное (сумма углов 358.1(2)° и 359.4(2)°, соответственно). Средняя длина связи Ga–N (1.870(2) Å) находится в диапазоне, характерном для одинарных терминальных связей галлий–азот (1.85–1.92 Å). Таким образом π -система гетероциклического кольца делокализована частично. В бис[(диметиламино)метил]фенильном производном только один из двух аминотерминальных фрагментов координирован на галлий. Таким образом, в обоих соединениях галлий имеет тетраэдрическое окружение.

Ионное соединение $[\{(ArNCH)_2\}Ga][K(TMEDA)]^+$ активирует связь углерод–водород в катионе имидазолия, и, подобно соединениям никеля и палладия [40], образует устойчивый гидридный комплекс через окислительное внедрение галлен-аниона по связи C–H имидазолия [41] (Схема 13). Продукт очень чувствителен к влаге и даже в присутствии следов воды превращается в гидроксопроизводное. Этот же комплекс образуется, если ионное соединение $[\{(ArNCH)_2\}Ga][K(tmEDA)]^+$ взаимодействует с недостаточно сухим имидазолием, содержащим кристаллогидрат $IMesHCl \cdot 4H_2O$. В полученном ионном соединении сохраняются связи галлий–водород. В обоих соединениях расположение гидридных лигандов было уточнено изотропно, подтверждая тем самым, что координационная геометрия всех галлиевых центров искажена тетраэдрически. В мономерном комплексе расстояние галлий–углерод

составляет 2.095(3) Å и геометрия кольца GaN_2C_2 предполагает присутствие локализованной двойной связи углерод–углерод (её длина составляет 1.337(4) Å).

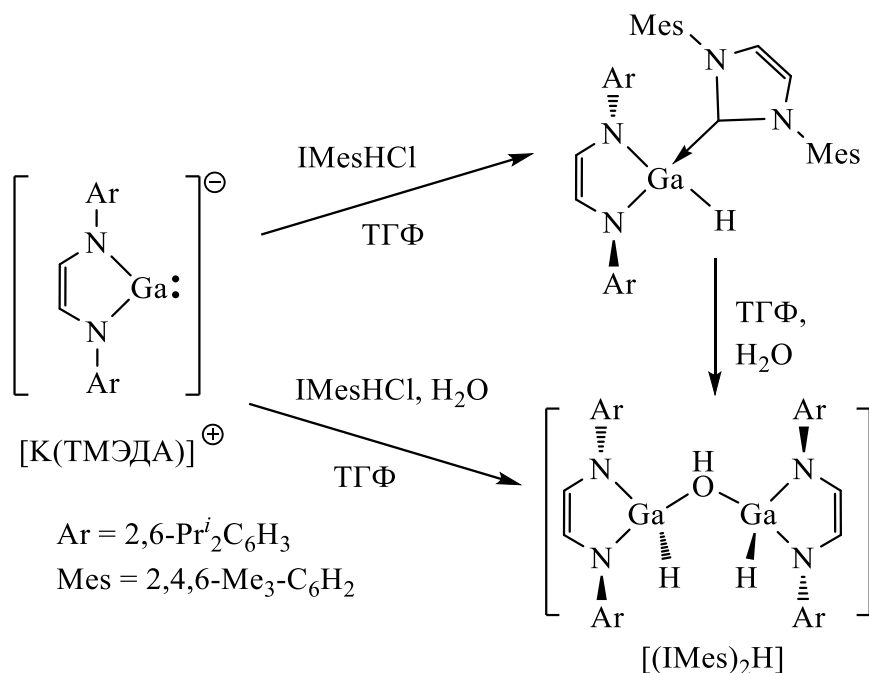


Схема 13

Один из арильных заместителей при атоме азота в кольце выходит из плоскости гетероцикла на 34.8°. Протон, связанный с галлием, стерически экранирован арильными заместителями обоих карбеновых фрагментов, что объясняет сохранение этой связи в реакции гидролиза.

1.1.3.2. Комплексы со связью галлий–элемент 15 группы.

Один из первых примеров соединений галлий-N-гетероциклических карбеноидов, содержащий дополнительные связи галлий–азот – бис-лигандный комплекс бис[2,6-диметилфенил]иминогаллий (Схема 14). Лиганды находятся в разных состояниях восстановления – один в форме дианиона, другой – анион-радикала, о чём свидетельствуют длины связей во фрагментах $[\text{dab}]^{2-}$: C=C 1.331(4) Å, C–N 1.413(2) Å, Ga–N 1.8831(13) Å; и $[\text{dab}]^-$: C=C 1.402(3) Å, C–N 1.337(2) Å, Ga–N 1.9678(13) Å. Плоскости лигандов располагаются практически под прямым углом друг к другу. Такая ортогональность лигандов исключает быстрый внутримолекулярный перенос электрона и его делокализацию между двумя лигандами [8].

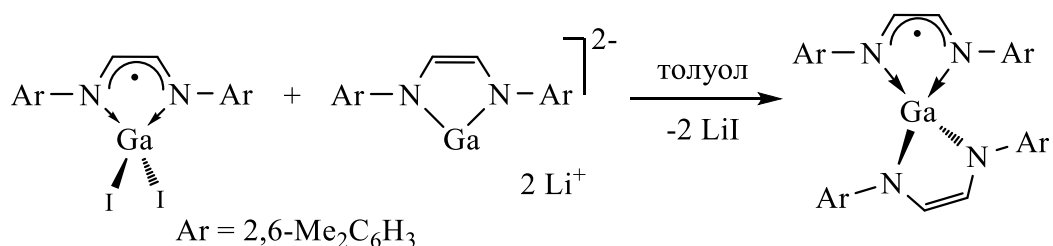


Схема 14

При взаимодействии пентакис(фенил)пентафосфолана с кратным избытком $[(\text{ArNCH})_2\text{Ga}]^+[\text{K}(\text{tmeda})]^-$ образуется комплекс со связями галлий–фосфор. Реакция включает окислительное внедрение галлен-аниона по связи P–P и сопровождается потерей одного фрагмента PPh (Схема 15) [42].

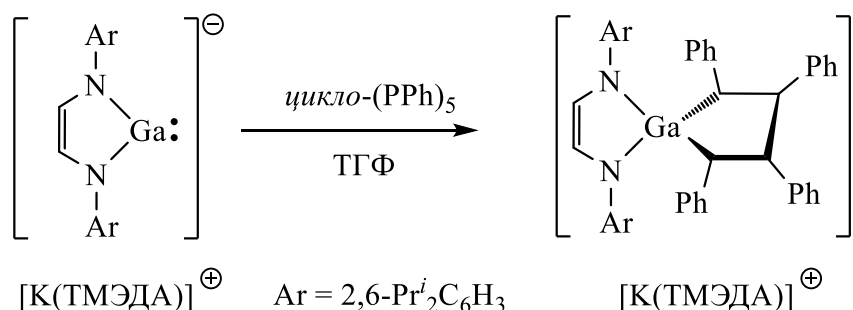


Схема 15

Связь галлий–азот (средн. 1.914 Å) в гетероцикле GaN₂C₂ в продукте этой реакции уменьшается по сравнению со связью в свободном галлен-анионе (средн. Ga–N 1.970 Å), а угол N–Ga–N (88.5(2)°) наоборот становится больше (N–Ga–N 83.02(11)°) [43]. Это происходит из-за меньшего ковалентного радиуса Ga(III) по сравнению с Ga(I). Связь углерод–углерод фрагмента GaN₂C₂, наоборот, удлинена по сравнению с исходным соединением и составляет 1.351(9) Å. Средние длины связей Ga–P и P–P (2.402 Å и 2.209 Å соответственно) сравнимы с аналогичными длинами связей в похожих соединениях, например, цикло-[(SiMe₃)₃C}Ga(PBu^t)₃] (средн. 2.360 Å и 2.217 Å соответственно) [44]. При восстановлении анион-радикального комплекса $[\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{H})_2]\text{GaI}_2$ фосфорсодержащим производным $[\text{LiP}(\text{H})\text{Mes}^*]$ происходит сначала обменная реакция и замена одного атома йода на фосфорсодержащий фрагмент. При последующем добавлении основания (диазабициклоундецена) ожидаемого отщепления йодоводорода с образованием двойной связи галлий–фосфор не происходит, но анион-радикальный лиганд восстанавливается до дианиона (Схема 16).

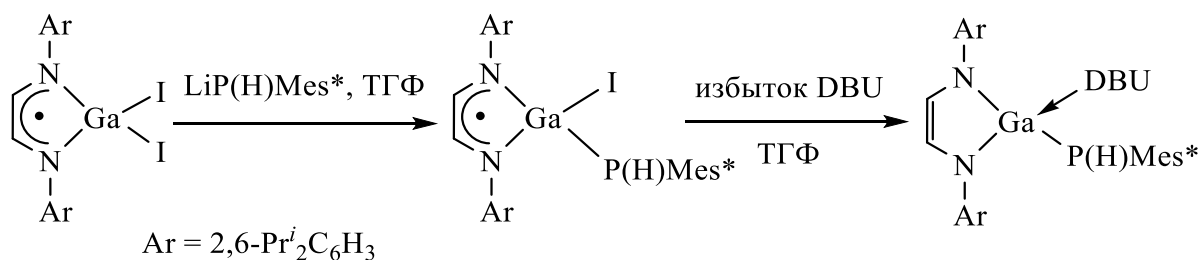


Схема 16

Связь галлий–фосфор имеет длину 2.3675(12) Å и попадает в диапазон связей, известных для других фосфидных комплексов галлия, например, в комплексе [(Mes*)Ga{P(H)Mes*}₂] она составляет 2.388 Å [45]. В гетероциклическом фрагменте связи C=C и C–N локализованы; длина связи Ga–N(DBU) (2.029(3) Å) на 0.1 Å длиннее, чем связь Ga–N гетероцикла. Во всех полученных соединениях галлий четырёхкоординационный.

1.1.3.4. Комплексы со связью галлий–элемент 16 группы.

Прямое взаимодействие $[(\text{ArNCH})_2\text{Ga}]^-\text{[K(tmeda)]}^+$ с халькогенами (молекулярный кислород, элементарные сера, селен или теллур) не приводит к получению комплексов, содержащих галленовый фрагмент, связанный с халькогеном. В случае реакции с кислородом единственным выделенным и идентифицируемым продуктом является диазобутадиен. С серой, селеном и теллуром реакции вовсе не идут. Нейтральное соединение галлия $[\text{:Ga}\{\text{[N(Ar)C(Me)]}_2\text{CH}\}]$, содержащее шестичленный гетероцикл, легко взаимодействует с серой, с образованием комплекса $[(\mu\text{-S})\text{Ga}\{\text{[N(Ar)C(Me)]}_2\text{CH}\}]_2$, в котором атомы серы выступают мостиками для двух галлиевых фрагментов [46]. В случае селена и теллура одним из факторов, отрицательно влияющих на скорость реакции, является низкая растворимость этих неметаллов в ТГФ.

При дозированном окислении $[(\text{ArNCH})_2\text{Ga}]^-\text{[K(TMЭДА)]}^+$ закисью азота происходит образование димерного дианионного комплекса с мостиковыми атомами кислорода (Схема 17). С растворимыми ароматическими производными селена и теллура образуются мономерные или димерные соединения со связью галлий–халькоген и сохранением дианионной природы лиганда на галлии (Схема 17).

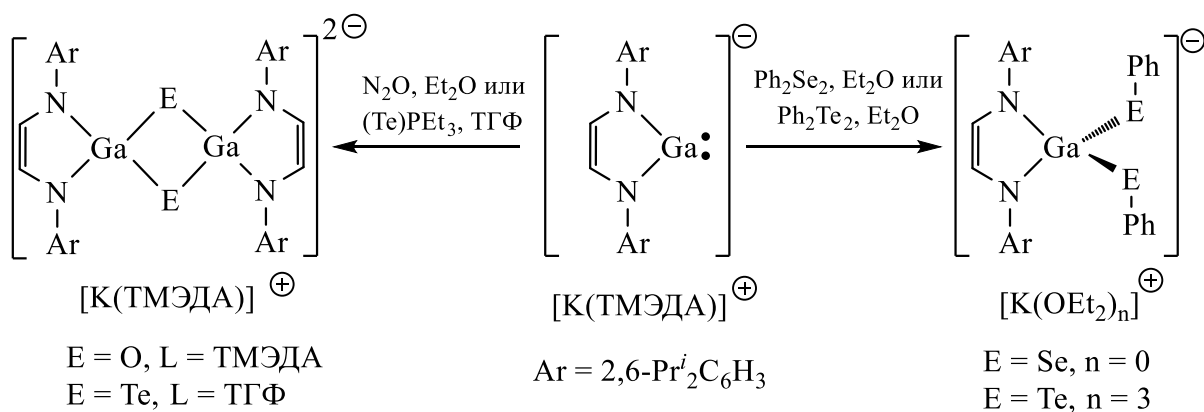


Схема 17

Димерные комплексы отличаются строением четырёхчленного цикла Ga–E–Ga–E (E = O, Te). В случае оксо-комплекса наблюдается асимметрия взаимодействия кислорода с двумя галлиевыми центрами, длина связей отличается почти на 0.1 Å (1.814(3) и 1.905(3) Å). Небольшая длина связи Ga–O позволяет предположить, что она обладает «двойным» характером из-за донирования неподеленной пары кислорода на вакантную *p*-орбиталь галлия. Асимметричный характер Ga₂O₂ кольца может также возникнуть вследствие взаимодействия между атомами кислорода и калия. По данным Кембриджского банка структурных данных расстояние O–K (2.584(3) Å) лежит в пределах значений, наблюдаемых в координационных соединениях этого типа. В димерном теллуридном комплексе, в отличие от кислородного, атомы халькогена связаны с галлием симметрично. Длина связи Ga–Te (средн. 2.618 Å) близка к средней длине в ранее охарактеризованных комплексах (2.66 Å) и сравнима с длиной в соединении $[\{\kappa^2\text{-C,N-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C(Ph)C(Me}_3\text{Si)N}\}\text{Ga}(\mu\text{-Te)}]_2$ (2.570(9) Å) [47]. В мономерном теллуридном комплексе связи галлий–теллур имеют различную длину (Ga(1)–Te(1) 2.5785(12) Å, Ga(1)–Te(2) 2.6577(10) Å), на атомы теллура координируется противоион – катион калия. Геометрия гетероциклов в анионных фрагментах $[(\text{PhE})_2\text{Ga}\{\text{N(Ar)C(H)}\}_2]^-$ теллуридного и селенидного мономерных комплексов одинакова и имеет искажённую тетраэдрическую геометрию галлиевого центра. Несмотря на то, что в селенидном комплексе длины связей Ga–Se отличны друг от друга (Ga(1)–Se(1) 2.4026(6) и Ga(1)–Se(2) 2.4301(7) Å), обе они близки по значению к средней установленной длине связи Ga–Se (2.41 Å).

При взаимодействии дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) с эквивалентным количеством тетраметилтиурамдисульфида образуется дианионный комплекс, в

котором атом галлия связан с двумя атомами серы фрагмента исходного дисульфида (Схема 18).

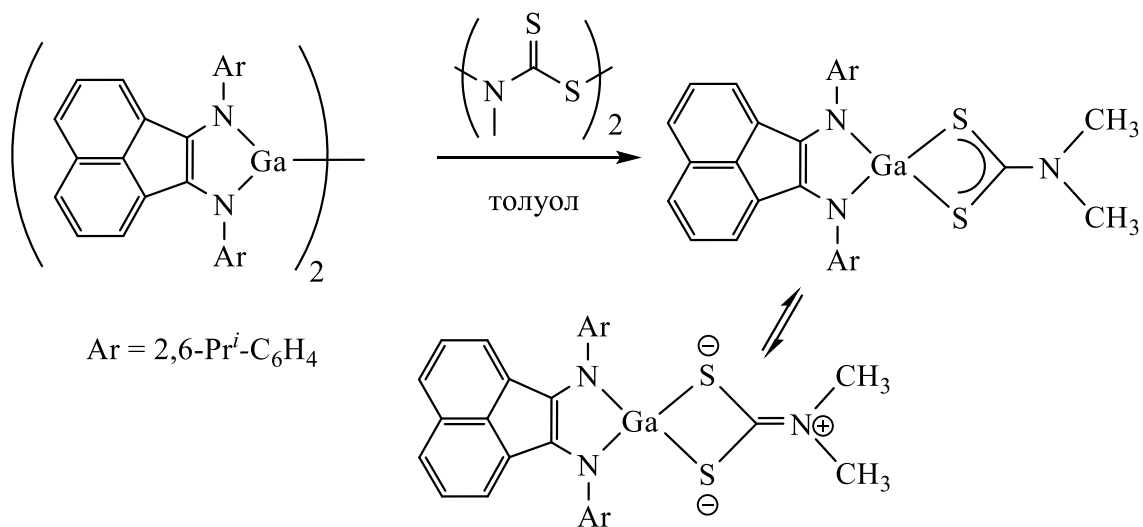


Схема 18

Парные связи галлий–азот и галлий–сера практически равны (средн. 1.876 Å и 2.312 Å соответственно). Длина связей C–N гетероциклического фрагмента несколько укорочена и составляет 1.391 Å (средн.), а C–C связь наоборот удлинена и составляет 1.373(3) Å по сравнению с рассмотренными выше комплексами халькогенов, содержащими диазагаллол с дианионным лигандом [48].

1,3,2-Диазаборолы.

1.2.1. Зарождение химии 1,3,2-дизаборолов.

2,3-Дигидро-1*H*-1,3,2-дизаборолы (1,3,2-дизаборолины, дизаборолины) – соединения, содержащие пятичленный цикл, который состоит из двух атомов углерода, связанных двойной связью, двух атомов азота и атома бора между ними, являются аналогами пиррола, полученными формальной заменой фрагмента C=C в кольце на B–N (Рисунок 4)

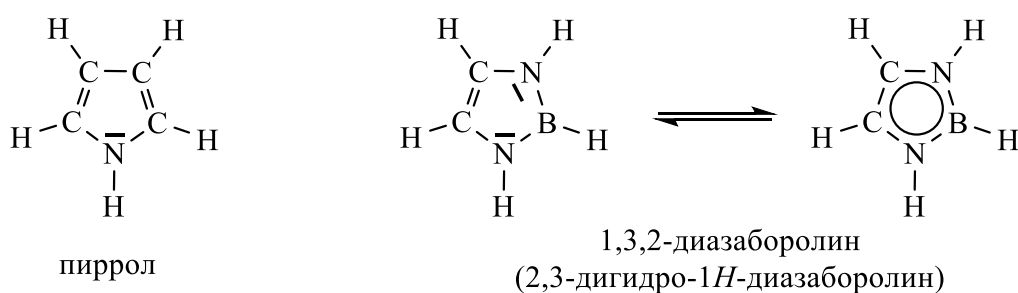


Рисунок 4

Первое соединение такого строения было получено Мерриамом (Merriam) и Ниедензу (Niedenzu) в 1973 году каталитической дегидрогенизацией насыщенных 1,3,2-дизаборолидинов (Схема 19) [49].

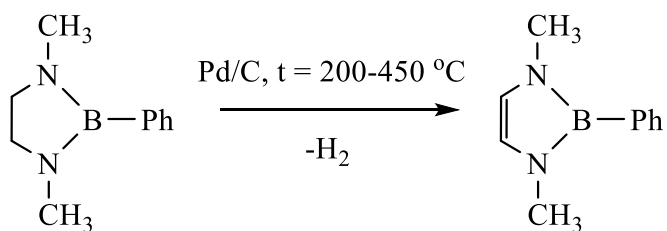


Схема 19

Через год Вебер (Weber) и Шмид (Schmid) предложили иной способ получения дизаборолинов: взаимодействие замещённого бутадиена-1,4 с моноалкилзамещённым галогенидом бора с последующим восстановлением образующегося комплексного соединения металлическим натрием (Схема 20) [50]. Такой способ оказался более и используется в настоящее время, поскольку не требует высоких температур.

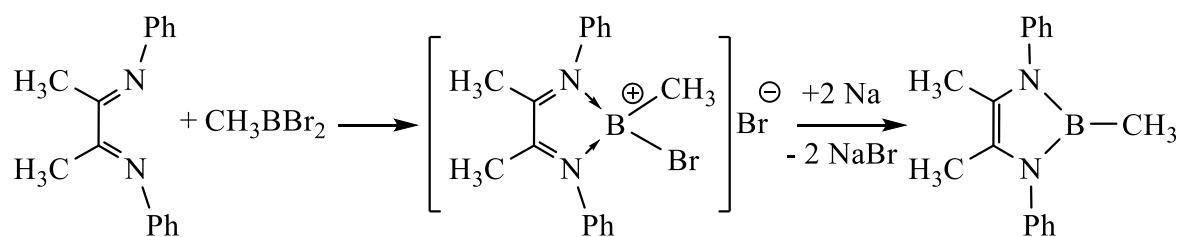


Схема 20

Позднее были получены и охарактеризованы аналогичные соединения, где заместителями при атомах кольца были метильные, *трет*-бутильные, триметилсилильные и фенильные группы, а так же атомы водорода [51, 52].

Гетероциклический фрагмент 1,3,2-дизаборолинов (2,3-дигидро-1*H*-1,3,2-дизаборолов или просто дизаборолов) изоэлектронен пирролу, бензолу и циклопентадиенил-аниону: пара электронов двойной связи углерод–углерод и две неподелённые электронные пары азотов образуют секстет электронов. Часть плотности донируется на вакантную орбиталь борного атома. При этом образуется обобщённая электронная система, что приводит к ароматизации гетероциклического фрагмента. Например, химсдвиг в спектре ^{11}B ЯМР 1,3-диметил-2-фенилдизаборолина $\delta = -25.6$ м.д. сопоставим с химсдвигом бора в В-трифенил-*N*-триметилборазоле, что указывает на одинаковую «степень ароматичности» этих соединений [49]. Ещё одним доказательством образования ароматической системы гетероцикла является способность дизаборолов образовывать π -комплексы с переходными металлами, например, в реакции с $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [52]. Однако такое комплексообразование возможно только в случае отсутствия объёмных заместителей в борольном кольце.

Полученные дизаборолы были охарактеризованы спектральными методами анализа: ^1H , ^{11}B ЯМР-, ИК-, масс- спектроскопией [51, 52]. Первые данные об их строении были получены в начале 90-х годов [53, 54] методом РСА. Эндоциклические длины связей C–N в исследованных дизаборолинах варьируются от 1.39 до 1.41 Å. Чтобы получить представление о делокализации шести π -электронов в цикле 1,3,2-дизаборолинов, было произведено сравнение длин связей C–N и C–C с длинами связей в изоэлектронном пирроле, в молекуле которого связи C(1)–C(2) и C(3)–C(4) имеют длину 1.370 Å, а связь C(2)–C(3) равна 1.430 Å. В дизаборолах связь N–C (1.370 Å) короче, чем одинарная связь N–C (1.382 Å), а связь C=C (1.417 Å) длиннее, чем локализованная двойная связь (1.340 Å). Таким образом, замена C=C фрагмента в пирроле на блок фрагмент B–N приводит к удлинению C–N связи в дизаборолинах с

1.37 до 1.39–1.41 Å. Если принять укорочение одинарной связи C–C и удлинение двойной связи C=C как доказательство электронной делокализации, то циклическая делокализация 6π-электронов в пирроле является более выраженной, чем в 1,3,2-диазаборолинах [55]. Длины связей B–N охарактеризованных диазаборолов лежат в интервале 1.41–1.45 Å, что вполне согласуется с длиной одинарной связи бор–азот в органических соединениях [56, 57].

В 90-х годах публикации по диазаборолам в литературе встречаются редко. К началу 2000-х годов интерес к ним вновь возрастает. Важной вехой в развитии химии этих соединений стало получение в 2006 году борил-аниона [58]. Существенный вклад в химию диазаборолов внесли работы группы немецких учёных под руководством Лотара Вебера (Lotar Weber), японских учёных Ямашита (Yamashita), Нозаки (Nozaki), а также австралийского химика Кэмерноа Джонса (Cameron Jones).

1.2.2. 2-Галогено-1,3,2-диазаборолы.

1.2.2.1. Получение.

Первые диазидиеновые соединения бора со связью бор–галоген получены в конце 1990-х годов. 2-Бromo-1,3,2-диазаборол с *трет*-бутильными заместителями при атомах азота является продуктом реакции восстановления бромной соли амальгамой натрия в гексане (выход 85 %) (Схема 21) [59].

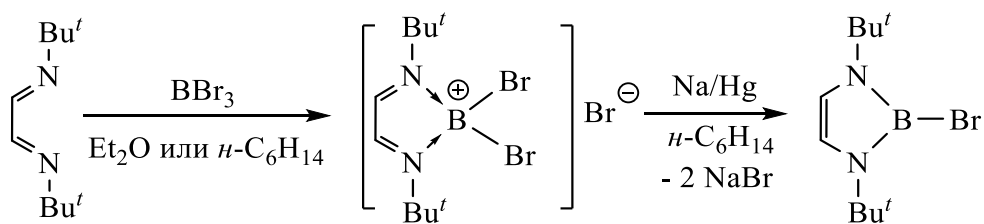


Схема 21

Позже были получены аналогичные производные с другими галогенами. 2-Фторо-2,3-дигидро-1*H*-1,3,2-диазаборолы получены двумя способами [60] из эфирата трифторида бора и *N,N'*-бис-(*трет*-бутил)-диазабутадиена-1,4. Первый способ аналогичен описанному в 1974 году [50] и отличается тем, что в качестве восстановителя использовалась натриевая амальгама. Второй способ заключается в

восстановлении диазабутадиена двумя эквивалентами лития, которое протекает довольно долго (в течение 7 дней, Схема 22). Дилитиевое производное далее взаимодействует с эфиром трифторида бора. В обоих случаях выход целевого продукта составляет 55 %.

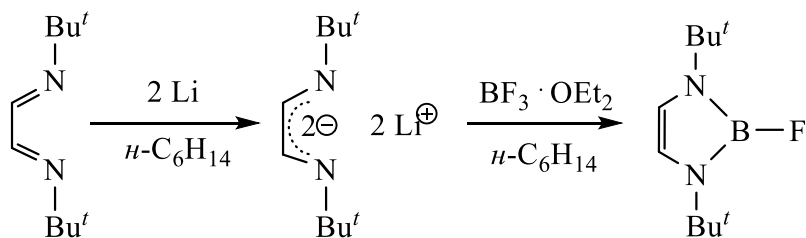


Схема 22

Хлорные производные образуются при использовании в аналогичных реакциях хлорид бора. Стадия восстановления может проходить по-разному в бескислородных и кислородсодержащих растворителях: в гексане образуется 2-галогензамещённый диазаборол. В диэтиловом эфире, диоксане, ДМЭ и ТГФ продуктом реакции является димерный комплекс с мостиковой связью $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ (Схема 23) [59].

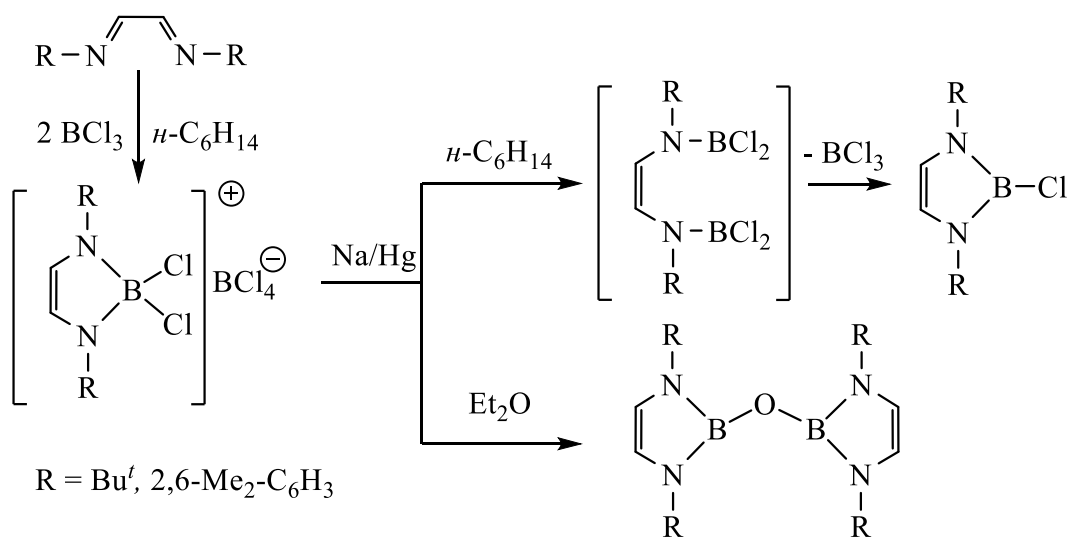


Схема 23

Иначе были получены йодные производные: иодид бора восстанавливает лиганд, при этом йод выделяется в виде простого вещества. Таким образом, йодное производное получается в одну стадию без использования восстановителей [60–62] (Схема 24).

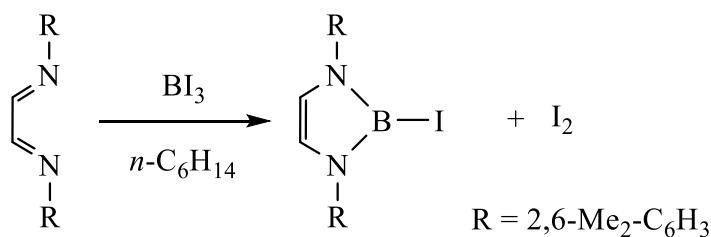


Схема 24

Обобщая, можно сказать, что существует четыре основных способа получения галоидных производных 1,3,2-диазаборолов:

1. каталитическая дегидрогенизация 1-галогено-1,3,2-диазаборолидинов;
2. присоединение двух эквивалентов галогенидов бора с последующим восстановлением образующихся комплексов или солей. Восстановителями могут выступать натрий [50], натриевая амальгама [59], натрий-калиевый сплав [63], гидрид кальция [64, 65];
3. восстановление лиганда металлом (как правило, используется литий, но может использоваться и магний [61]) и последующая реакция комплекса с одним эквивалентом галогенида бора;
4. для йодных производных – прямое взаимодействие йодида бора с лигандом.

Диазаборолы с галогеном в качестве заместителя при атоме бора устойчивы, но в то же время не являются химически инертными. Это делает их универсальными прекурсорами для получения 2-замещённых 2,3-дигидро-1*H*-1,3,2-диазаборолов и открывает широкие возможности получения соединений со связями бор–кислород, бор–азот, бор–углерод, бор–бор и бор–металл.

1.2.2.2 Реакции по связи бор-галоген в 2-галогено-1,3,2-диазаборолах.

Наличие реакционно-способной связи бор–галоген, включающей в себя электрофильный борный центр, делает 2-галогено-1,3,2-диазаборолы ценным стартовым материалом для ряда химических преобразований.

1.2.2.2.1. Реакции нуклеофильного замещения.

Реакции с нуклеофилами достаточно хорошо изучены. Замена атома галогена в 1,3,2-диазаборолах приводит к новым 2-функционализированным соединениям,

получение которых невозможно иными способами (такими, например, как при получении галоидных диазаборолов). Активность галоидных производных в реакциях нуклеофильного замещения убывает в ряду $\text{Br} > \text{Cl} \sim \text{I}$. Реакции с фторными диазаборололами в литературе не описаны.

Взаимодействие с эквивалентным количеством воды приводит к образованию димерного соединения с кислородным мостиком [59]. Реакции нуклеофильного замещения между диазаборололами и литийорганическими соединениями позволяют получить комплексы, имеющие заместителями при атоме бора различные углеводородные радикалы – алкильные, алкенильные, арильные [66–69], додекарборановые [70]. При взаимодействии триметилстанниллития с 2-галогено-1,3,2-диазаборололами продуктом реакции является соединение со связью бор–олово [67]. Кроме 2-галогензамещённых 1,3,2-диазаборолов, в данную реакцию вступают и 2-цианопроизводные [67, 71]. При взаимодействии с различными замещёнными аминами в присутствии оснований образуются 2-амино-1,3,2-диазаборолы. Галогензамещённые диазаборолы легко реагируют с цианидом, изоцианатом, изотиоцианатом серебра (I), образуя соответствующие 2-замещённые диазаборолы [60]. Основные превращения представлены на Схеме 25.

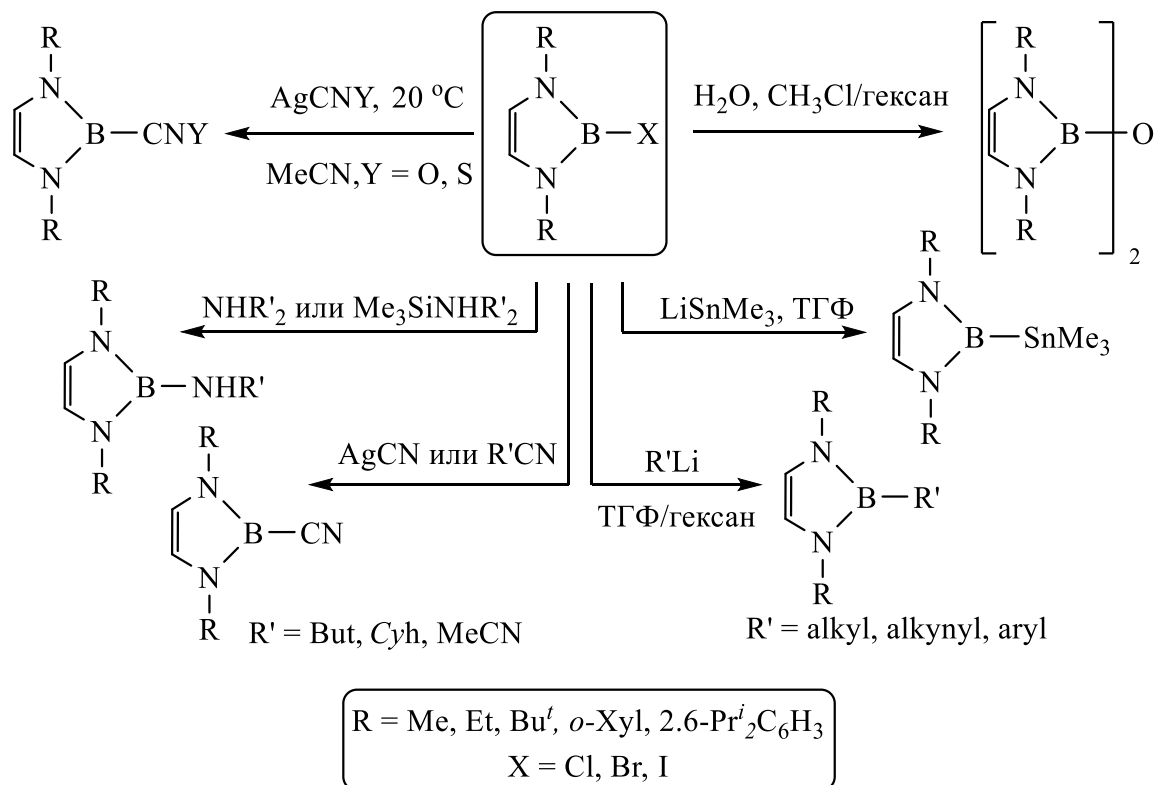


Схема 25

1.2.2.2.2. Реакции внедрения по связи бор-галоген.

Некоторые соединения способны внедряться по связи бор–галоген в 1,3,2-диазаборолах. Так, 2-бromo-1,3,2-диазаборол при взаимодействии с эквимолярным количеством карбена образует бесцветную соль с высокими выходами (Схема 26). Катион этого термически стабильного соединения может быть рассмотрен как 1,3,2-диазаборол-ил-функционализированная имидазольная соль или первый бор-замещенный карбокатион. Спектр ЯМР ^{11}B продукта в дейтерохлороформе детектирует несущественное экранирование ($\delta = 15.3$, $\text{R} = \text{CH}_3$; 15.0 , $\text{R} = \text{Pr}^i$) по сравнению со спектром исходного соединения [59].

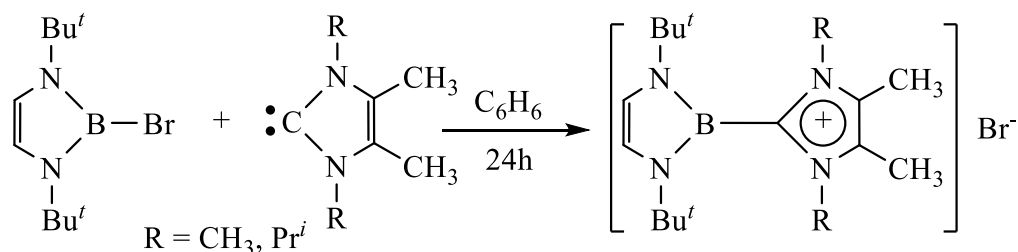


Схема 26

Эфирное расщепление с образованием продукта внедрения молекулы ТГФ по связи бор–бром происходит при нагревании эфирного раствора исходного диазаборола в кипящем тетрагидрофуране в течение 8 часов. Тот же продукт образуется обработке *n*-гексанового раствора исходного соединения при комнатной температуре избытком ТГФ в присутствии каталитических количеств (*Z*)-циклооктенового пентакарбонила хрома (выход 88%) [55] (Схема 9). Спектр ^{11}B -ЯМР бесцветного кристаллического продукта характеризуется синглетом при $\delta = 22.3$ (Схема 27).

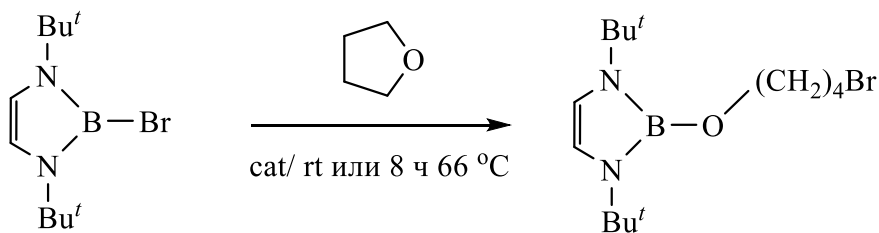


Схема 27

1.2.2.2.3. Восстановление.

Восстановление литийалюминийгидридом. Эквимольное количество LiAlH_4 восстанавливает галоидные диазаборолы до боргидридов [67, 68, 72]. Восстановление происходит в смеси тетрагидрофуран-*n*-гексан или в чистом тетрагидрофуране с высокими выходами (порядка 90 %) в течение нескольких минут (Схема 28).

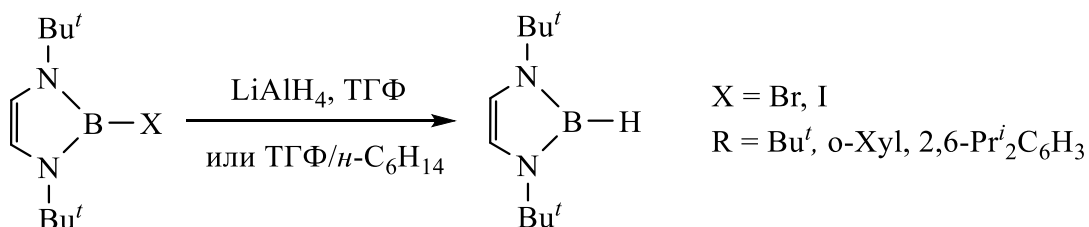


Схема 28

Продукты представляют собой бесцветные жидкости, чувствительные к кислороду и влаге. Спектр ^{11}B ЯМР этих соединений в дейтеробензоле содержит дублеты $\delta = 18.9$ ($^1J_{\text{B,H}} = 149$ Гц) для *трет*-бутильного и $\delta = 21.9$ ($^1J_{\text{B,H}} = 158$ Гц) для *орто*-ксилольного производных. Такие значения хорошо согласуются с известными данными для *трет*-бутильного производного ($\delta = 18.9$, $^1J_{\text{B,H}} = 152$ Гц), которое впервые было получено как минорный продукт в синтезе 2-бromo-2,3-дигидро-1*H*-1,3,2-диазаборолидина [55] (Схема 29).

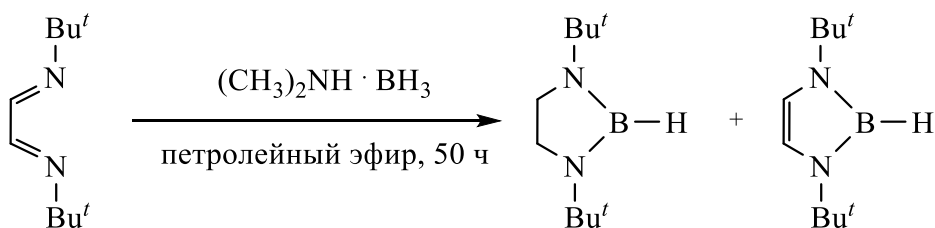


Схема 29

Восстановление щелочными металлами. Восстановление щелочными металлами диазаборолов в различных растворителях сопровождается образованием множества продуктов, а именно комплексов, содержащие фрагменты молекул растворителя. По-видимому, при восстановлении образуется промежуточная активная частица, которая взаимодействует с окружающими её молекулами, в том числе с

молекулами среды [63]. Восстановление металлическим калием в различных растворителях приводит к образованию 2-гидро-1,3,2-диазаборолы (от 12 до 70 %) и диметиламинового производного – в ТМЭДА, бензильного – в толуоле и 2-метокси-1,3,2-диазаборолы – в диметоксиэтаноле (Схема 30) и другим продуктам, в том числе димерному производному с прямой связью бор–бор, в различных соотношениях.

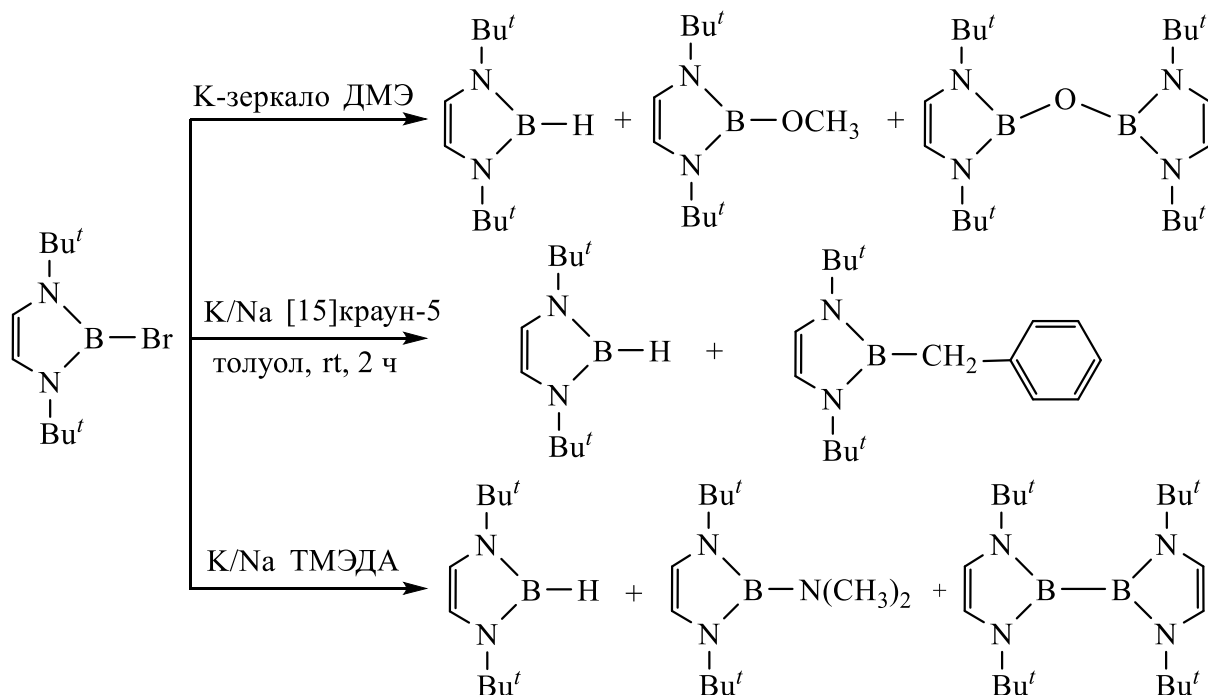


Схема 30

В неполярных углеводородных растворителях преобладают димерные продукты, хотя образование боргидридов тоже было зафиксировано. При восстановлении 2-бromo-2-*трет*-бутил-1,3,2-диазабороло[1,5- α]пиридина в гексане и 2-бromo-1,3-диэтил-1,3,2-бензодиазаборолы в пентане натрий-калиевым сплавом основными продуктами являются соединения, содержащие связь бор–бор [63, 65, 73] (Схема 31).

Бис-(2-бromo-2-*трет*-бутил-1,3,2-диазабороло[1,5- α]пиридинил) – это первое структурно охарактеризованное димерное диазаборольное соединение. Основные длины связей и углы представлены в Таблице 3. Двугранный угол между лигандами составляет 85.6° , то есть плоскости фрагментов практически перпендикулярны друг другу. Расстояние B(1)–N(1) и B(1)–N(2) указывает на кратное связывание, при этом B(1)–N(1) несколько длиннее, чем B(1)–N(2).

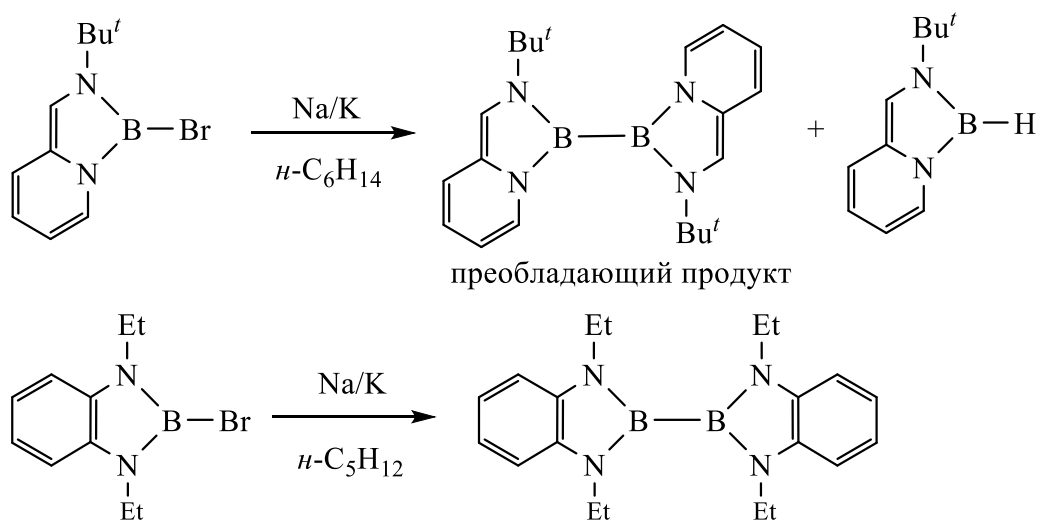


Схема 31

Таблица 3. Основные длины связей и углы бис-(2-бромо-2-*трет*-бутил-1,3,2-диазабороло[1,5- α]пиридинила).

Связь	Длина связи, Å	Угол	Значение угла, °
B(1)–B(2)	1.697(3)	N(1)–B(1)–N(2)	103.0(1)
B(1)–N(1)	1.452(2)	N(1)–B(1)–B(1A)	123.8(1)
B(1)–N(2)	1.436(2)	N(2)–B(1)–B(1A)	133.2(1)
N(1)–C(1)	1.420(2)		
N(2)–C(6)	1.399(2)	Диэдральный угол	Значение угла, °
C(1)–C(6)	1.350(2)	N(1)–B(1)–B(1A)–N(1A)	85.6

При восстановлении диазаборолов в ТГФ литием в присутствии нафталина при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, образуется соединение, содержащее связь бор–литий, и являющееся борил-анионом. Оно получено и охарактеризовано в 2006 году группой японских учёных Сегавы, Ямашита и Нозаки (Segawa, Yamashita, Nozaki) по реакции восстановления *N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-бромо-1,3,2-диазаборолола (Схема 32) [58]. Особенностью восстановления 2-галогенодиазаборолов с целью получения бориллития является сложность выделения продукта и низкие выходы (не более 30 %). Вероятно, это напрямую связано с образованием активной промежуточной частицы, образующейся на первой стадии восстановления [63].

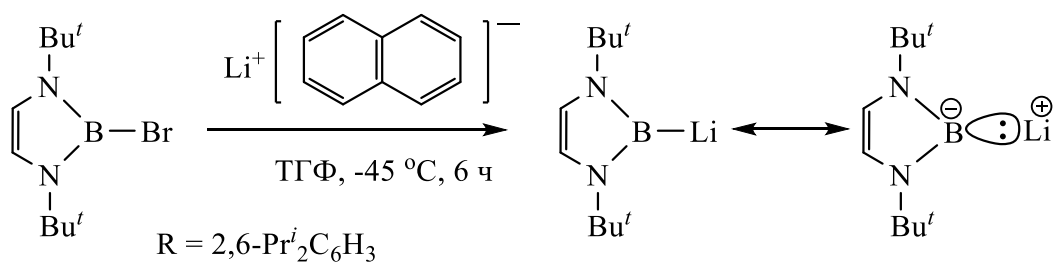


Схема 32

Легко заметить, что борил-анион, способный образовываться на базе 1,3,2-диазаборолинов является электронным аналогом N-гетероциклических карбенов (Рисунок 5).

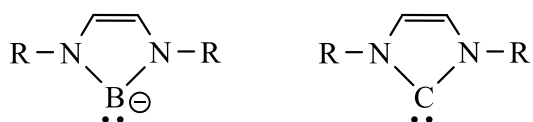


Рисунок 5

Идея получения борил-аниона зародилась задолго до 2006 года. С 1952 года было сообщено о нескольких примерах, утверждающих существование борорганических солей щелочных металлов как реакционноспособных интермедиатов, однако выделить и охарактеризовать соединения подобного строения так и не удалось. [63, 74, 75].

Бориллитий кристаллизуется из диметоксиэтана и содержит молекулы координационного растворителя в ячейке. Один из атомов кислорода молекулы диметоксиэтана координируется на соседний атом лития, что приводит к образованию димерной структуры. Длина связи бор–литий составляет 2.291 Å, что на 8.5 % больше, чем сумма ковалентных радиусов (2.11 Å) атомов бора и лития [76]. По сравнению гидробораном, получающемся при его гидролизе, в бориллитие связи В–N длиннее (1.420 Å в гидроборане и 1.466 Å в бориллитие), а угол N₁–B–N₂ меньше на 6° (105.2° и 99.2° соответственно). Эти значения в бориллитие отличаются от рассчитанного свободного борил-аниона (длина связи В–N 1.475 Å, угол N–B–N 97.7°) [77], что говорит о высокой поляризации связи бор–литий и анионном характере борного центра в соединении. Данные ЯМР спектроскопии подтверждают этот факт, так как в спектрах ЯМР ¹¹B и ⁷Li наблюдаются синглеты, что говорит об отсутствии взаимодействия атомов бора и лития.

Синтез бориллития стал новой ступенью в развитии химии диаборольных соединений. Борил-анион, как уже отмечалось, изоэлектронен N-гетероциклическим карбенам. Объёмные ароматические заместители стабилизируют анион без снижения его реакционной способности, что позволяет ему проявлять себя в реакциях как активную нуклеофильную частицу. Общая характеристика реакций бориллития с различными электрофильными реагентами представлена на Схеме 33. Получение бориллития позволило сделать колоссальный прорыв в химии соединений со связью бор–металл. На сегодняшний день известны соединения со связью бор–магний [72] бор–цинк [78], бор–медь [78–80], бор–серебро, бор–золото [79], бор–гафний, бор–титан [32, 81], бор–скандий, бор–иттрий, бор–лютеций [82], полученные при взаимодействии бориллития с различными неорганическими и металлоорганическими соединениями. Эти превращения его представлены на Схеме 34.

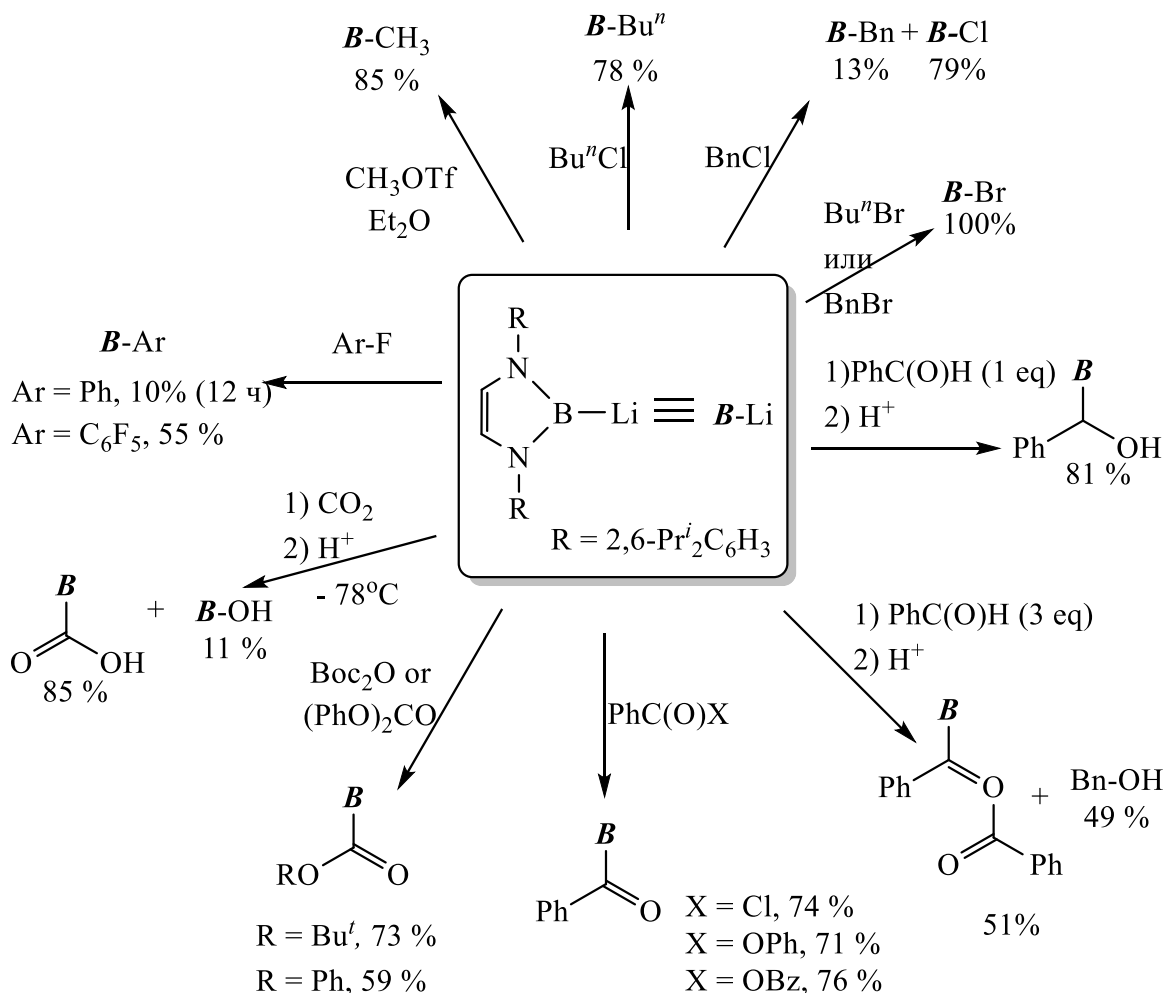


Схема 33

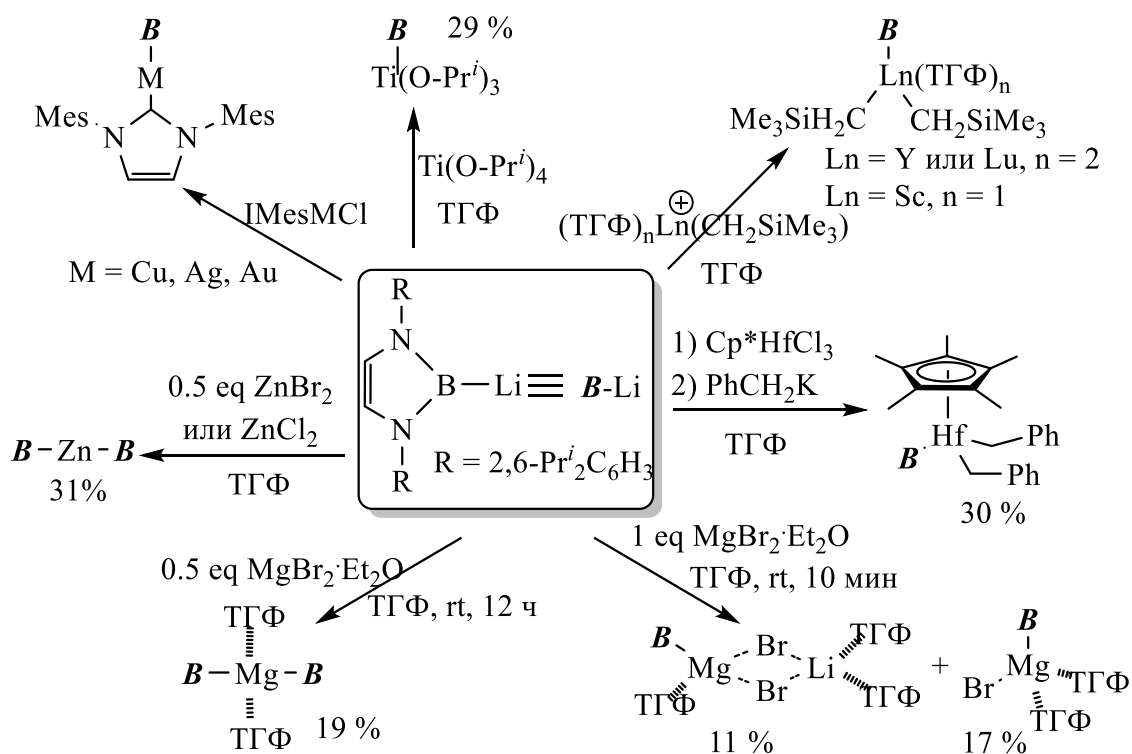


Схема 34

1.2.3. Комплексы бора с лигандом dpp-bian.

Первое соединение бора с dpp-bian было получено в 2002 году группой канадских ученых под руководством Дженкинса [83], который показал, что производные элементов 13 группы с dpp-bian образуются при взаимодействии галогенидов (бромидов и хлоридов) элементов с dpp-bian в хлористом метиле (Схема 35). В образующемся соединении лиганд нейтрален. Больше исследований соединений бора с dpp-bian не проводилось.

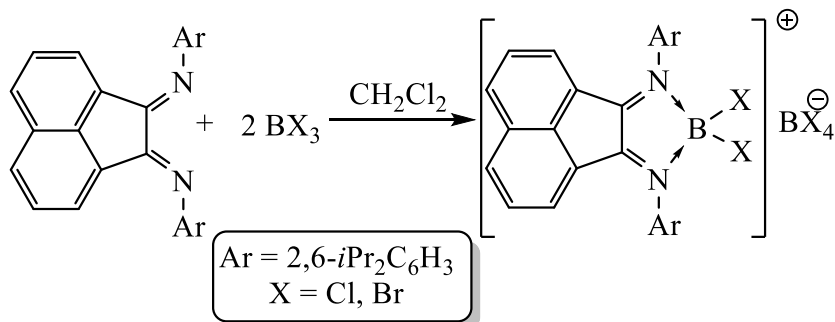


Схема 35

1.3. Реакции гидроаминирования.

Гидроаминирование – процесс присоединения аммиака, первичных или вторичных аминов по кратной связи, протекающий с образованием связи углерод–азот. Азотсодержащие соединения, такие как амины, енамины, имины – это ценная и коммерчески важная группа органических соединений, химических реактивов и фармацевтических препаратов [84]. Несмотря на обилие синтетических путей, гидроаминирование – прямое образование новой C–N связи по реакции присоединения амина к ненасыщенной связи углерод–углерод – имеет исключительное значение, поскольку является *атом-экономичной* стратегией. Реакции гидроаминирования термодинамически возможны при нормальных условиях (несмотря на экзотермичность, они почти энергонеутральные, так как имеют отрицательную энтропию, в частности в межмолекулярном варианте) [85, 86], однако они имеют высокий энергетический барьер. [2+2]-Циклоприсоединение аминогруппы к кратной углерод–углеродной связи запрещено орбитально при термическом воздействии, но может быть инициировано световым излучением. Использование и термического, и светового воздействия можно избежать, проводя реакции в присутствии катализаторов [87].

Частной проблемой реакций гидроаминирования является возможность контроля региохимии: селективного получения марковниковского или анти-марковниковского продукта. Каталитическое получение анти-марковниковского продукта присоединения аминов к олефинам было внесено в список так называемых «Десяти вызовов катализа» [88]. Однако на сегодняшний день уже достаточно примеров комплексов, на которых был получен анти-марковниковский продукт с высокой (но всё же отличной от 100 %) энантиоселективностью. Традиционным является продукт присоединения по Марковникову, и с развитием нового поколения катализаторов это стало довольно легко осуществимым процессом. Более сложной и актуальной задачей является превращение сильно основных аминов, таких как аммиак, а также достижения адекватного контроля за региоселективностью процесса. Не менее актуальным является осуществление гидроаминирования неактивных молекул, таких как этилен.

За последнее десятилетие интерес научного сообщества к реакциям гидроаминирования непрерывно возрастает. В то время как на более ранних стадиях развития как катализаторы преимущественно использовались соединения щелочных и лантаноидов, сегодня внимание исследователей переместилось на цирконий, титан и поздние переходные металлы, а также на комплексы непереходных элементов

(щелочноземельные металлы, 13 группа), и «безметалльный» катализ – катализ на разобщённых льюисовских парах (frustrated Lewis pair). Преимущественно используются гомогенные катализаторы, в связи с чем активно развивается синтетическая составляющая направления изучения реакций гидроаминирования: получение новых каталитически активных соединений.

По числу взаимодействующих молекул реакции гидроаминирования можно разделить на два больших класса: взаимодействие между двумя молекулами – межмолекулярное (интермолекулярное) гидроаминирование и внутримолекулярное (интрамолекулярное), когда в одной молекуле присутствует и непредельный фрагмент, и аминогруппа. Оба типа реакций могут проходить как по правилу Марковникова, так и против него.

Основой системы, являющейся катализатором реакций гидроаминирования, как правило, является металл, а точнее его комплекс на основе различных лигандов. Использование хиральных лигандов даёт возможность проводить энантиоселективные реакции. Комплексы различных металлов специфичны к субстратам. Так, металлокомплексы поздних переходных металлов – наиболее эффективные на сегодняшний день катализаторы реакций внутримолекулярного гидроаминирования алкенов, алкинов, диенов и алленов и активно используются в синтезе природных алкалоидов и полициклических азациклов [89, 90]. В частности, комплексы золота применяются в реакциях гидроаминирования с целью получения биологически активных соединений [91, 92]. Соединения палладия активно используются в реакциях активации этилена [93–95].

Металлокомплекс активирует одно из соединений и таким образом механизмически реакции гидроаминирования делятся на начинающиеся с активации непредельного соединения (или фрагмента, если речь идёт о внутримолекулярном гидроаминировании) и начинающиеся с активации амина (аминогруппы непредельной молекулы) [96]. Далее будут рассмотрены наиболее интересные результаты в этой области за последнее пятилетие.

1.3.1. Каталитическое гидроаминирование на комплексах переходных металлов.

Комплексы щелочноземельных металлов как катализаторы реакций гидроаминирования имеют специфику: преимущественно катализируемые ими реакции

– внутримолекулярное гидроаминирование aminoalkенов, но имеются данные о межмолекулярном гидроаминировании алкенов [97], а также алкинов [98].

В основном активность проявляют комплексы кальция и магния, однако в литературе также встречаются реакции, катализируемые соединениями стронция [97, 99, 100]. Катализаторами выступают амидные [97, 100, 101], феноксиаминовые [102, 103], дииминовые [98, 99, 104], диаминовые [105], бис-имидазолиновые [106], бис-имидазолиновые боратные [107], трис-оксазолинил боратные [108], амидо-бис-оксазолиновые [109], β -дикетоиминатные [110].

Примеры комплексов щелочных и щелочноземельных металлов, катализирующих реакции гидроаминирования, представлены на Рисунке 6. В зависимости от субстратов и условий выходы продуктов варьируются от 30 % до практически 100 % (>99 %). В равных условиях комплексы кальция оказываются более эффективными, чем стронция

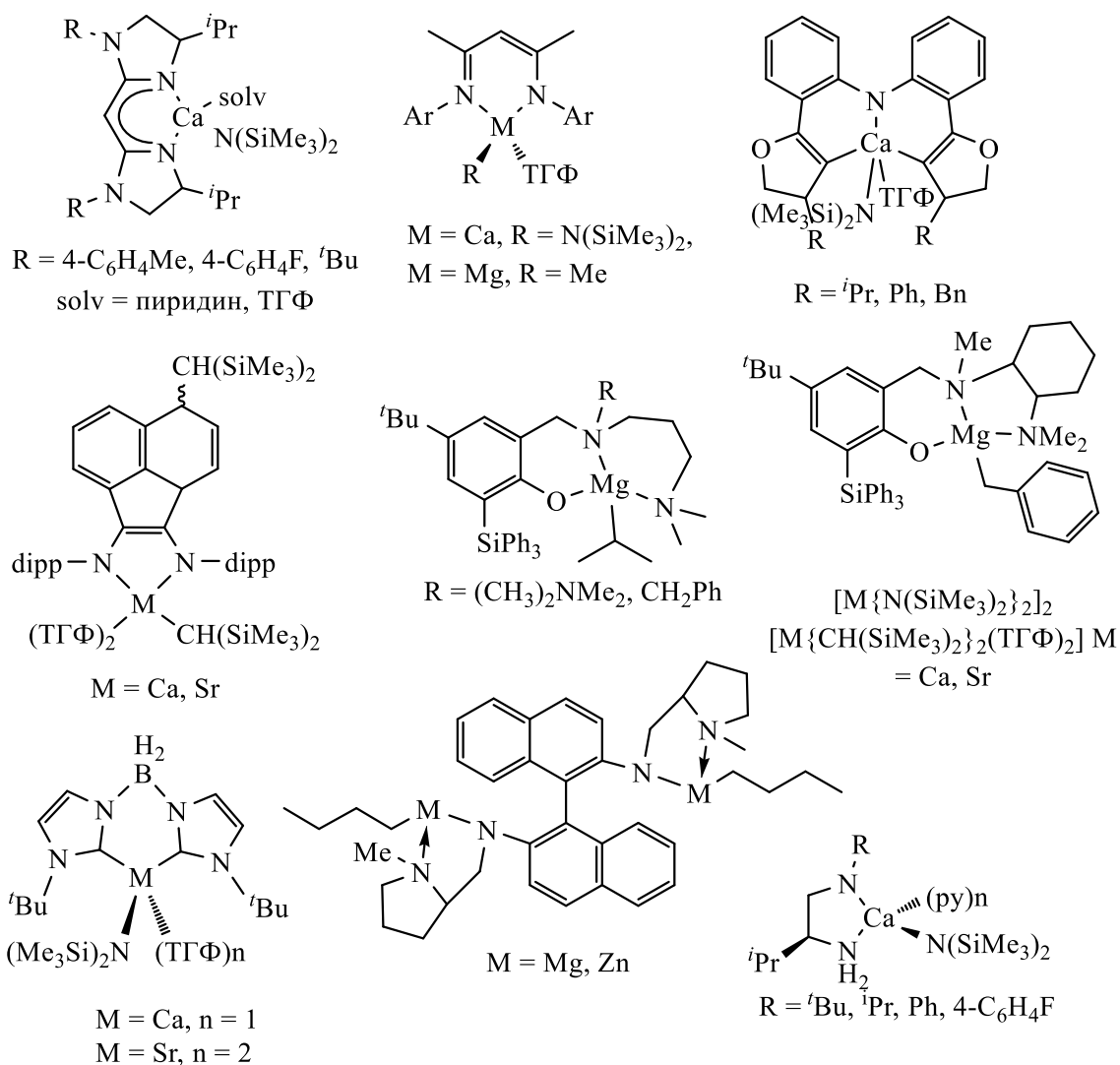


Рисунок 6

Значительным достижением последних стала реализация энантиоселективного катализа с участием в качестве катализаторов реакций гидроаминирования соединений щелочноземельных металлов. Благодаря использованию оптически активных комплексов были получены стереоизомерные продукты. При использовании магниевых комплексов удалось достичь высокой энантиоселективности внутримолекулярного гидроаминирования аминокленов (ее до 90%) [103].

Общая схема каталитического цикла на комплексах щелочноземельных металлов (на примерах кальциевых и стронциевых комплексов) включает в себя несколько стадий [97, 110] (Схема 36). Вначале аминогруппа координируется на металлокомплекс, вытесняя один из лигандов из координационной сферы металла. Затем это соединение взаимодействует с двойной связью, образуя переходное координационное соединение с четырёхчленным циклом, включающим металл комплекса катализатора, атом азота амина и два атома углерода, образовавших двойную связь алкена (стадия внедрения). Далее протекает перегруппировка (дециклизация) комплекса, в результате чего образуется новая связь углерод–азот, и при взаимодействии с новой молекулой амина происходит протонолиз соединения и выброс продукта, а кальциевый комплекс с координированной на него аминогруппой новой молекулы субстрата снова возвращается в каталитический цикл.

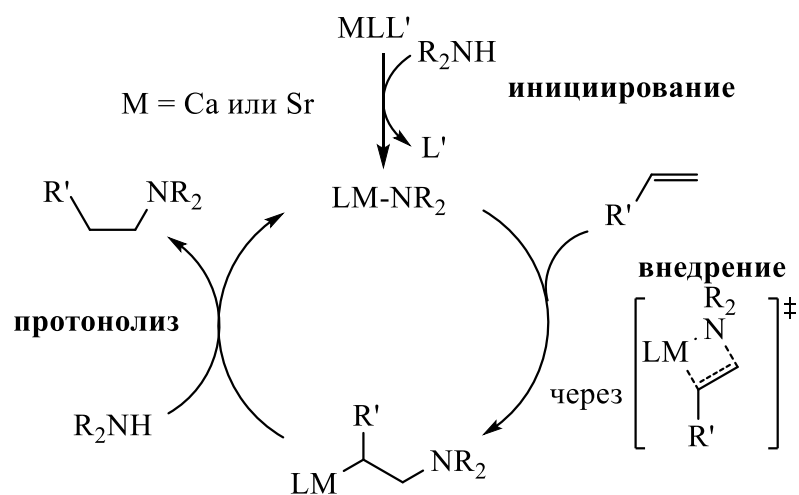


Схема 36

Элементы 13 группы. Менее изученной является область использования в качестве катализаторов реакций гидроаминирования непредельных соединений комплексов металлов 13 группы. В литературе встречается лишь несколько примеров таких комплексов (Рисунок 7). Тем не менее, данное направление исследований

представляет большой интерес в связи с доступностью некоторых из элементов, например бора и алюминия. Комплексы алюминия и галлия используются в качестве катализаторов внутримолекулярного гидроаминирования алкенов [111], межмолекулярного гидроаминирования и гидроарилирования алкинов [7, 113, 114].

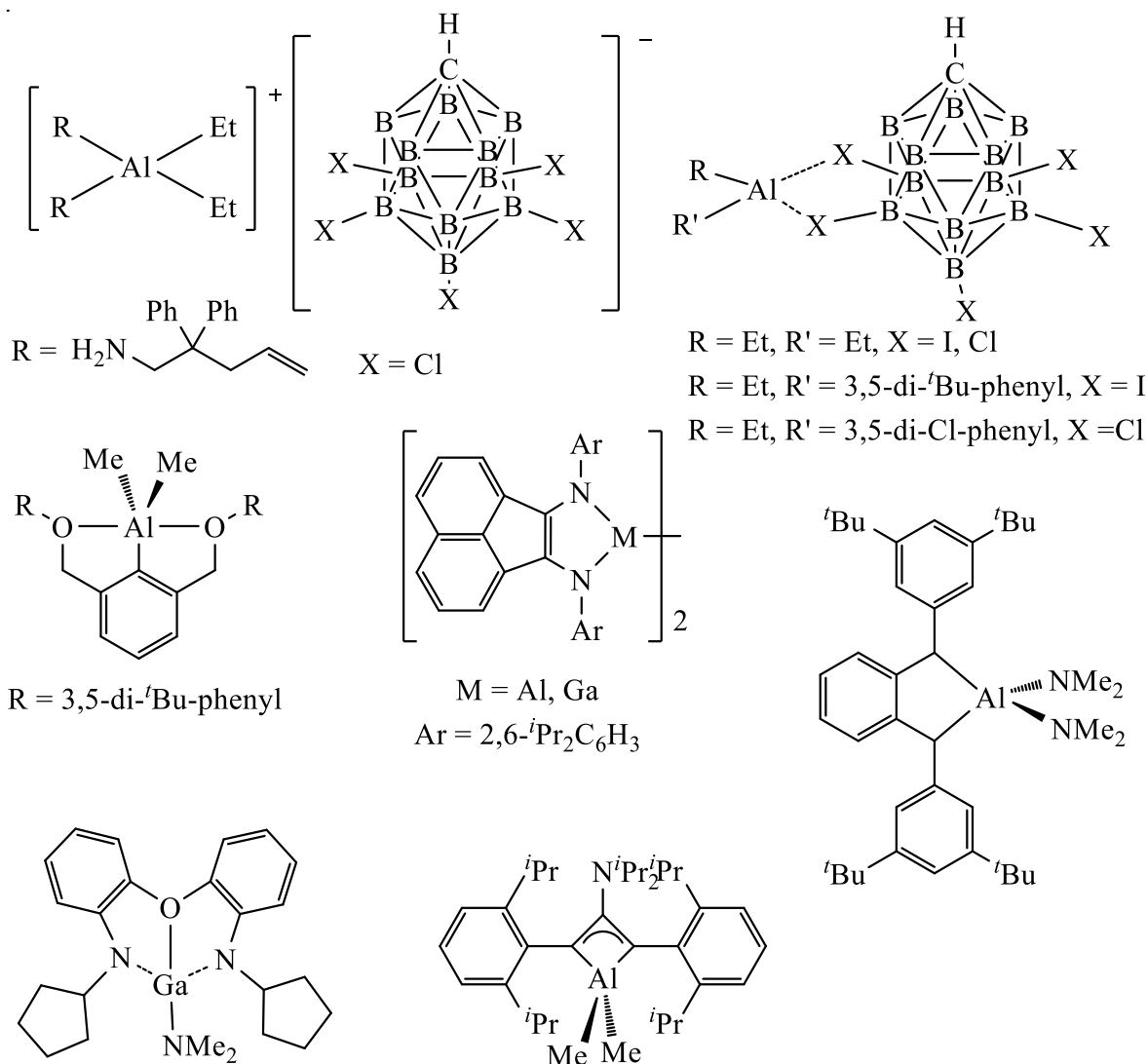


Рисунок 7

Коллер (Koller) и Бергман (Bergman) проводили циклизацию аминопентенов на гуанидинатных, дииминовых и ОСО-пинцерных комплексах, а также нейтральных и катионных алюминиевых соединениях, содержащих в координационной сфере карборановое ядро. Во всех случаях температура проведения реакций превышала 100 °С. Конверсия в реакциях циклизации для терминальных аминоалкенов практически не зависит от наличия или отсутствия объёмных заместителей в цепи аминоалкена и составляет в среднем 70–90 %. Для интернальных аминоалкенов такие

реакции не идут. Была установлена следующая закономерность: катионные комплексы оказались в среднем эффективнее на порядок по сравнению с нейтральными молекулами [111, 112]. Как и в случае комплексов щелочноземельных металлов, было предположено, что гидроаминирование происходит через стадию образования циклического комплекса (Схема 37).

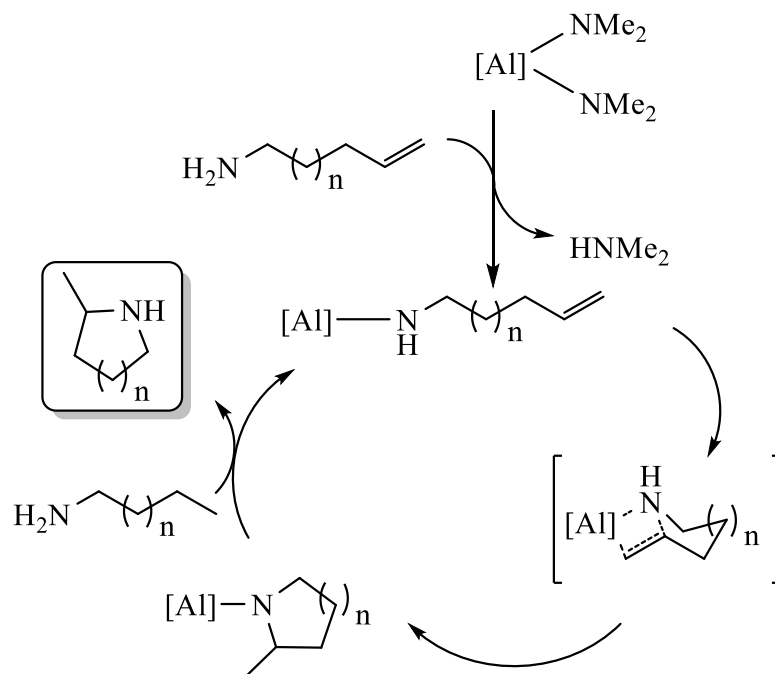


Схема 37

В ИМХ РАН были осуществлены каталитические реакции межмолекулярного гидроаминирования алкинов первичными и вторичными аминами на комплексах алюминия [114]. При этом были достигнуты высокие выходы продуктов (до 87 %), а температура проведения реакции не превышала 110 °С. Галлиевые комплексы показали себя эффективными катализаторами в реакциях гидроаминирования терминальных алкинов [7, 113]. В частности, каталитическая активность биядерного галлиевого комплекса на основе dpp-bian лиганда – дигаллана [6] – оказалась сравнимой с активностью комплексов на основе переходных металлов, например, [Ir(биспиразолилметан)(CO)₂][BArF₄] (Ar = 3,5-бис(трифторметил)фенил), [115] [(3-иминофосфин)Pd(аллил)][OSO₂CF₃], [116] и Ti(NMe₂)₄ [117]. В этих процессах амины присоединяются по кратной связи по правилу Марковникова.

1.3.2. Каталитическое гидроаминирование на комплексах переходных и редкоземельных металлов.

Соединения подгруппы меди известны как катализаторы реакций гидроаминирования. Соединения серебра, например, используются во внутримолекулярном гидроаминировании тройной связи, в частности, одним из практических их применений является получение индолов [118]. Катализаторами могут выступать как комплексы серебра с бидентатными лигандами, получаемые *in situ* [119], так и соли, например, трифлаты, иодиды [120]. Серебряные соли суперкислот (OTf, BF₄, SbF₆) являются обязательным компонентом каталитических систем на основе палладия, катализирующих реакции гидроаминирования. [91, 92, 120, 121]. На соединениях золота преимущественно реализуются реакции межмолекулярного гидроаминирования [91, 92, 122–124]. При гидроаминировании алленов на соединениях золота при подборе оптимальных условий и реагентов, возможно достижение энантиселективности до 86 % *ee* [124]. Вследствие нетоксичности золотые производные охотно используются в синтезах биологических и фармакологических органических соединений, таких как бензодиазепинов, причём при помощи катализатора на основе золота был реализован короткий одностадийный *атом-экономичный* путь получения этих соединений (Схема 38) [91, 92].

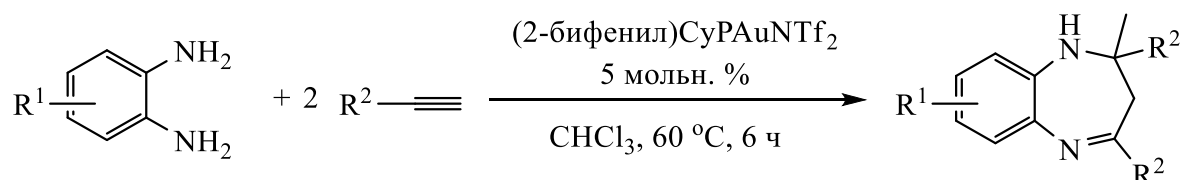


Схема 38

На соединении меди было осуществлено гидроаминирование терминальных алленов, протекающее против правила Марковникова [125] (Схема 39).

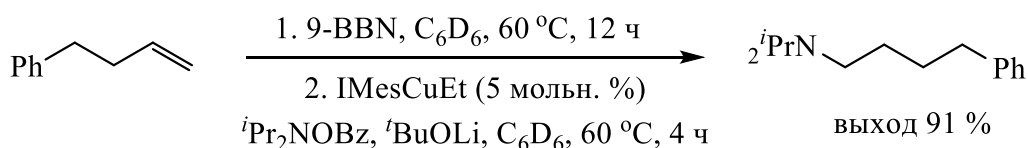


Схема 39

На соединении меди CuTPA (TPA = трис-(2-пиридилметил)амин) были проведены бессольватные реакции гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена [126]. И в том, и другом случае выходы продуктов гидроаминирования превышали 90 %. Примечательно, что катализатор, извлечённый из реакционной смеси и очищенный, был вновь использован, при этом его эффективность практически не изменилась.

В 2011 году Питер Ройски (Peter Roesky) с сотрудниками показали, что декаметилдицинкоцен ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{Zn}_2$) катализирует реакции межмолекулярного и внутримолекулярного гидроаминирования алкинов [127]. В реакции 2,4,5-триметиланилина с фенилацетиленом каталитический потенциал комплекса ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{Zn}_2$ оказывается значительно выше в сравнении с комплексами золота, титана и соединениями меди. Кроме ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{Zn}_2$ в этой реакции каталитическую высокую активность проявляют цинковые соединения, не содержащие связи металл–металл, такие как $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}$ и Et_2Zn (Схема 40) [128].

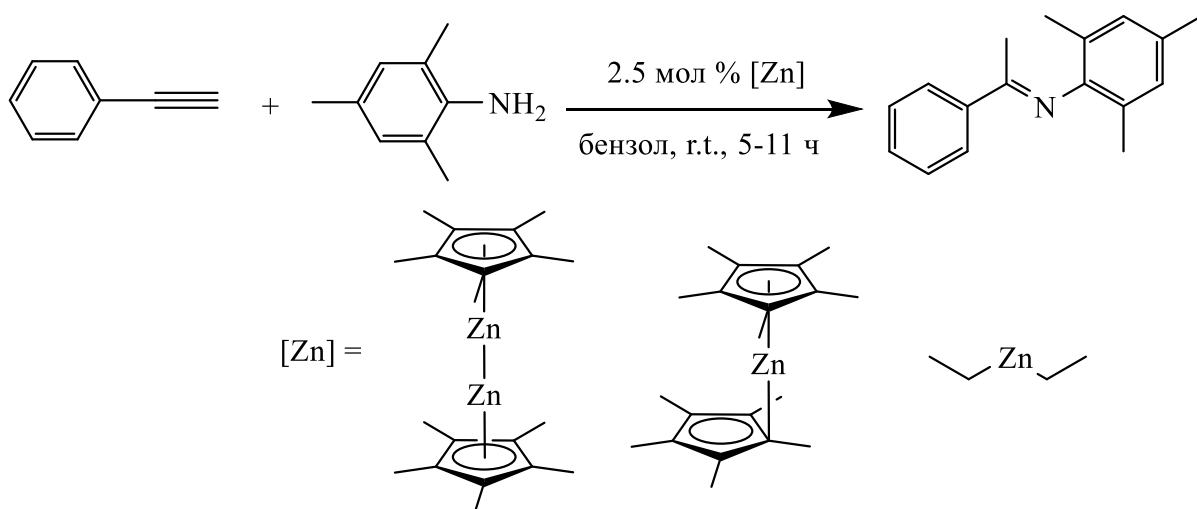


Схема 40

Гидроаминирование терминальных и интернальных алкинов первичными алкиламинами и гидразинами было осуществлено на амидинатных комплексах титана (5–10 % мольных). Катализатор оказался толерантным ко многим функциональным группам, таким как эфирные, защищённые спиртовые и иминовые. Удалось значительно снизить температуру процесса: для алкиламинов она не превысила 65 °С, для ароматических аминов возможно протекание реакции даже при комнатной температуре [129]. Титановый комплекс для этой реакции может быть также получен *in situ*. (Схема 41).

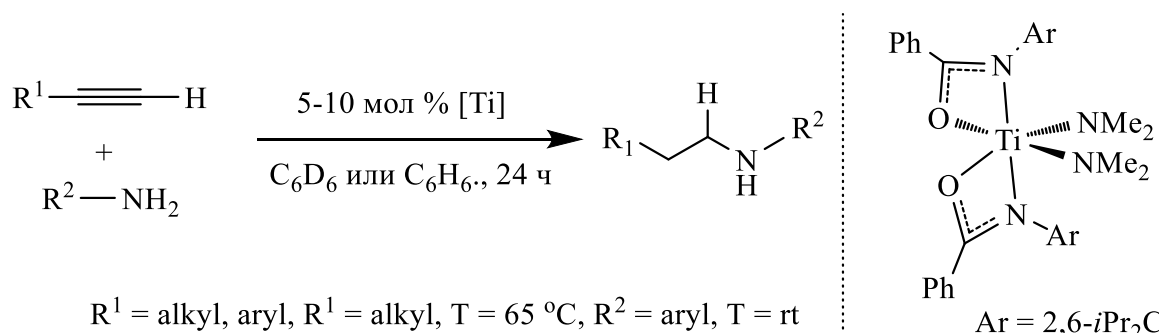


Схема 41

Традиционно обладающие самым высоким каталитическим потенциалом металлы подгрупп платины и палладия не остались в стороне при развитии каталитических реакций гидроаминирования. Преимуществами катализаторов на их основе являются высокая эффективность (высокие значения TON и TOF), стабильность, однако недостатком является высокая стоимость. Десятки комплексов палладиевой и платиновой триад были испытаны в реакциях гидроаминирования, демонстрируя высокий процент выхода продуктов, селективность.

Несмотря на то, что первый пример гидроаминирования этилена был реализован в 1971 году на комплексах родия [130], сегодня гидроаминирование неактивных алкенов остаётся актуальной тенденцией в гидроаминировании на комплексах переходных металлов – платине [93–95] и родии [131]. Впервые осуществлённая реакция гидроаминирования этилена проходила под давлением 100 атмосфер, сегодня эта цифра снизилась почти в 20 раз. Изменяя лиганд, растворитель, дополнительный компонент (серебряную соль), можно добиться высокой селективности и практически 100 % выхода конечного продукта (Схема 42) [93]. При гидроаминировании этилена анилином катализаторе Брюне (PtBr₂/Br[−]) также варьируя условия можно получить как N-этил-анилин, так и продукт гетероциклизации – 2-метил-хинолин [94].

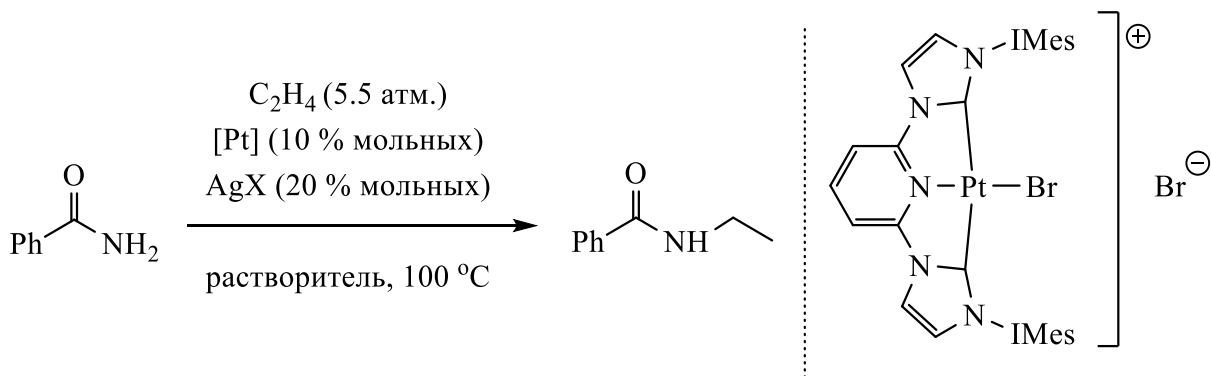


Схема 42

Другой важной тенденцией является гидроаминирование на комплексах металлов платиновой и палладиевой групп при комнатной температуре. Например, на соединении родия протекает гидроаминирование ароматических ацетиленов при 25 °С с выходами до 87% (Схема 43) [132].

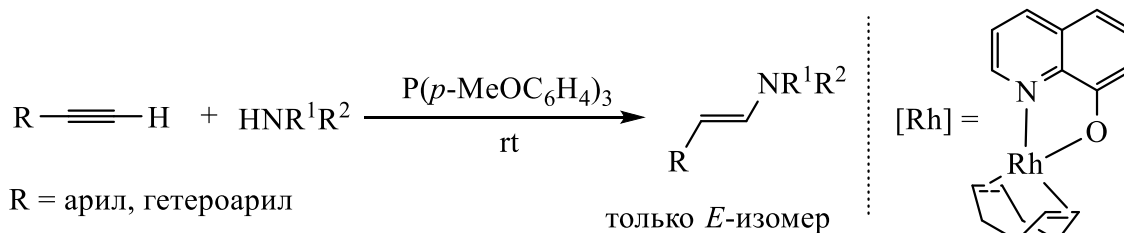


Схема 43

N-Арил-иминофосфиновые производные палладия позволяют проводить при комнатной температуре гидроаминирование алленов, в частности, протекающее против правила Марковникова (Схема 44) [133].

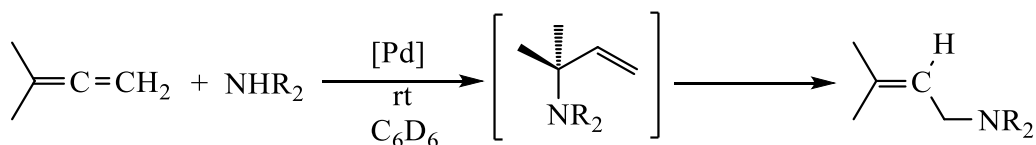


Схема 44

На комплексах иттрия и лютеция был реализован катализ гидроаминирования незамещённых неактивных алифатических 1-алкенов первичными ароматическими и алифатическими аминами с выходами вторичных аминов свыше 90 %, региоселективность при этом не превышала 50–60 % (Схема 45) [134].

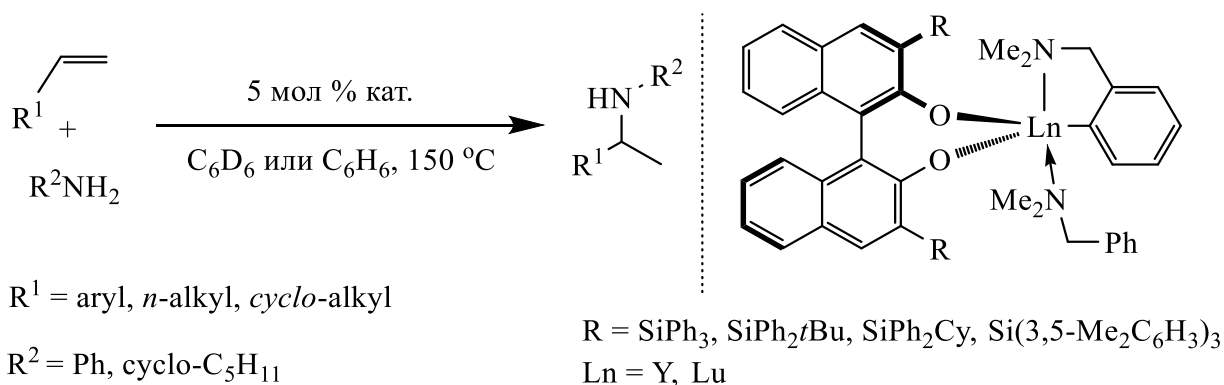


Схема 45

1.3.3. «Безметалльный» катализ: катализ на разобщенных Льюисовских парах (Frustrated Lewis pair catalysis, FLP).

Катализ на разобщенных льюисовских парах – это разновидность безметалльного катализа, где катализаторами выступают соединение или смеси, содержащие льюисовское основание и льюисовскую кислоту, но которые, в силу стерических факторов не могут образовать аддукт [135]. Большинство из известных на сегодняшний день реакций, катализируемых разобщенными льюисовскими парами, задействуют катализатор в стехиометрических количествах.

В 2013 году Штефан (Stephan) и Махди (Mahdi) показали способность $B(C_6F_5)_3$ катализировать присоединение аминов к алкинам, реализуя, таким образом, безметалльный подход к каталитическому гидроаминированию и получение продукта присоединения по Марковникову [136]. Кроме того, после гидроаминирования боран может также быть использован для дальнейшей безметалльной гидрогенизации, таким образом, один катализатор требуется для пошагового получения амина в одном реакторе (ампуле).

Реакции гидроаминирования на разобщенных льюисовских парах проходят в каталитических условиях. Медленное добавление терминального алкина к раствору вторичного ароматического амина и 10% мольных $B(C_6F_5)_3$ при комнатной температуре за 10 часов приводит к образованию енамина с выходами 54–84 % (Схема 46).

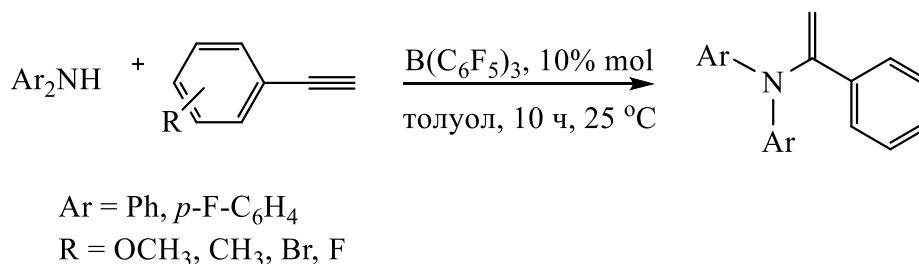


Схема 46

Каталитический цикл начинается с взаимодействия борана и амина с генерированием цвиттер-иона, который и взаимодействует с алкином. Аналогичное присоединение алкинов наблюдается для разобщённых льюисовских пар состава фосфин/боран [137–139], тиозфир/боран [140] и пиррол/боран [138].

В присутствии ариламмониевого интермедиата аммониевый протон становится кислым и мигрирует на ближайший к борному центру углерод, обеспечивая образование ениминового продукта с одновременным высвобождением $B(C_6F_5)_3$, который может снова вернуться в каталитический цикл. Следует отметить, что постулат об FLP-типе присоединения в предполагаемом механизме объясняет наблюдаемое марковниковское присоединение амина к алкину и также природу енаминового продукта. Кроме того, каталитическое образование енамина требует медленного добавления алкина: в противном случае будет происходить последовательное депротонирование алкина FLP-производным из енамино-борановой пары, результатом чего будет образование иминовой алкилборатной соли. Протекание каталитического гидроаминирования означает, что присоединение амина проходит быстрее, чем депротонирование алкина енамином. (Схема 47).

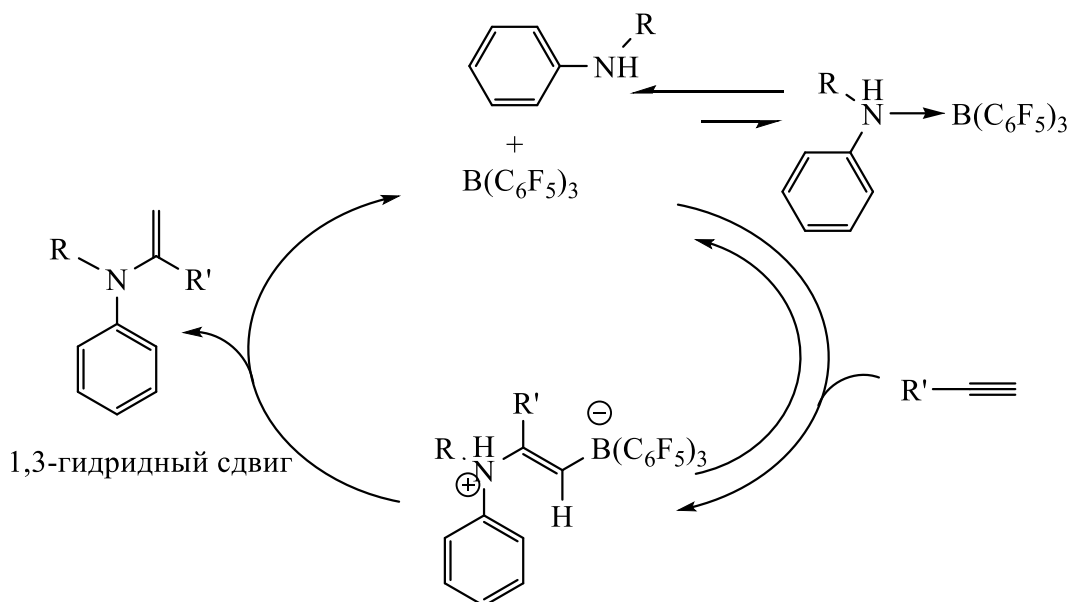


Схема 47

Эффективность катализа на разобщённых ионных парах достаточно высока и сравнима или даже превосходит некоторые металлические катализаторы: выходы продуктов достигают 84%, при этом температура эксперимента практически не превышает комнатную ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для некоторых субстратов (например, для фенилацетиленов, имеющих заместителем фтор в бензольном кольце) возможно протекание реакции и при отрицательных температурах ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) с выходами до 70%. Однако в литературе не встречается данных о гидроаминировании интернальных алкенов.

1.3.4. Гуанидины. Неклассический способ получения гуанидинов – каталитическое гидроаминирование карбодиимидов.

Известно, что азотсодержащие соединения, такие как имины, енамины, гуанидины и другие – это ценная и коммерчески важная группа органических соединений, химических реактивов, биологически активных молекул. [142, 143]. Гуанидиновый фрагмент является одним из фундаментальных звеньев молекул в медицинской и биологической химии, поскольку присутствует во многих биоорганических соединениях: нуклеотидных основаниях (пуринах) [142], аргинине, креатиновых фосфатах [144, 145], веществах, выделенных из земных, морских и пресноводных микроорганизмов, а также высших растений [143]. Некоторые фармацевтические препараты содержат гуанидиновый фрагмент [146–149]. Лугдунам (Lugduname), который является одним из самых эффективных известных подсластителей, содержит уксусную кислоту и функциональные группы, присоединенные к гуанидину [150]. Акацид (Akacid®) – это гуанидин на основе полимера, который действует как мощный биоцид и дезинфицирующее средство [151]. Производные нитрогуанидина используются в качестве детонирующих агентов и инсектицидов [152], катализаторов для переэтерификации растительного масла [153]. Кроме того, соединения, содержащие гуанидиновое ядро, являются потенциально применимыми в таких развивающихся и представляющих интерес областях как инженерия кристаллов, супрамолекулярная химия, и как ионные жидкости [152].

Существует два основных пути синтеза гуанидинов. Первый базируется в основном на стехиометрических некаталитических реакциях, наиболее значимыми реагентами которых являются тиомочевина, изотиомочевина, амидиновые сульфокислоты, цианамиды, карбодиимиды, трифиллгуанидины и производные карбоксимидамида. Этот путь считается классическим методом синтеза гуанидинов [154]. Второй путь заключается в прямом гуанилировании аминов карбодиимидами. Процесс является каталитическим, катализаторами являются различные металлокомплексы, а также некоторые металлоорганические соединения [155] и амиды [156]. Несомненно, второй путь является более эффективным и *атом-экономичным* методом. Рассмотрим некоторые каталитические пути синтеза гуанидинов посредством гидроаминирования карбодиимидов, протекающие в присутствии различных координационных и металлоорганических соединений.

Впервые каталитическое получение гуанидинов было осуществлено в 2003 году Ричесоном (Richeson) с сотрудниками [157]. В качестве катализатора был использован

имидный титановый(IV) комплекс. Каталитический цикл протекает через стадию [2+2]циклоприсоединения карбодиимида по фрагменту Ti=N (Схема 48).

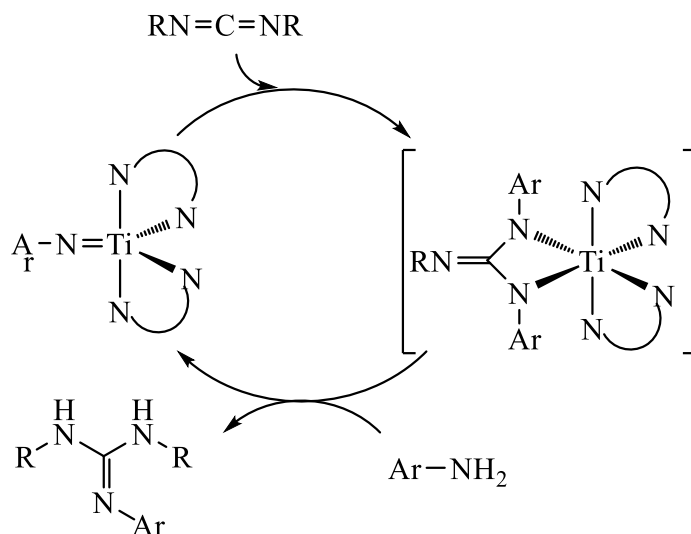


Схема 48

Были достигнуты хорошие выходы для замещённых анилинов, однако, такая реактивность не распространяется на аналогичные комплексы циркония и тантала.

Для металлов был исследован механизм гуанилирования ароматическими аминами в присутствии комплекса ванадия $[V(=NR)X_3]$ (2 мольных %) [158]. Было показано, что механизм гуанилирования включает в себя стадию внедрения карбодиимида по связи азот–ванадий, которая образуется в результате аминолиза связи металл–хлор, и образования амидного интермедиата (Схема 49) [159, 160].

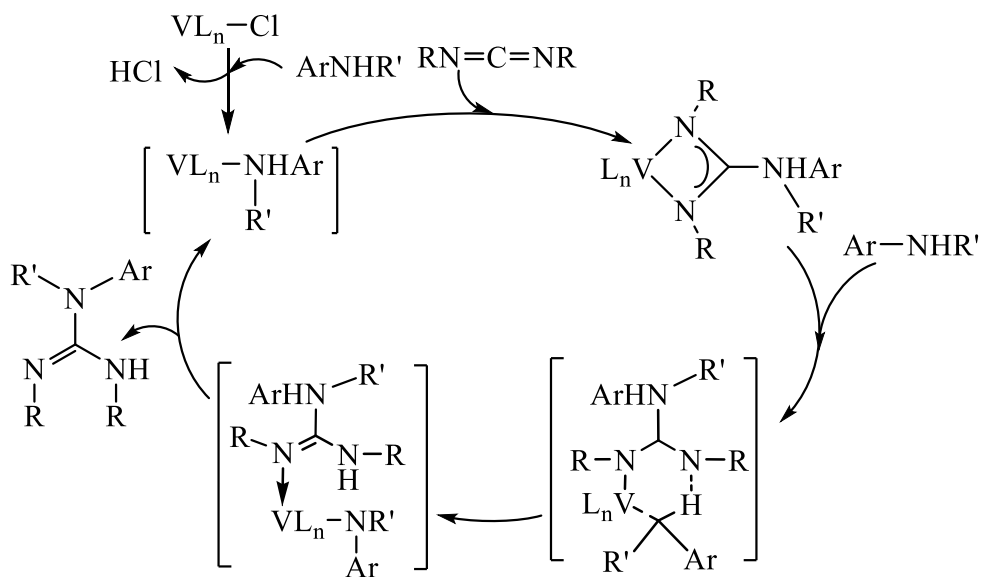


Схема 49

Согласно этому механизму, в реакцию могут вступать также вторичные амины. Кроме ванадиевых, каталитическую активность проявляют также комплексы ниобия, причем комплекс $[\text{Nb}(=\text{N}^t\text{Bu})\text{Bz}_3]$ [161] оказывается более эффективным по сравнению с упомянутым выше соединением ванадия. К настоящему моменту наиболее распространены и изучены каталитические системы на основе таких переходных металлов как титан [157, 162–166], ванадий [158–160], ниобий [167], палладий [166, 168, 169]. Однако описаны и комплексы цинка [166, 170], меди [166] и железа [171], также проявляющие каталитическую активность в реакциях гидроаминирования карбодиимидов. Механизм каталитического процесса, протекающего на комплексах палладия, представлен на Схеме 50.

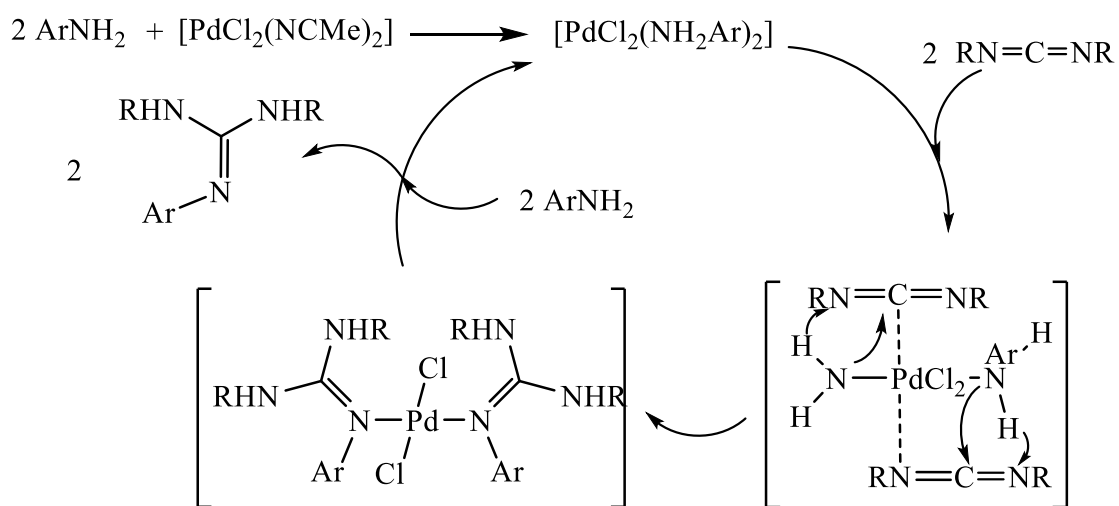
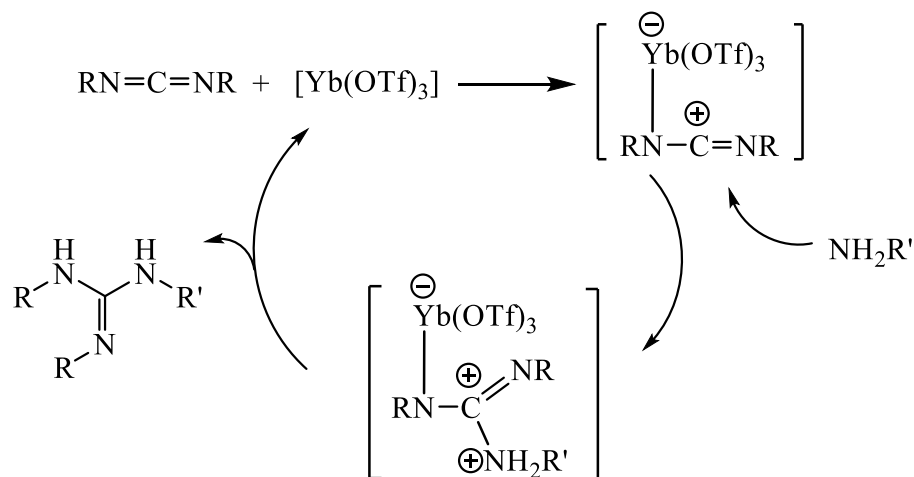


Схема 50

Первый пример катализа реакций гуанилирования на комплексах редкоземельных металлов был продемонстрирован группой учёных под руководством Хоу (Hou) с использованием соединения иттрия $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{NPh})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$ для тетразамещённых гуанидинов и менее реактивных вторичных алифатических аминов [172]. Подобный комплекс иттрия, содержащий силилен-связанный амидоциклопентадиенильный лиганд может также служить в качестве предкатализатора для каталитического гуанилирования различных N–H связей, приводящего к образованию гуанидинов с различными функциональными группами, такими как нитрильная, алкинильная или ароматическая с заместителем галогеном в кольце [173]. К настоящему моменту известны различные комплексы многих лантаноидов, обладающие большей или меньшей каталитической активностью в реакциях гуанилирования карбодиимидов. Большинство таких комплексов



Некоторые простые и легкодоступные соединения металлов главных подгрупп также представляют собой предкатализаторы для реакций гидроаминирования карбодиимидов. Ричесон (Richeson) с сотрудниками использовали замещённый амид лития $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ в реакциях между ароматическими аминами и карбодиимидами. Высокие выходы были достигнуты с различными замещёнными анилинами при комнатной температуре. Чтобы активировать катализатор, в систему добавляли небольшие количества ТМЭДА [184]. Взаимодействие с *n*-бензиламиноанилином приводит к хемоселективному образованию анилид-замещённых гуанидинов.

Неароматические амины, такие как 2,3-диметилиндо́л и ацетамид были преобразованы в соответствующие гуанидины с умеренным выходом. Активность проявляют и гетеробиметаллические комплексы, содержащие литий и лантаноид [179], а также литийорганические соединения, например, $n\text{BuLi}$ [170].

Принимая эту работу в качестве отправной точки, были проведены DFT расчёты, которые показали, что амидные комплексы алюминия могли бы также катализировать этот процесс [185]. Действительно, было показано, что такие соединения алюминия как хлорид, диметиламиноамид и в особенности диметилхлорид способны катализировать присоединение анилинов, в том числе гетероциклических и дизамещённых. Другие коммерческие соединения алюминия, такие как $[\text{AlEt}_3]$, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ или $[\text{AlMe}_3]$ также могут служить в качестве предшественников катализатора в реакциях присоединения аминов, включая ароматические и гетероциклические, к карбодиимидам [186]. Катализаторы толерантны к некоторым функциональным группам (галогены, тройная связь). Изоляция гуанидинатного производного алюминия, активного в реакциях гуанилирования, подтверждает механизм реакции, протекающий через образование амидного производного (механизм на примере комплексов ванадия представлен на Схеме 49). На сегодняшний день в литературе не встречается данных реакциях гидроаминирования карбодиимидов гуанидинами с использованием в качестве катализаторов соединений других элементов 13 группы – галлия и бора.

Соединения магния, в том числе коммерческие, например, $n\text{Bu}_2\text{Mg}$, обнаружили каталитическую активность в реакциях гуанилирования ароматических аминов [170]. Также было установлено, что кристаллическое соединение $[\text{MgBz}_2(\text{ТГФ})_2]$ (1,5 мольных %) катализирует гидроаминирование ароматическими аминами карбодиимидов при комнатной температуре, в то время как $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ для получения аналогичных результатов требует мягкого нагревания реакционной смеси [187]. Соединения более тяжёлых щелочноземельных также были использованы в качестве катализаторов гидроаминирования и карбодиимидов [188]. Амидные комплексы магния, стронция и бария $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{ТГФ})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) были описаны как предкатализаторы гуанилирования ароматических аминов, которые были эффективны при комнатной температуре. К сожалению, попытки расширить рамки этого подхода до алифатических первичных аминов, не увенчались успехом.

Глава II. Результаты и их обсуждение.

2.1. Моноядерные 1,3,2-диазагаллолы на основе dpp-bian.

2.1.1. Получение комплексов $(\text{dpp-bian})\text{GaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**2**) и $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**3**).

Синтез и идентификация соединений $(\text{dpp-bian})\text{GaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**2**) и $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**3**). Окисление *in situ* $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ (**1**) мольным эквивалентом йода в толуоле дает $(\text{dpp-bian})\text{Ga(I)-Ga(I)}(\text{dpp-bian})$, который реагирует с 2-(2-диметиламиноэтил)циклопентадиенидом калия или 2-диметламиноэтилатом калия с образованием моноядерных производных галлия $(\text{dpp-bian})\text{GaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**2**) и $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ (**3**) соответственно (Схема 52).

В обоих случаях происходит изменение цвета реакционной смеси с красно-коричневого, характерного для растворов комплексов, содержащих dpp-bian в форме анион-радикала, на сине-зелёный, характерный для растворов комплексов с дианионным лигандом. Обе реакции включают в себя стадию внутримолекулярного переноса электрона со связи металл-металл на анион-радикальный лиганд. Реакция с алкоголятом калия (получение соединения **3**) протекает при комнатной температуре в течение 12 часов, в то время как для получения **2** требуется нагревание реакционной смеси (80 °C) в течение 3 часов. Раствор отфильтровали от выпавшего бесцветного осадка иодида калия. Соединение **3** было получено с выходом 58 % при концентрировании маточного раствора в виде тёмно-синих призматических кристаллов с температурой плавления 283-287 °C. Сине-зелёные плавящиеся при 190° C кристаллы соединения **2** были получены после замены толуола на диэтиловый эфир, выход составил 50 %. Полученные вещества чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Молекулярные структуры комплексов **2** и **3** определены методом рентгеноструктурного анализа и представлены на Рисунках 8 и 9 соответственно.

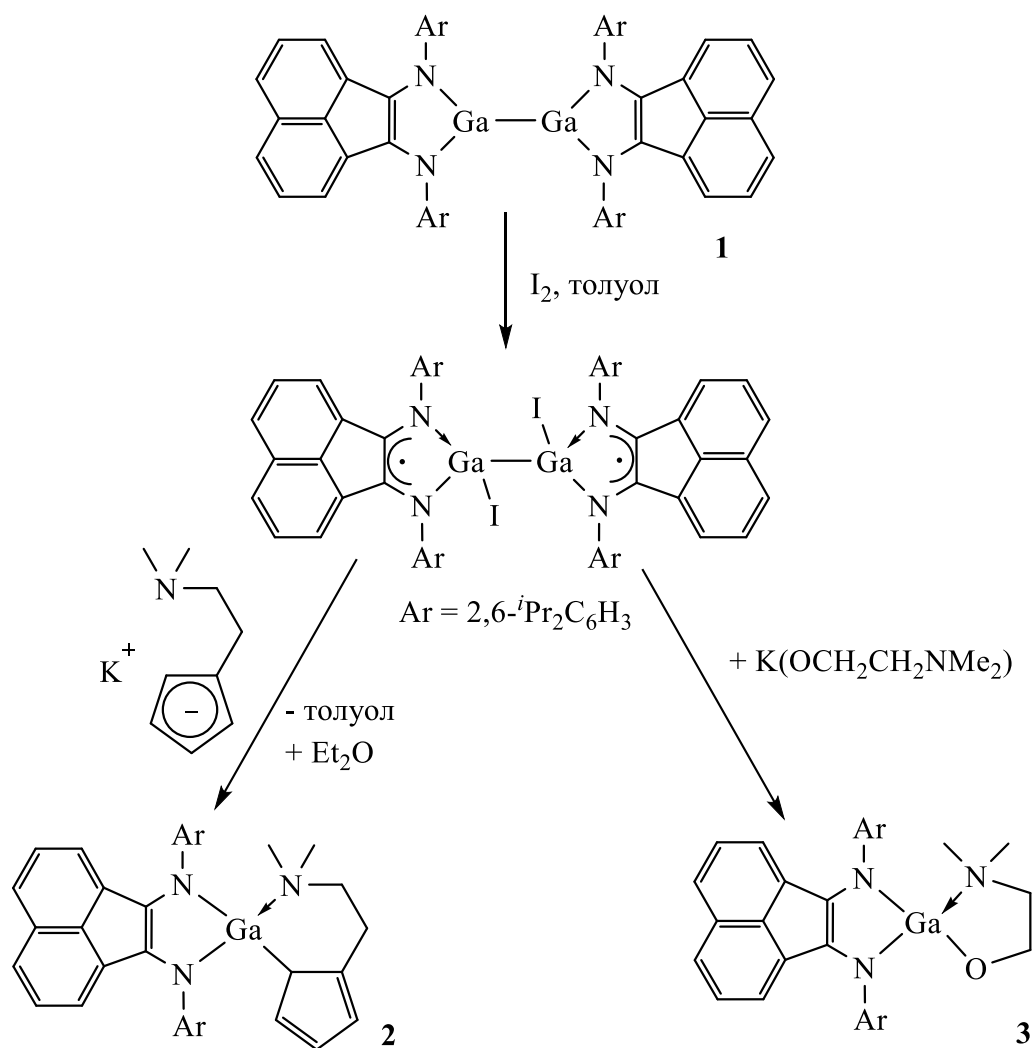


Схема 52

Спектральные исследования соединений **2 и **3**.** Данные ЯМР и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что лиганд в соединениях **2** и **3** находится в форме дианиона. В 1H ЯМР спектрах обоих соединений наблюдаются сигналы ароматических протонов, относящиеся к нафталиновой части и арильным заместителям при атомах азота лиганда в области δ 7.35–6.20 м.д., а также септеты метильных и сигналы метильных протонов изопропильных групп лиганда в области среднего и слабого поля. Для соединения **2** характерно наличие одного плохо разрешенного уширенного септета метиновых протонов при δ 3.71 м.д. и два уширенных дублета метильных протонов при δ 1.41 и 1.24 м.д.. Это свидетельствует об эквивалентности изопропильных групп, а, следовательно, арильных заместителей dpp-bian, которая обусловлена, одинаковым влиянием на них объёмного алкилзамещённого цикlopentadiенильного лиганда, связанного с атомом галлия. В спектре 1H ЯМР соединения **3** за метиновые протоны отвечают два септета при δ 4.10 и 3.85 м.д., за

метильные – набор дублетов в интервале 1.49-1.07 м.д., некоторые из которых перекрываются. Это обусловлено неэквивалентностью ароматических заместителей, возникающей из-за несимметричности алкоксильного радикала, который жёстко связан с атомом галлия (сигналы хорошо разрешены, уширения не наблюдается).

В ИК спектре полученных комплексов наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к двойной связи C=N (**2**, 1329; **3**, 1326 см⁻¹), что согласуется с волновыми числами полос поглощения данной связи в других металлокомплексах с дианионом dpp-bian (1315-1330 см⁻¹) [6, 10, 15, 48, 114].

Молекулярные структуры 2 и 3. Строение молекул соединений **2** и **3** представлено на Рисунках 8 и 9 соответственно. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений **2** и **3** приведены в Приложении. Основные длины связей и углы представлены в Таблице 4. Для сравнения в Таблице 4 также приведены данные по ранее полученному дитиокарбаматному комплексу (dpp-bian)Ga(S₂CNMe₂) (**4**), близкому по структуре к комплексам **2** и **3**.

Соединения **2** и **3** представляют собой комплексы галлия(III) с дианионом dpp-bian. В обеих молекулах атом галлия имеет тетраэдрическую геометрию. Длины связей Ga–N(1) и Ga–N(2) в **2** (средн. 1.913 Å) и в **3** (средн. 1.890 Å) хорошо согласуются со значениями в других четырёхкоординационных комплексах галлия(III) с дианионом dpp-bian, например, в дитиокарбаматном комплексе **4** (средн. 1.877 Å) [48] и соединении (dpp-bian)GaI(Py) (средн. 1.896 Å) [189]. В комплексе **2** циклопентаденильный лиганд η¹-координирован атомом галлия: связь образуется с атомом углерода, расположенным в α-положении по отношению к донорному 2-диметиламиноэтильному заместителю. Благодаря этому происходит формирование стабильного шестичленного металлоцикла, имеющего конформацию «кресло». Связь Ga–C в соединении **2** (1.993(3) Å) хорошо согласуется с таковой в ряду близких комплексов, таких как GaX₂[C₅H₄(CH₂CH₂NMe₂)] (X = Cl, Br, I) (средн. 2.021 Å) [190].

На настоящий момент известно несколько комплексов галлия с алкокси-лигандом Me₂NCH₂CH₂O [191–195]. Они могут быть разделены на два типа: содержащие один или два таких лиганда. В отличие от комплекса **3**, все монолигандные соединения имеют димерное строение с мостиковым атомом кислорода [X₂Ga(μ-O CH₂CH₂NMe₂)]₂ (X = H [191], Cl [195], Me [191], Et [193]). Мономерные комплексы ограничены двумя пятикоординационными соединениями [Me₂NCH₂CH₂O]₂GaX (X = Cl [194], Et [192]). Связь Ga–O в комплексе **3** (1.8307(9) Å) самая короткая среди всех соединений, содержащих фрагмент Me₂NCH₂CH₂O.

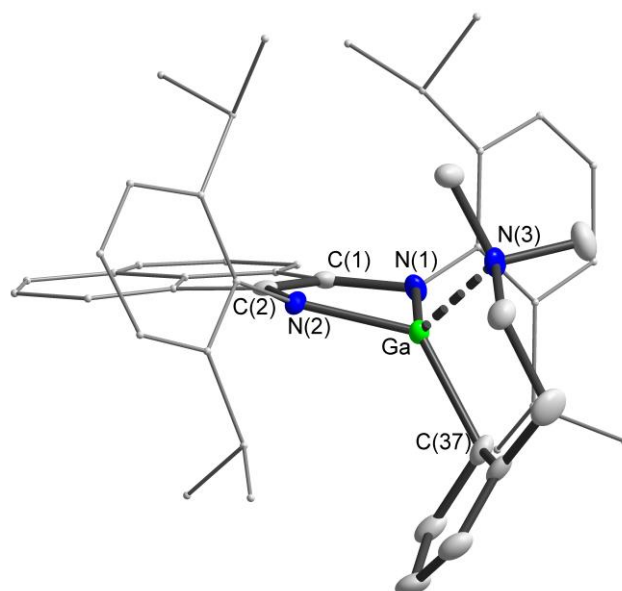


Рисунок 8. Молекулярная структура соединения **2**. Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоциклов.

Таблица 4. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединениях **2–4**.

	2	3	4
Длины связей, Å			
Ga–N(1)	1.9089(18)	1.8930(10)	1.8718(18)
Ga–N(2)	1.918(2)	1.8867(10)	1.8826(17)
Ga–X(1) ^a	2.0809(16)	2.0490(9)	2.3101(8)
Ga–X(2)	1.993(3)	1.8307(9)	2.3132(7)
N(1)–C(1)	1.391(3)	1.3995(14)	1.385(3)
N(2)–C(2)	1.392(3)	1.3931(15)	1.397(3)
C(1)–C(2)	1.367(3)	1.3795(17)	1.373(3)
Углы, °			
N(1)–Ga–N(2)	90.61(9)	91.04(4)	91.41(7)
N(1)–Ga–X(1)	118.79(7)	119.98(4)	120.96(6)
N(2)–Ga–X(1)	109.74(7)	119.61(4)	125.81(6)
N(1)–Ga–X(2)	113.62(10)	120.15(4)	121.49(6)
N(2)–Ga–X(2)	129.80(10)	121.36(4)	122.57(6)
X(1)–Ga–X(2)	96.39(8)	87.95(4)	78.55(3)

^aX(1) = N(3) для **2** и **3**, S(1) для **4**

^bX(2) = C(37) для **2**, O для **3**, S(2) для **4**

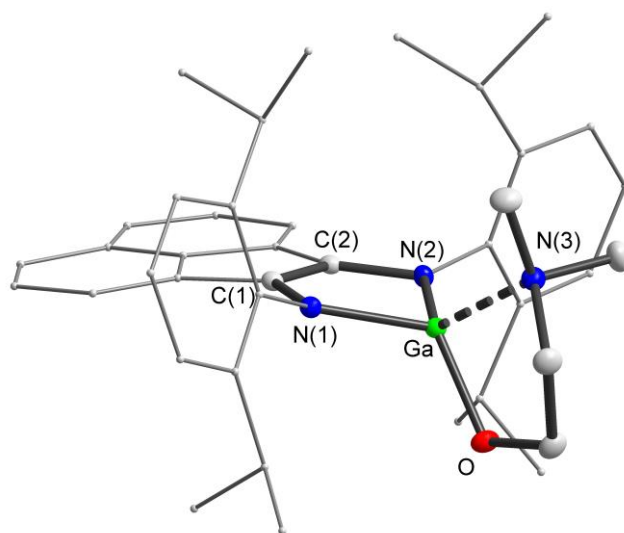


Рисунок 9. Молекулярная структура соединения **3**. Атомы водорода не показаны.

Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоциклов.

Дианионный характер лиганда в соединениях **2** и **3** очевиден из сопоставления длин связей между атомами, образующими металлоциклы. Связи C(1)–N(1) и C(2)–N(2) в **2** и **3** (средн. 1.391 и 1.396 Å соответственно) более чем на 0.1 Å длиннее, чем в свободном лиганде dpp-bian (обе связи по 1.282(4) Å). С другой стороны, центральная связь C(1)–C(2) (средн. 1.373 Å) в соединениях **2** и **3** короче по сравнению с этой же связью в свободном лиганде (1.534(6) Å) [196]. В целом изменения длин связей, наблюдаемые в дииминовых фрагментах **2** и **3**, отражают заселение НСМО в dpp-bian лиганде. Эта орбиталь имеет связывающий характер для C(1)–C(2) связи и антисвязывающий для связей C–N.

2.2. Реакции мооядерных 1,3,2-диазагаллолов на основе dpp-bian с непредельными соединениями.

С целью получения продуктов присоединения непредельных соединений к мооядерным комплексам галлия по аналогии с присоединением алкинов к дигаллану **1** [7] были исследованы реакции как между вновь полученными, так и уже известными соединениями галлия на основе dpp-bian лиганда, и некоторыми соединениями, содержащими кратные связи.

2.2.1. Реакция (dpp-bian)GaC₅H₄(CH₂CH₂NMe₂) (**2**) с фенилацетиленом: образование комплекса (dpp-bian)Ga(C≡CPh)₂ (**5**).

К раствору соединения **3**, полученному *in situ* в толуоле как описано выше, добавили эквимольное количество фенилацетилена. Ампулу с реакционной смесью нагревали при 80 °С в течение 4 часов. Данная реакция не приводит к образованию циклоаддукта, а происходит протонирование цикlopентадиенильного лиганда и окисление лиганда до состояния анион-радикала. Цвет реакционной смеси изменился с сине-зелёного, характерного для комплексов галлия с дианионом dpp-bian, на красно-коричневый, характерный для анион-радикальной формы dpp-bian. После удаления толуола в вакууме остаток растворили в гексане. Продукт – бис-алкинильное производное галлия (dpp-bian)Ga(C≡CPh)₂ (**5**), был выделен с выходом 79 % в виде коричнево-красных кристаллов кубической формы, чувствительных к кислороду и влаге воздуха, плавящихся при температуре 185 °С (Схема 53).

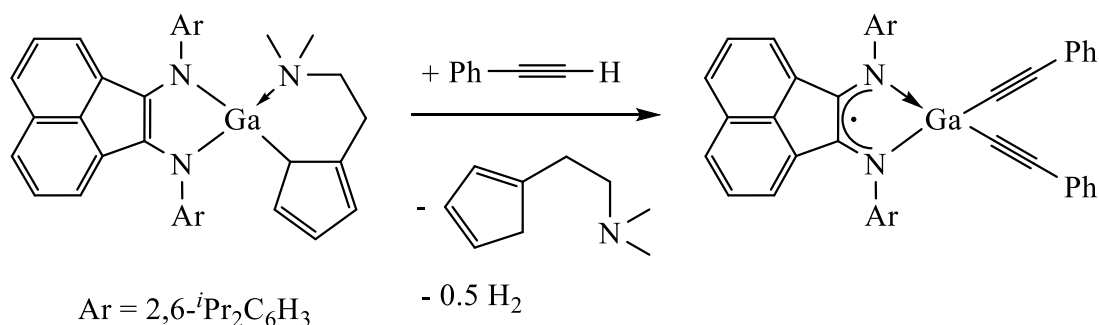


Схема 53

В ИК спектре соединения **5** присутствует полоса поглощения 2144 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в фенилэтинильных фрагментах. В свободном фенилацетилене эти колебания проявляются при 3306 см^{-1} .

ЭПР-спектр соединения 5. Парамагнитный комплекс галлия **5** в растворе толуола при 290 К демонстрирует разрешенный сигнал ЭПР (Рисунок 10). Его сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными магнитными ядрами ^{14}N (99.63 %, $I = 1$, $\mu_N = 0.4037$) [197] и двумя парами эквивалентных протонов ^1H (99.98 %, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$) [197] радикального органического лиганда, а также магнитными изотопами галлия ^{69}Ga (60.11 %, $I = 3/2$, $\mu_N = 1.8507$) и ^{71}Ga (39.89 %, $I = 3/2$, $\mu_N = 2.56227$) [197]. Параметры спектра ЭПР соединения **5** хорошо согласуются с данными полученными для ряда парамагнитных комплексов металлов на основе анион-радикальных форм диазобутадиенов [198].

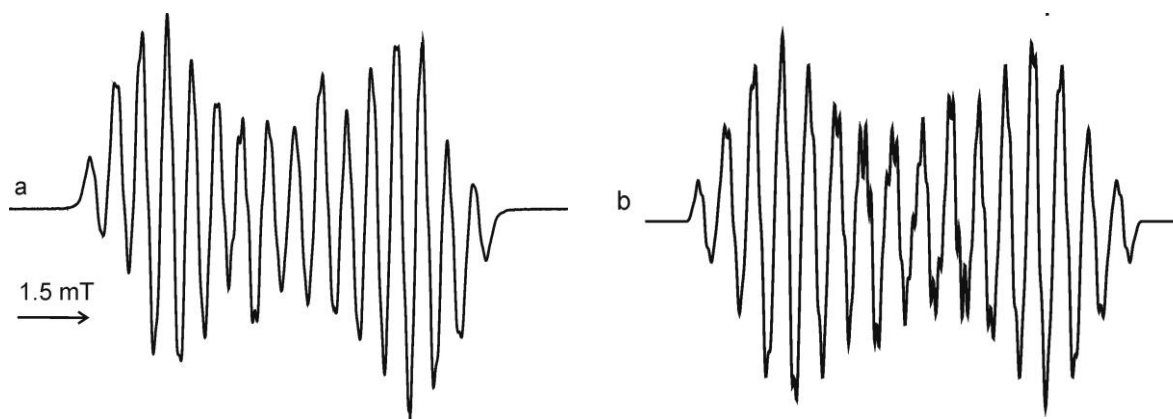
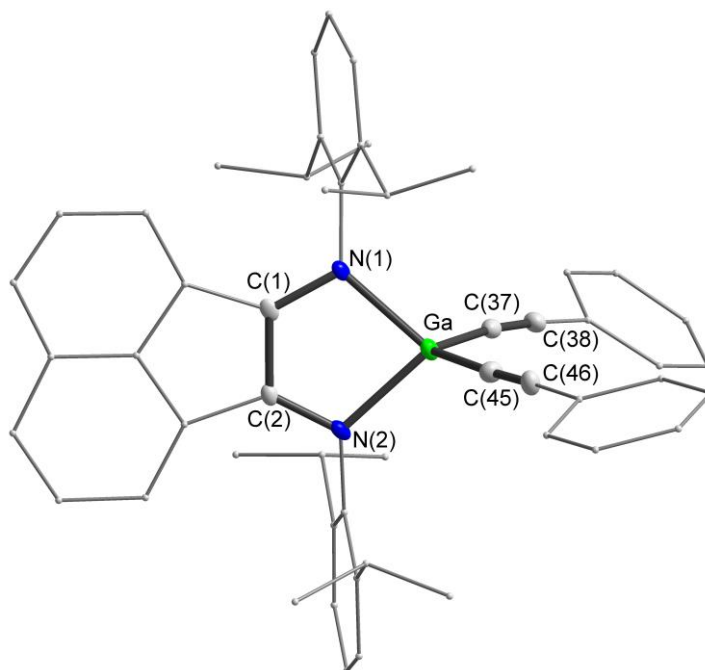


Рисунок 9. Спектр ЭПР соединения **5** при 290 К в толуоле: (а) экспериментальный; (б) симулированный: $A_N = 0.512\text{ мТл}$ ($2\times^{14}\text{N}$), $A_H = 0.089\text{ мТл}$ ($2\times^1\text{H}$), $A_H = 0.095\text{ мТл}$ ($2\times^1\text{H}$), $A_{Ga} = 1.614\text{ мТл}$ ($1\times^{69}\text{Ga}$), $A_{Ga} = 2.050\text{ мТл}$ ($1\times^{71}\text{Ga}$), $g = 2.0026$.

Молекулярная структура комплекса 5. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для соединения **5** приведены в Приложении, основные длины связей и валентные углы – в Таблице 5. Молекулярная структура представлена на Рисунке 11. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают данные ЭПР и ИК-спектроскопии, идентифицирующие присутствие в комплексе лиганда в форме анион-радикала. Длины связей $\text{C}(1)\text{--N}(2)$ и $\text{C}(2)\text{--N}(2)$ в **5** ($1.335(3)$ и $1.324(2)\text{ Å}$) длиннее, чем в свободном лиганде *dpp-bian*, но короче, чем в комплексах **2** и **3** в которых лиганд присутствует в форме дианиона.

Таблица 5. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединении 5.

Длины связей, Å	
Ga–N(1)	1.9665(16)
Ga–N(2)	1.9812(17)
Ga–C(37)	1.917(2)
Ga–C(45)	1.932(2)
N(1)–C(1)	1.335(3)
N(2)–C(2)	1.324(2)
C(1)–C(2)	1.426(3)
Углы, °	
N(1)–Ga–N(2)	85.40(7)
C(37)–Ga–C(45)	116.81(9)
N(1)–Ga–C(45)	111.07(8)
N(1)–Ga–C(37)	114.78(8)
N(2)–Ga–C(45)	111.49(8)
N(1)–Ga–C(37)	113.21(9)

**Рисунок 11.** Молекулярная структура 5. Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоцикла и алкинильных фрагментов.

Длина связей Ga–N в соединении **5** (средн. 1.974 Å) значительно больше, чем эти длины соответствующих связей в комплексах **2** и **3** (средн. 1.913 и 1.890 Å соответственно). Связь Ga–C(sp) (средн. 1.924 Å) сопоставима с расстоянием Ga–N(амидо) в соединениях **2** и **3**, но значительно короче, чем связь Ga–C(sp³) в соединении **2** (1.993(3) Å). Ожидаемое увеличение длины связи Ga–N при переходе от соединений **2** и **3** к **5** влечёт за собой уменьшение угла N(1)–Ga–N(2) в этих соединениях (**2**: 90.61(9)°; **3**: 91.04(4)°; **5**: 85.40(7)°). Из-за отсутствия ограничений, возникающих в соединениях **2** и **3** при вовлечении галлиевого атома в циклы благодаря внутримолекулярной координации группы Me₂N в соединении **5** угол C(37)–Ga–C(38) (116.8 °) имеет даже большее значение, чем можно было ожидать для тетраэдрически окружённого атом галлия.

2.2.2. Реакция (dpp-bian)Ga(OCH₂CH₂NMe₂) (**3**) с фенилацетиленом.

Прибавление одного мольного эквивалента фенилацетилена к раствору комплекса **3** в толуоле не приводит к изменению цвета реакционной смеси. Однако в течение 18 часов она изменяет свой цвет с синего на красно-коричневый. Попытка выделить продукт не была успешной. Тем не менее, спектр ЯМР реакционной смеси содержит сигналы, которые могут быть отнесены к циклоаддукту между соединением **3** и фенилацетиленом, а именно в спектре наблюдаются четыре септета метиновых протонов с химсдвигами δ 4.57, 4.25, 3.29, 3.01 м.д. и плохо разрешённые сигналы метильных протонов изопропильных групп ароматических заместителей лиганда в области 1.79–(–0.04) м.д., в количестве больше двух.

2.2.3. Присоединение фенилацетилена к (dpp-bian)Ga(S₂CNMe₂) (**4**): синтез соединения [dpp-bian(PhC=CH)]Ga(S₂CNMe₂) (**6**).

При обработке толуольного раствора дитиокарбаматного комплекса **4** одним эквивалентом фенилацетилена происходит изменение цвета реакционной смеси с тёмно-синего на красно-серый. При изменении температуры раствор меняет цвет аналогично раствору аддукта между дигалланом **1** и PhC≡CH [7]: синий при 90 °С и красный при –30 °С. Получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, не удалось. Добавление избытка фенилацетилена (10 мольных эквивалентов) к раствору соединения **4** в дейтеротолуоле в ампуле для проведения анализа методом ЯМР спектроскопии, при низких температурах приводит к появлению спектра ЯМР,

который доказывает образование продукта циклоприсоединения, а именно комплекса [dpp-bian(PhC=CH)]Ga(S₂CNMe₂) (**6**) (Схема 54).

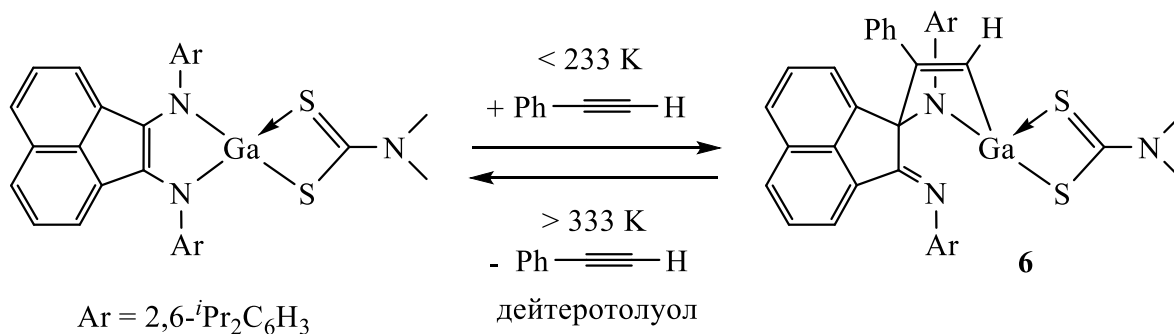


Схема 54

Спектроскопия ЯМР соединения 6. Спектры ЯМР ¹H соединения **6** в дейтеротолуоле (*in situ* в ампуле для регистрации спектра ЯМР) при 233 К вместе со спектром смеси [**4** + PhC≡CH], который получается при нагревании раствора циклоаддукта **6** до 333 К, представлены на Рисунке 12.

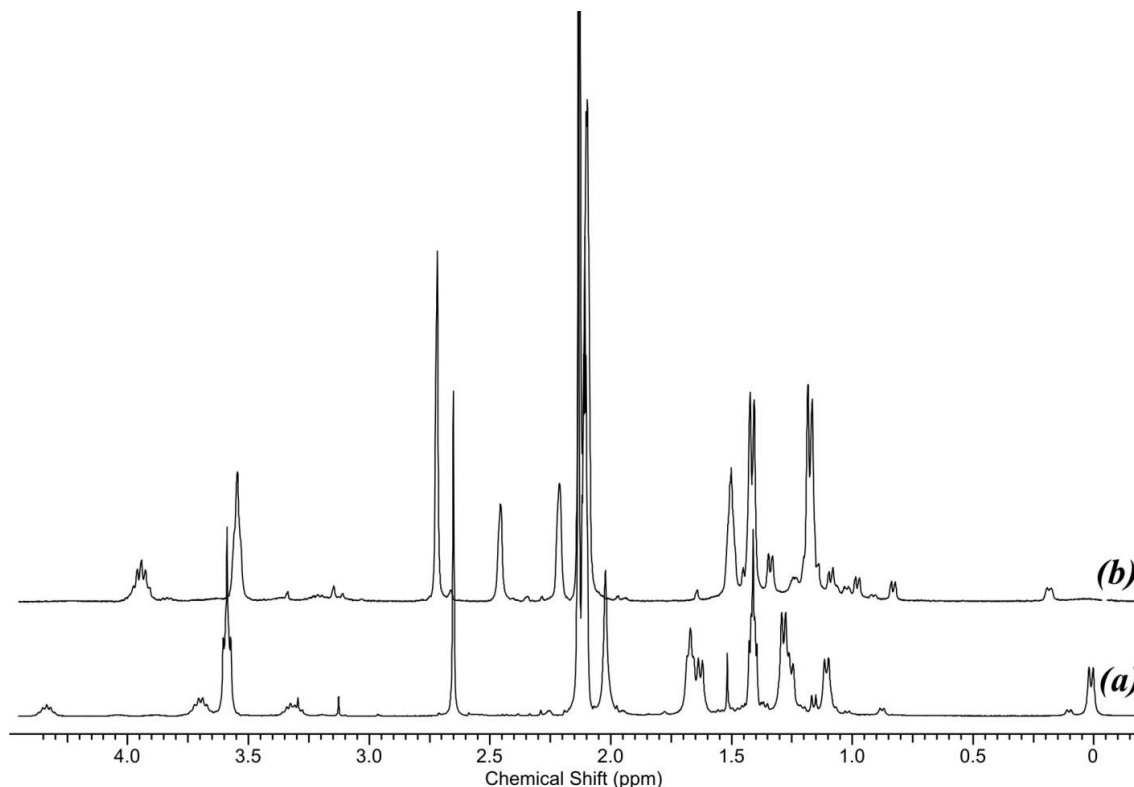


Рисунок 12. Фрагменты спектров ЯМР ¹H (400 MHz) соединения **6** при 233 К (а) и смеси [**4** + PhC≡CH] (b), образующейся в растворе соединения **6** при 363 К в толуоле-d₈.

Асимметрия лиганда в комплексе **6** обуславливает неэквивалентность четырех метиновых протонов и восьми метильных групп четырех изопропильных заместителей. Метиновые протоны представлены четырьмя септетами (δ 4.34 (1 H), 3.71 (1 H), 3.69 (1 H) и 3.32 (1 H) м.д.), метильные группы изопропильных заместителей появляются как восемь дублетов (δ 1.68 (3 H), 1.67 (3 H), 1.63 (3 H), 1.29 (6 H), 1.25 (3 H), 1.11 (3 H) и 0.01 (3 H) м.д.), которые частично перекрываются. Протоны диметиламино-группы $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ дитиокарбаматного лиганда дают синглет при δ 2.02 м.д.. Присутствие избытка фенилацетилена в образце подтверждается синглетом ацетиленового протона при δ 2.65 м.д. (Рисунок 12, а). Повышение температуры до 363 К приводит к изменению ЯМР ^1H спектра (Рисунок 12, б), что указывает на удаление фенилацетилена из соединения **6**. Образующийся комплекс **4** дает один септет (δ 3.94 (4 H) м.д.) и два дублета (δ 1.42 (12 H), 1.18 (12 H) м.д.), что соответствует четырем эквивалентным изопропильным заместителям. Набор минорных сигналов, присутствующих в спектре (например, дублеты в диапазоне 1.5-0.0 м.д.), указывает на присутствие примеси другого продукта, который, как соединение **6**, имеет несимметричную структуру.

2.2.4. Реакции $(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**4**) с алкинами.

Синтез и идентификация соединений $(\text{dpp-bian})[\text{HC}=\text{CH}]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**7**) и $(\text{dpp-bian})[\text{MeC}=\text{CC}(\text{O})\text{OMe}]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**8**). К раствору соединения **4**, полученному при растворении навески кристаллического комплекса в диметоксиэтаноле, добавляли газообразный ацетилен (1.5-кратный избыток). Ацетилен сначала переносили в ампулу нужного объема, затем перемораживали в вакуумированную ампулу с раствором вещества, ампулу запаивали. В отличие от реакций алкинов с дигаллиевым комплексом **1** [7], образование продукта присоединения алкинов к моноядерному 1,3,2-диазагаллолу **4** не происходит мгновенно: цвета раствора медленно меняется (18 часов) с синего на бордово-коричневый. Кристаллы продукта реакции $[\text{dpp-bian}(\text{HC}=\text{CH})]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**7**) были выделены из раствора в виде мелких желтых кристаллов, чувствительных к кислороду и влаге (выход 32 %). Аналогично протекает реакция комплекса **4** с метил-2-бутиноатом. Как и при получении продукта **7**, реакция присоединения не происходит мгновенно, а лишь в течение нескольких часов. Из темно-оранжевого маточного раствора были получены крупные призматические желтые кристаллы продукта $[\text{dpp-bian}(\text{MeC}=\text{CCO}_2\text{Me})]\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**8**) (64 %). Соединения **7** и **8** имеют невысокую термическую устойчивость: кристаллы плавятся с

разложением при 123 и 150 °С соответственно. Плавление сопровождается изменением цвета кристаллов с жёлтого на тёмно-синий (Схема 55).

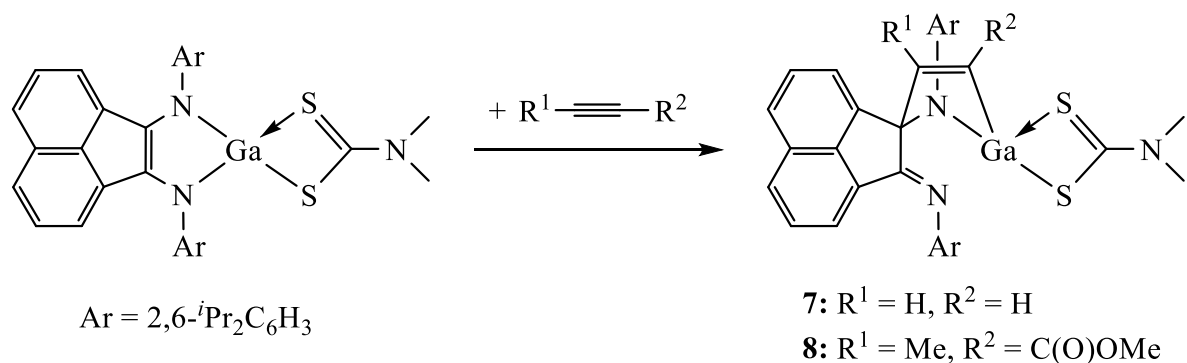


Схема 55

Спектральные исследования соединений 7 и 8. Из-за уширения сигналов в спектре ЯМР ^1H соединения 7 в дейтеротолуоле при 293 К интерпретация его спектра затруднительна. Повышение температуры приводит к появлению разрешенных сигналов. При 363 К спектр ЯМР соединения 7 имеет нетипичный набор сигналов, которые, однако, могут быть идентифицированы (Рисунок 13).

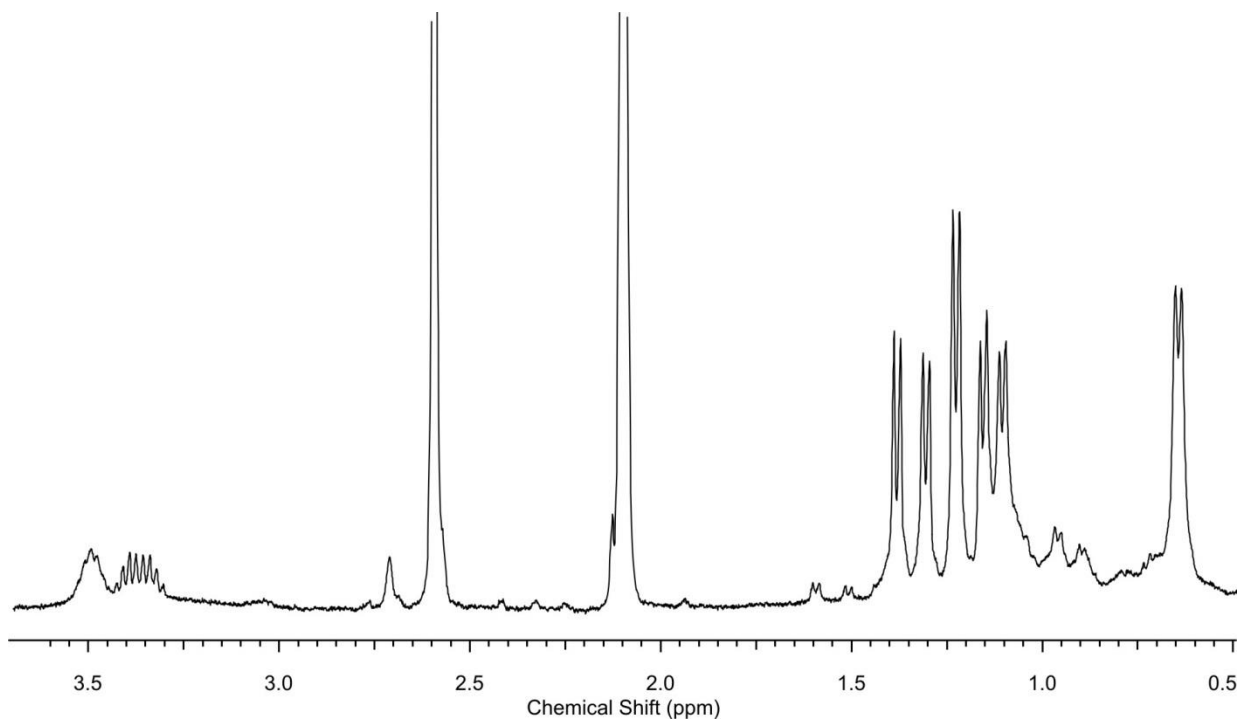


Рисунок 13. Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения 7 (200 МГц, бензол- d_6 , 298 К).

В отличие от всех ранее охарактеризованных аддуктов алкинов с *dpp-bian* производными элементов 13 группы в спектре ЯМР соединения **7** присутствуют только три септета (2 Н + 1 Н + 1 Н) и шесть дублетов (3 Н + 3 Н + 6 Н + 3 Н + 3 Н + 6 Н), которые относятся к протонам изопропильных группы арильных заместителей. Эта спектральная картина указывает на неэквивалентность двух метиновых, а также четырех групп метильных протонов обеих изопропильных групп одного из заместителей $iPr_2C_6H_3$ при атоме азота амидо-иминового фрагмента (δ 3.39 (1 Н), 3.36 (1 Н), 1.38 (3 Н), 1.31 (3 Н), 1.16 (3 Н) и 1.10 (3 Н) м.д.). Согласно данным РСА (подробно обсуждаются далее) атом азота, связанный с этим 2,6-диизопропилфенильным заместителем в соединении **7**, не входит в координационную сферу атома галлия, в то время как второй фрагмент $iPr_2C_6H_3N$ координируется атомом металла. При 363 К атом азота (sp^3) этого фрагмента испытывает быстрые (в шкале времени ЯМР) «зонтичные» колебания, в результате которых метиновые протоны становятся эквивалентными. Метильные же протоны двух изопропильных групп остаются попарно неэквивалентными из-за затруднённого вращения по связям $C(sp)-C(sp^3)$. Таким образом, эта изопропильная группа имеет один уширенный септет (δ = 3.49 м.д., 2 Н), и два дублета (δ = 1.23 и 0.64 м.д., 6 Н каждый). Один из важных выводов, сделанных на основе данных спектроскопии ЯМР 1H , состоит в том, что в растворе не происходит элиминирование ацетилена из комплекса **7**, когда он нагревается, по меньшей мере, до 363 К. В отличие от этого, при 363 К в толуоле аддукт между дигалланом **1** и ацетиленом, $[1 \times 2HC \equiv CH]$, полностью диссоциирует на исходные соединения [7]. С другой стороны, фенилацетиленовый аддукт $[1 \times 2PhC \equiv CH]$ полностью преобразуется в дигаллан **1** и фенилацетилен уже при 343 К. Это наблюдение позволяет сделать еще один качественный вывод: ацетилен образует более устойчивые аддукты с комплексами галлия на основе *dpp-bian* по сравнению с фенилацетиленом.

Спектральная картина ЯМР 1H соединения **8** (Рисунок 14) подтверждает наличие асимметричной амидо-имидной формы лиганда. Спектр состоит из четырех септетов (δ = 4.11 (1 Н), 3.71 (1 Н), 3.54 (1 Н), и 3.33 (1 Н) м.д.) и восьми дублетов (δ = 1.56 (3 Н), 1.54 (3 Н), 1.52 (3 Н), 1.47 (3 Н), 1.23 (3 Н), 1.13 (3 Н), 1.09 (3 Н) и 0.09 (3 Н) м.д.), которые возникают из-за неэквивалентности изопропильных групп *dpp-bian* лиганда. Синглеты при δ 3.68 (3 Н) и 1.90 (3 Н) м.д. соответствуют метильным группам алкинового фрагмента, тогда как сигнал при δ 2.09 (6 Н) относится к метильным группам дитиокарбаматного фрагмента молекулы. Присутствие в решётки одной молекулы растворителя – диметоксиэтана – характеризуется двумя сигналами при δ 3.33 и 3.12 м.д.

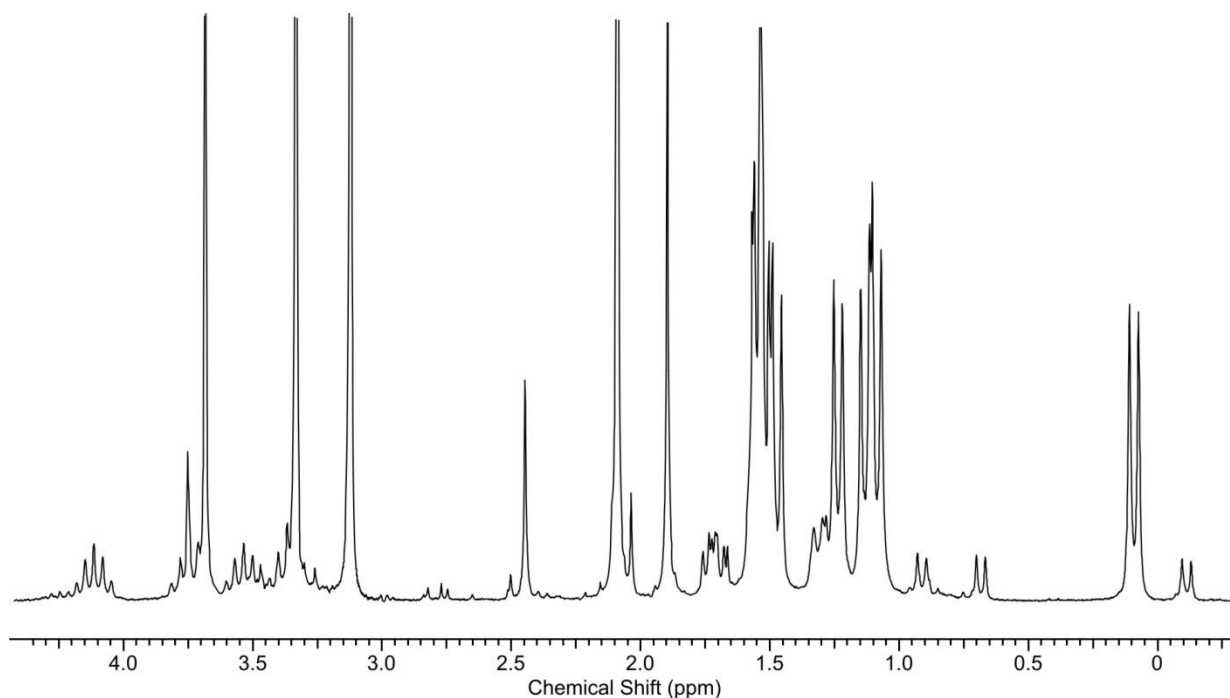


Рисунок 14. Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения **8** (200 МГц, бензол- d_6 , 298 К).

Молекулярные структуры соединений 7 и 8. Молекулярные структуры комплексов **7** и **8** установлены методом РСА и представлены на Рисунках 15 и 16 соответственно. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур соединений приведены в Приложении, основные длины связей и валентные углы – в Таблице 6. Присоединение молекул алкинов к **4** по фрагменту $\text{C}(1)\text{--N}(1)\text{--Ga}$ приводит к появлению асимметрии лиганда, который в соединениях **7** и **8** содержит амидную, иминную и карбильную функции. Возникают новые связи $\text{C}(1)\text{--C}(37)$ и $\text{Ga--C}(38)$, благодаря которым образуется новый гетероцикл $\text{Ga--N}(1)\text{--C}(1)\text{--C}(37)\text{--C}(38)$. Такие пятичленные металлоциклы, образованные частью металлоцикла исходного комплекса **4** и присоединившимся алкином, являются уникальными и до настоящей работы в литературе не описаны. Следствием присоединения алкинов к комплексу **4** является появление хирального атома $\text{C}(1)$ в соединениях **7** и **8**. Элементарная ячейка в каждом из соединений содержит попарно *R*- и *S*-энантиомеры (**7**: $Z = 2$; **8**: $Z = 8$). В комплексе **8** два энантиомера представляют кристаллографически независимые молекулы. В соединениях **7** и **8** атом галлия имеет тетраэдрическое окружение. Длины связей $\text{Ga--N}(1)$ имеют близкое значение: 1.8695(7) Å для соединения **7** и 1.886(2) Å для **8**. Связи $\text{Ga--C}(38)$ в комплексах **7** и **8** (1.947 (1) и 1.963 (2) Å) имеют практически одинаковую длину. В обоих случаях эта связь менее чем на 0.1 Å короче по сравнению

со связью Ga–N(1). Как и в исходном соединении **4**, связи Ga–S остаются практически равными между собой в соединениях **7** (2.3280(2) и 2.3730(3) Å) и **8** (2.3044(6) и 2.3638(6) Å).

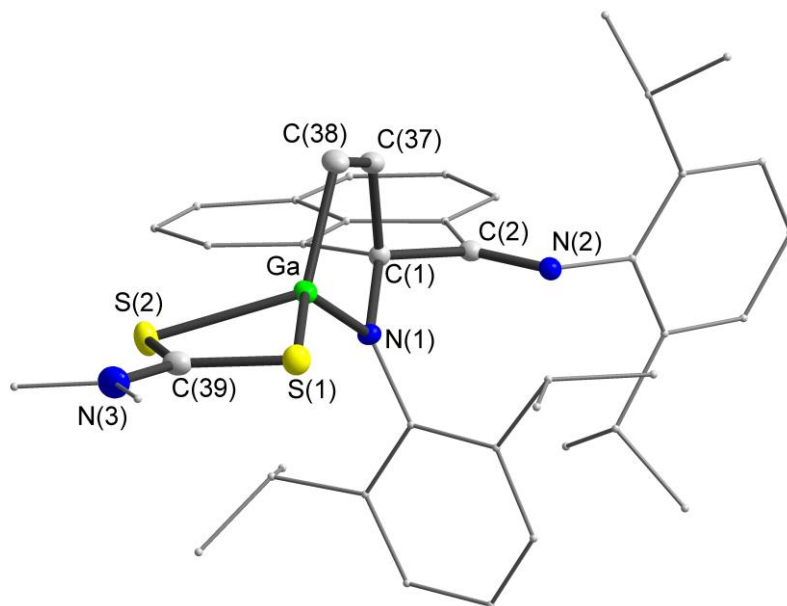


Рисунок 15. Молекулярная структура соединения **7**. Атомы водорода не показаны.

Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоциклов.

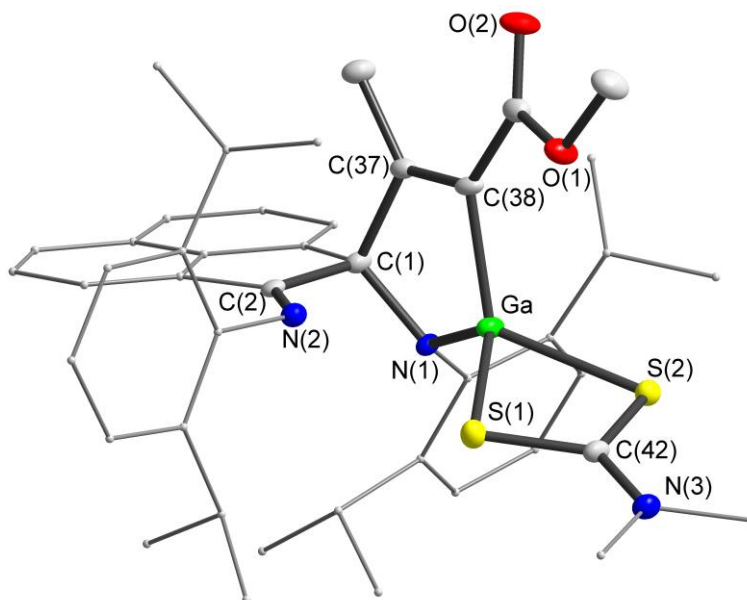


Рисунок 16. Молекулярная структура соединения **8**. Атомы водорода не показаны.

Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоциклов и присоединившегося алкина.

Таблица 6. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединениях **7** и **8**.

	7	8
Длины связей, Å		
Ga–N(1)	1.8694(8)	1.8857(18)
Ga···N(2) ^a	4.489	2.763
Ga–C(38)	1.9467(11)	1.963(2)
Ga–S(1)	2.3278(4)	2.3044(5)
Ga–S(2)	2.3731(4)	2.3638(8)
N(1)–C(1)	1.4686(13)	1.482(3)
N(2)–C(2)	1.2723(12)	1.267(3)
C(1)–C(2)	1.5596(12)	1.576(3)
C(1)–C(37)	1.5416(14)	1.568(3)
C(37)–C(38)	1.3376(14)	1.340(3)
Углы, °		
C(1)–N(1)–Ga	108.39(6)	103.01(12)
N(1)–Ga–C(38)	91.41(4)	90.75(8)
S(1)–Ga–S(2)	77.36(1)	77.77(2)

^aрасстояние между атомами

Амидо-иминный характер лиганда в соединениях **7** и **8** становится очевидным при анализе длин связей во фрагментах N(1)–C(1)–C(2)–N(2), а также при сопоставлении расстояний галлий–азот. Из-за различия функций атомов азота амидо-иминного лиганда связь Ga(1)–N(1) в соединении **8** (1.8858(19) Å) значительно короче связи Ga(1)–N(2) (2.763 Å), а в соединении **7** химическая связь Ga(1)–N(2) отсутствует, при этом расстояние Ga(1)–N(2) превышает Ga(1)–N(1) в несколько раз (4.489 Å и 1.8695(7) Å соответственно). Длины связей C(1)–N(1) в (ср. 1.475 Å) соответствует длине одинарной связи углерод–азот (1.472(5) Å) и заметно длиннее связи C(2)–N(2) (ср. 1.270 Å), которая лежит в интервале двойных связей C=N в dpp-bian (обе 1.282(4) Å) [196]. Длина связи C(1)–C(2) (ср. 1.568 Å) в **7** и **8** сопоставима с таковой в свободном dpp-bian (1.534(6) Å) [196]. Присоединение алкинов к комплексу **4** приводит к изменению гибридизации атомов C(37) и C(38) с *sp* на *sp*². Длина связи C(37)–C(38) (ср. 1.339 Å), которая образована из тройной, соответствует длине двойной связи углерод–углерод в алкенах.

2.2.5. Присоединение метилвинилкетона к (dpp-bian)Ga(S₂CNMe₂) (4): образование [dpp-bian(CH₂CH=C(Me)O)]Ga(S₂CNMe₂) (9).

Синтез и идентификация [dpp-bian(CH₂CH=C(Me)O)]Ga(S₂CNMe₂) (9). При взаимодействии соединения **4** в растворе 1,2-диметоксиэтана с непредельным сопряжённым карбонильным соединением – метилвинилкетона – образуется циклоаддукт [dpp-bian(CH₂CH=C(Me)O)]Ga(S₂CNMe₂) (**9**) (Схема 56). Как и в случае соединений **7** и **8**, реакция протекает при комнатной температуре и сопровождается изменением цвета реакционной смеси с синего на красно-коричневый. При этом заметно снижается интенсивность окраски раствора: экстинкция раствора продукта присоединения **9** оказывается существенно ниже, чем исходного соединения **4**.

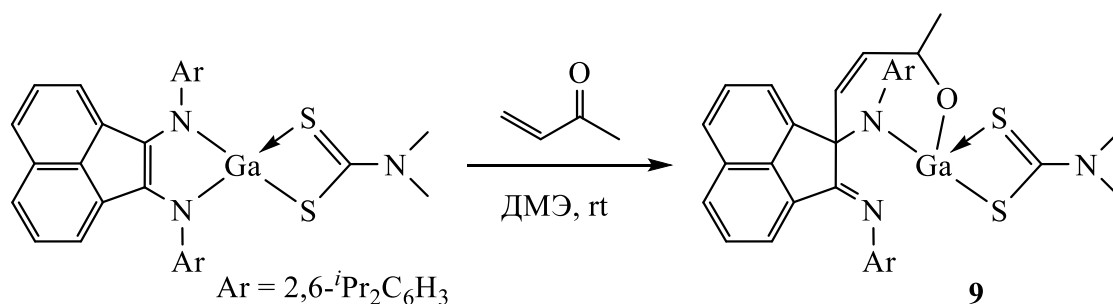


Схема 56

Продукт присоединения метилвинилкетона был выделен из маточного раствора в виде чувствительных к кислороду и влаге крупных оранжевых кристаллов, плавящихся с разложением при 150 °С. Выход составил 59 %. В отличие от алкинов, реакция метилвинилкетона с комплексом **4** идет по типу 1,4-присоединения и сопровождается образованием новых связей C–C и Ga–O. Комплекс **4** также взаимодействует с бензилиденацетоном. Однако в этом случае не удалось выделить индивидуальный продукт, хотя изменение цвета реакционной смеси не противоречит образованию в этой реакции продукта циклоприсоединения.

Элиминирование метилвинилкетона из соединения 9. Раствор соединения **9** был исследован методом электронной спектроскопии поглощения при разных температурах. Спектр поглощения комплекса **9** в ТГФ представлен на Рисунке 17. При повышении температуры в растворе соединения **9** происходит элиминирование метилвинилкетона с образованием исходного соединения **4**. Тем не менее, как можно видеть из ЭСП, а также данных спектроскопии ¹H ЯМР (подробно рассмотрены далее),

даже при 90 °С процесс элиминирования енона происходит не полностью. Для сравнения спектр чистого комплекса **4** изображен на Рисунке 16 пунктирной линией.

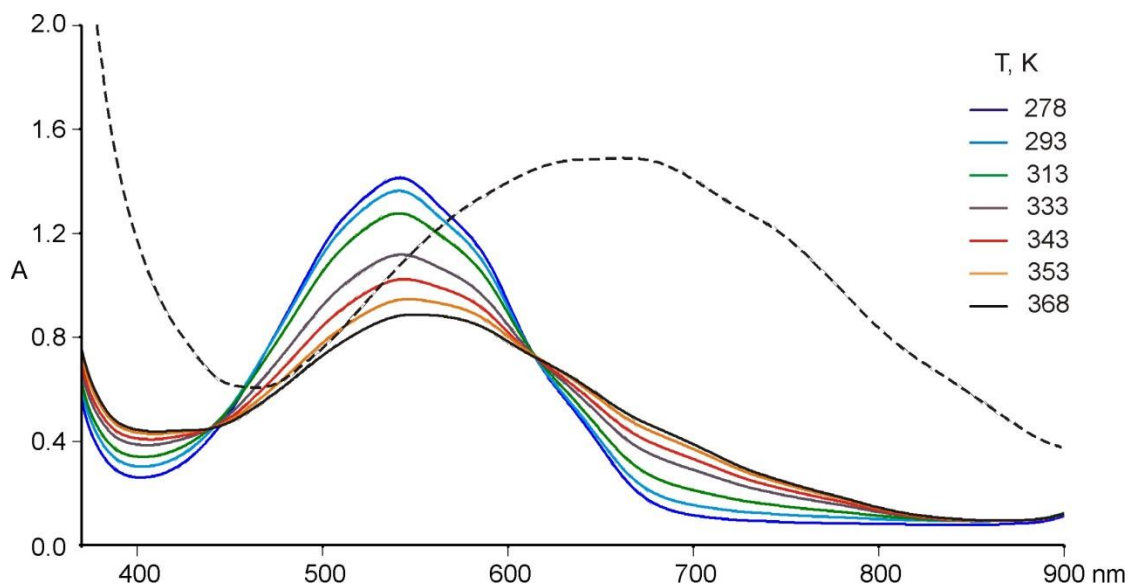


Рисунок 17. Температурная зависимость ЭСП комплекса **9** в ТГФ. ЭСП комплекса **4** (при 293 К) представлен пунктирной линией.

При 278 К аддукт **9** имеет максимум поглощения 550 нм, что соответствует красно-коричневому цвету раствора. После повышения температуры интенсивность этой полосы постепенно уменьшается с одновременным увеличением поглощения в области длинных волн, что указывает на образование соединения **4**. При этом раствор приобретает серо-фиолетовую окраску. Важно отметить, что процесс элиминирования метилвинилкетона из комплекса **9** является обратимым. При охлаждении раствора **9** до комнатной температуры восстанавливается первичная спектральная картина. Таким образом, изменение интенсивностей полос в ЭСП можно объяснить существованием в растворе равновесия $[9 \rightleftharpoons 5 + \text{MeCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}]$.

Спектроскопия ЯМР ^1H . Поведение продукта **9** в растворе дейтерированного тетрагидрофурана было исследовано методом ЯМР ^1H спектроскопии в интервале температур 233-333 К. Представленные выше данные ЭСП согласуются с результатами, полученными методом ЯМР ^1H . Область сильного поля спектра ЯМР ^1H комплекса **9** при 233 и 333 К изображена на Рисунке 18. В спектре ^1H ЯМР при 233 К метильные протоны изопропильных групп ароматических заместителей соединения **9** представлены дублетами при δ 1.35 (6 Н), 1.29 (3 Н), 1.12 (3 Н), 1.04 (3 Н), 1.01 (3 Н), 0.26 (3 Н) и 0.14 (3 Н) м.д. Увеличение температуры приводит к уменьшению

интенсивности этих сигналов при одновременном увеличении интенсивности сигналов, относящихся к комплексу **4**: септету метиновых протонов (δ 3.71 (4 H)) и двум дублетам при δ 1.27 (12 H) и 1.07 (12 H) м.д. Химические сдвиги этих сигналов соответствуют химическим сдвигам в ЯМР ^1H спектре комплекса **4** при 293 К (септет, δ 3.66 м.д.; два дублета, δ 1.21 и 1.00 м.д.) [48]. Однако при 333 К соединение **9** всё ещё присутствует в растворе ($[\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{4} + \text{MeCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}]$, $K_{\text{eq}} = 0.137$).

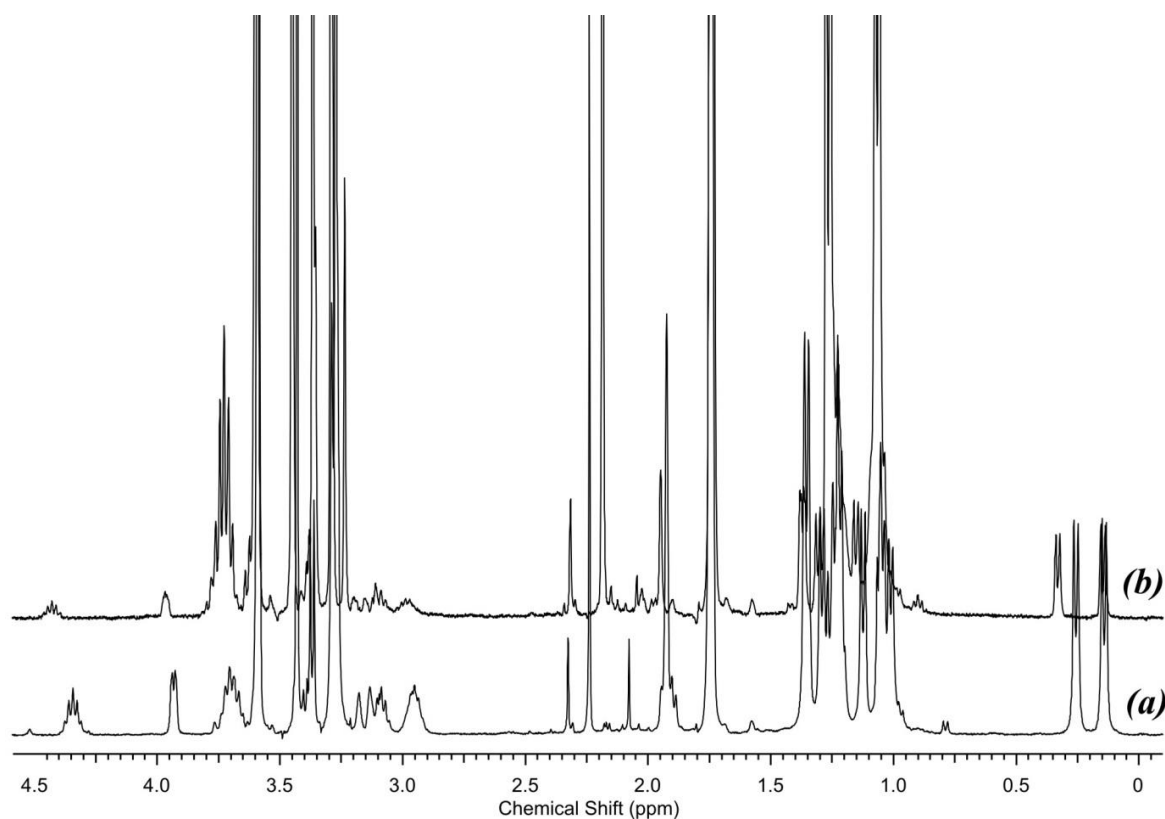


Рисунок 18. ЯМР ^1H спектр соединения **9** (400 МГц, ТГФ- d_8) при 233 (a) и 333 (b) К.

Данные ЯМР ^1H спектроскопии позволили определить термодинамические параметры процесса элиминирования метилвинилкетона из комплекса **9**. Из температурной зависимости интенсивностей соответствующих сигналов соединений **9** и **4** в спектре ЯМР ^1H были рассчитаны константы равновесия (K_{eq}) при нескольких температурах в интервале 233–333 К для процесса $[\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{4} + \text{MeCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}]$. Равновесную концентрацию выделяющегося метилвинилкетона принимали равной концентрации образующегося комплекса **4**. Таким образом, выражение для определения константы равновесия при данной температуре имеет вид (1):

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\mathbf{4}]^2}{[\mathbf{9}]} \quad (1)$$

где $[\mathbf{4}]$ и $[\mathbf{9}]$ – равновесные концентрации комплексов **4** и **9**, соответственно.

Зависимость константы равновесия от температуры в координатах $\ln K_{eq}-(10^3/T)$ представляет собой прямую линию (Рисунок 19). Тангенс угла наклона прямой позволяет рассчитать значение стандартной энтальпии процесса ΔH_{298}^0 (2):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \quad (2)$$

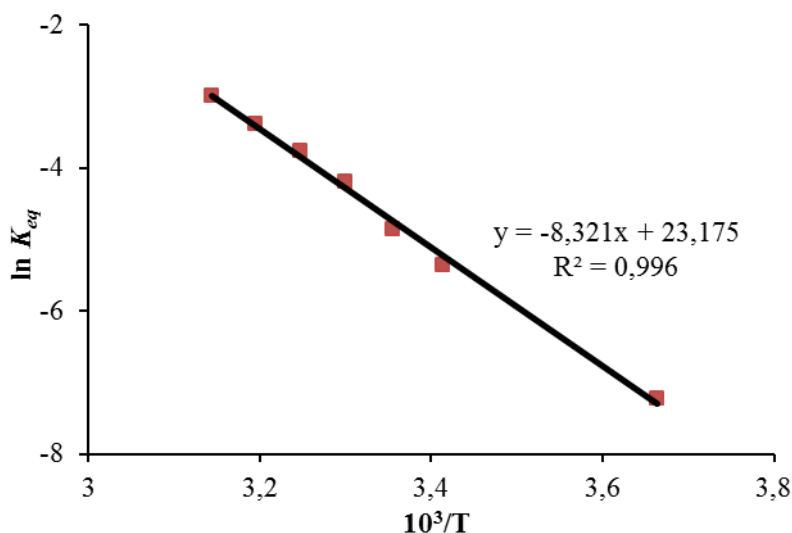


Рисунок 19. Зависимость константы равновесия от температуры для процесса $9 \rightleftharpoons 4 + \text{MeCH}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$.

Рассчитанное значение энтальпии ΔH_{298}^0 реакции элиминирования метилвинилкетона из комплекса **9** равно 66.07 кДж/моль. Из значения стандартной константы равновесия K_{298}^0 рассчитана стандартная энергия Гиббса ΔG_{298}^0 с использованием соотношения (3):

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \cdot \ln K_{298}^0 \quad (3)$$

Вычисленное значение ΔG_{298}^0 составило 12.05 кДж/моль. Из уравнения (4) по значениям ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 было найдено стандартное значение энтропии ΔS_{298}^0 , составляющее 181.30 Дж/моль·К.

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (4)$$

Молекулярная структура соединения 9. Молекулярная структура комплекса **9** установлена методом РСА и представлена на Рисунке 20. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения приведены в Приложении, основные длины связей и валентные углы – в Таблице 7.

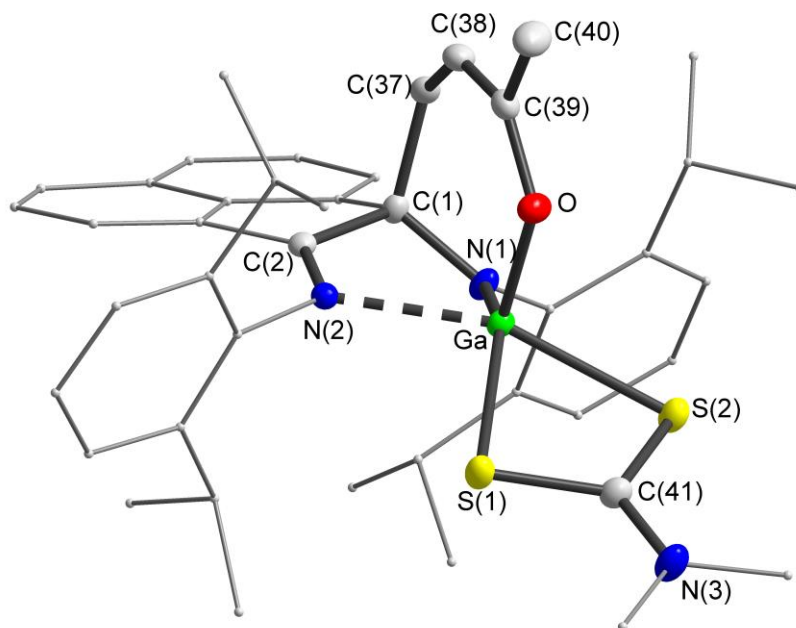


Рисунок 20. Молекулярная структура **9**. Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды (30 %) показаны только для металлоциков и присоединившегося метилвинилкетона.

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединении **9**.

Длины связей, Å		Углы, °	
Ga–N(1)	1.8658(8)	N(2)–Ga–N(1)	82.61(3)
Ga–N(2)	2.2215(8)	N(2)–Ga–O(1)	95.20(3)
Ga–S(1)	2.3576(3)	N(2)–Ga–S(1)	89.93(2)
Ga–S(2)	2.4412(3)	N(1)–Ga–O(1)	111.91(3)
Ga–O(1)	1.8360(7)	N(1)–Ga–S(1)	141.07(3)
N(1)–C(1)	1.4601(12)	S(1)–Ga–O(1)	106.77(2)
N(2)–C(2)	1.2856(12)	S(2)–Ga–S(1)	75.224(9)
C(1)–C(2)	1.5429(13)	S(2)–Ga–N(1)	101.43(3)
C(1)–C(37)	1.5653(14)	S(2)–Ga–O(1)	100.30(2)
C(37)–C(38)	1.5068(14)	Ga–N(1)–C(1)	110.70(6)
C(38)–C(39)	1.3420(15)	Ga–N(2)–C(2)	105.85(6)

Присоединение метилвинилкетона к соединению **4** по фрагменту C(1)–N(1)–Ga приводит к существенному изменению функциональности лиганда. В соединении **9** он содержит амидную, иминную и енолатную группы. В процессе реакции образуются

новые связи C(1)–C(37) и Ga–O(1), благодаря чему формируется семичленный металлоцикл Ga–N(1)–C(1)–C(37)–C(38)–C(39)–O(1). Такая структура является первым описанным в литературе примером семичленного гетероцикла, содержащего по одному атому галлия, азота и кислорода. При присоединении метилвинилкетона комплексу **4** в соединении **9** атом C(1) становится хиральным, а элементарная ячейка содержит попарно *R*- и *S*-энантиомеры (*Z* = 10).

В рассмотренных ранее продуктах присоединения алкинов к комплексу **4** (соединения **7** и **8**) атом галлия имеет тетраэдрическое окружение, в то время как в соединении **9** координационное окружение металла лучше всего описывается как искажённая тригональная бипирамида, основание которой составляют атомы N(1), O(2), S(1). Атом N(2) в соединении **9** вовлекается в координационную сферу галлия, тем самым занимая по отношению к атому S(2) противоположную аксиальную позицию в бипирамиде. Кроме того, различие длин связей галлий–сера в соединении **9** (2.3576(3) и 2.4412(3) Å) является более выраженным по сравнению с тем, что наблюдается в соединениях **7** и **8**. Длины связей Ga–N(1) и Ga–O(1) близки между собой (1.8658(8) Å и 1.8360(7) Å соответственно). Связь C(37)–C(38) в соединении **9** удлиняется по сравнению с таковой в молекуле свободного метилвинилкетона (1.540 Å), приближаясь к среднему значению одинарной связи углерод–углерод в органических соединениях. Связь C(38)–C(39), напротив, укорачивается и становится двойной.

2.3. Новые 1,3,2-диазaborолы на основе dpp-bian.

2.3.1. Радикальное производное (dpp-bian)BCl₂ (10) и 2-галогено-1,3,2-диазaborолы (dpp-bian)BCl (11) и (dpp-bian)BBr (12).

Синтез и идентификация соединений (dpp-bian)BCl₂ (10), (dpp-bian)BCl (11) и (dpp-bian)BBr (12). Реакция эквимольных количеств dpp-bian, металлического натрия и хлорида бора в толуоле при 80 °С проходит в течение 24 часов при постоянном перемешивании и приводит к образованию соединения (dpp-bian)BCl₂ (10), в котором лиганд находится в форме анион-радикала. Процесс сопровождается медленным изменением окраски реакционной смеси от жёлто-оранжевой (цвет раствора свободного dpp-bian лиганда) до кирпично-красной. После отделения фильтрованием образующегося в реакции хлорида натрия соединение **10** было выделено в индивидуальном состоянии кристаллизацией из толуола в виде мелких призматических кристаллов красного цвета с выходом 65 % (Схема 57). Соединение **10** чувствительно к кислороду и влаге воздуха, оно плавится при 290-295 °С.

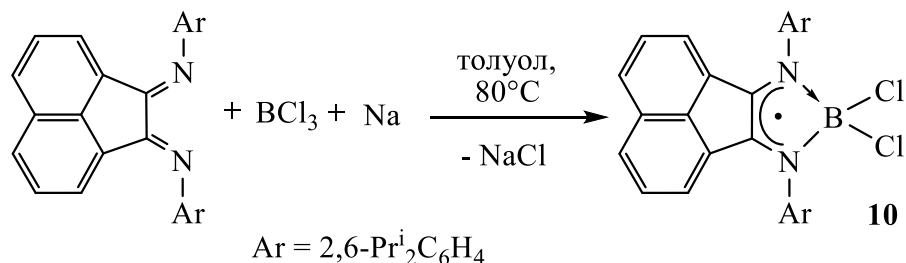


Схема 57

При восстановлении лиганда dpp-bian в присутствии хлорида или бромиды бора двумя эквивалентами натрия в толуоле образуются соединения (dpp-bian)BCl (11) и (dpp-bian)BBr (12) соответственно. В каждом из них лиганд находится в форме дианиона (Схема 58). После отделения галогенида натрия соединения **11** и **12** были получены из маточного раствора в виде крупных тёмно-красных устойчивых на воздухе кристаллов с температурами плавления 247–253 и 295 °С соответственно. Выходы соединений **11** и **12** составили 79 и 83 % соответственно.

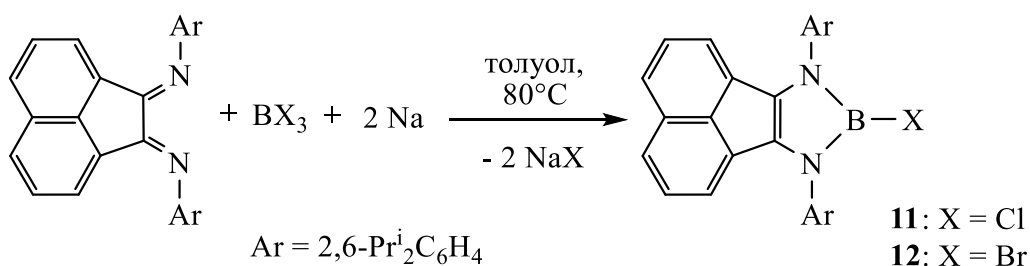


Схема 58

Синтез соединений **11** и **12** может быть проведён и в других растворителях, таких как диэтиловый эфир или 1,2-диметоксиэтан, однако предпочтительной средой для этих реакций все-таки является толуол, поскольку продукты **11** и **12** легко кристаллизуются из него. При использовании в качестве растворителя ТГФ наблюдалось образование геля, что происходит, по-видимому, из-за полимеризации тетрагидрофурана в условиях реакции. Следует отметить, что чистые вещества **11** и **12** не реагируют с ТГФ и могут быть перекристаллизованы из этого растворителя.

Соединения **11** и **12** могут быть получены также по обменной реакции BCl_3 и BBr_3 с динатриевой солью $(\text{dpp-bian})\text{Na}_2$. Выходы продуктов **11** и **12** при этом составляют 75–85 %. Первый способ синтеза, однако является предпочтительным из-за его простоты. Соединение **11** также может быть получено из известного нейтрального соединения $[(\text{dpp-bian})(\text{BCl}_2)][\text{BCl}_4]$ [83] путём восстановления его натрием в присутствии свободного лиганда (Схема 59).

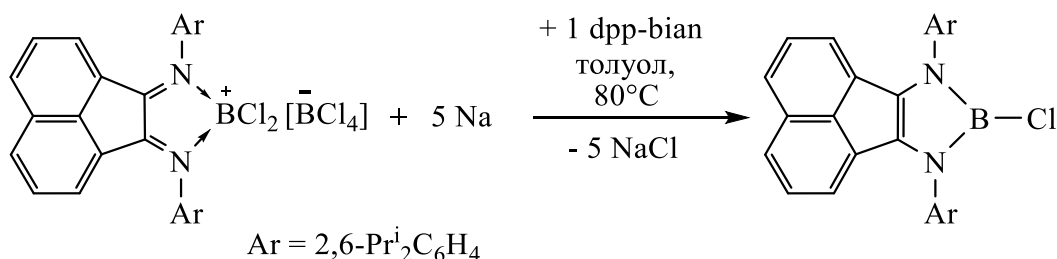


Схема 59

В отличие от всех известных комплексов металлов с дианионом dpp-bian, соединения **11** и **12** достаточно устойчивы к влаге и кислороду: в кристаллическом состоянии не наблюдалось разложения этих веществ в течение семи суток. В растворе алюминиевые и галлиевые комплексы, содержащие дианиона dpp-bian, мгновенно реагируют даже со следами кислорода и воды [15, 199–201]. Заметное окисление

соединения **11** кислородом в растворе также наблюдалось. Так, при непрерывном перемешивании на воздухе при комнатной температуре толуольного раствора соединения **11** (1.3 ммоль/л) его полное окисление до свободного dpp-bian происходит в течение 24 часов. Это сопровождается плавным изменением окраски раствора с насыщенной красной до жёлтой. В ЭСП происходит гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения (Рисунок 21).

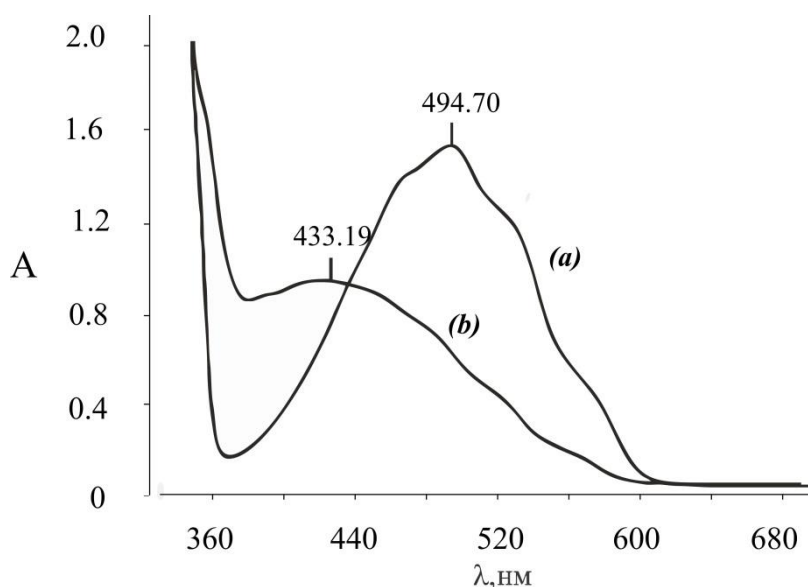


Рисунок 21. ЭСП толуольного раствора соединения **11** (a) и продукта его окисления на воздухе через сутки (b).

Свободный лиганд dpp-bian имеет максимум поглощения при 420 нм [202] и максимум поглощения при 433 нм доказывает практически полное окисление комплекса до свободного dpp-bian в течение 24 часов. Это подтверждается и данными ЯМР спектроскопии: спектр ЯМР ^1H полученного кристаллического продукта окисления соответствует спектру свободного лиганда dpp-bian. В отличие от диазаборолов **11** и **12**, соединение **10** является чувствительным к кислороду и влаге воздуха.

ИК- и ЭПР спектроскопия. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что лиганд dpp-bian в комплексах **10**, **11** и **12** находится в различных восстановленных состояниях: в соединении **10** в форме анион-радикала, в производных **11** и **12** – в форме дианиона. В ИК спектрах соединений **11**, **12**, как и в спектрах других металлокомплексов с дианионом dpp-bian [15, 48, 201], полоса поглощения $\nu(\text{C-N})$ наблюдается в области 1340–1300 cm^{-1} , а именно при 1339 и 1307 cm^{-1} (**11**) и 1300 и 1337 cm^{-1} (**12**). В соединении **10** соответствующая полоса поглощения смещена в

коротковолновую область почти на 200 см^{-1} ($\nu(\text{C-N})$ 1563, 1539, 1501, см^{-1}), что указывает на «полуторную» связь C–N в соединении **10**.

Соединение **10** парамагнитно в растворе и в кристаллическом состоянии. При комнатной температуре в спектре ЭПР раствора **10** в толуоле присутствует сигнал, сверхтонкая структура которого обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными магнитными ядрами ^{14}N (99.63 %, $I = 1$, $\mu_{\text{N}} = 0.4037$) [197] и двумя парами эквивалентных протонов ^1H (99.98 %, $I = 1/2$, $\mu_{\text{H}} = 2.7928$) [197] радикального органического лиганда, а также магнитными изотопами бора ^{10}B (19.8 %, $I = 3$, $\mu_{\text{B}} = 0.600216$) и ^{11}B (80.2 %, $I = 3/2$, $\mu_{\text{B}} = 1.792424$) [197]. Параметры сигнала указывают на то, что в молекуле **10** неспаренный электрон локализован на дииминовой части dpp-bian-лиганда (Рисунок 22).

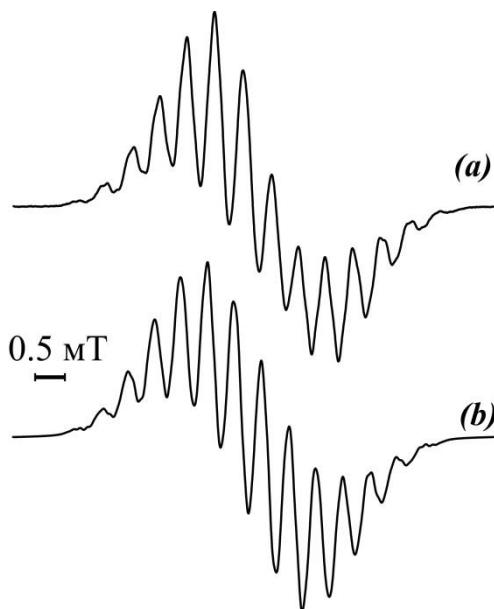


Рисунок 22. Сигнал ЭПР соединения **10** (толуол, 293 К): (а) экспериментальный спектр; (б) симулированный спектр, полученный с помощью программы WinEPR Simfonia. $A_{\text{N}} = 0.40$ ($2 \times ^{14}\text{N}$), $A_{\text{B}} = 0.50$ ($1 \times ^{11}\text{B}$), $A_{\text{B}} = 0.167$ ($1 \times ^{10}\text{B}$), $A_{\text{Cl}} = 0.45$ ($2 \times ^{35}\text{Cl}$), $A_{\text{Cl}} = 0.375$ ($2 \times ^{35}\text{Cl}$), $A_{\text{H}} = 0.108$ ($4 \times ^1\text{H}$) мТл, $g = 2.00243$.

ЯМР спектры. В спектрах ЯМР ^1H диамагнитных соединений **11** и **12** присутствуют сигналы, относящиеся к лиганду dpp-bian (Рисунок 23). Сигналы протонов нафталинового фрагмента и ароматических колец заместителей проявляются в области сильно поля (δ 7.37–6.70 м.д.), а септеты метиновых протонов изопропильных групп проявляются при δ 3.43 м.д. (**11**) и 3.44 м.д. (**12**). Метильные протоны представлены дублетами δ 1.33 и 1.05 м.д. (**11**), 1.37 и 1.11 м.д. (**12**). Значения

химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия хорошо согласуются с данными для известных соединений, в которых лиганд *dpp-bian* находится в дианионной форме [6, 15, 48, 203].

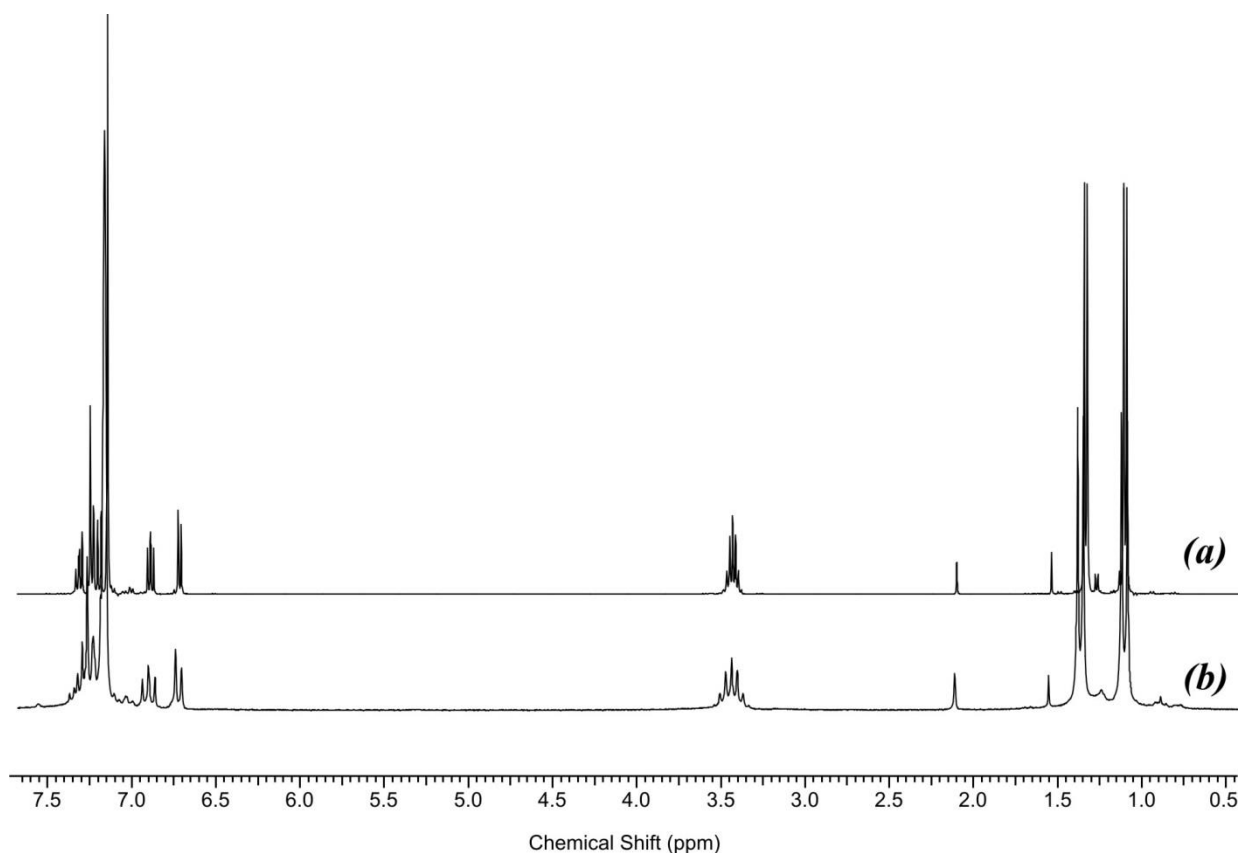


Рисунок 23. Спектры ЯМР ^1H соединений **11** (400 МГц, бензол- d_6 , 298 К) и **12** (200 МГц, бензол- d_6 , 298 К).

2.3.2. Восстановление 2-галогено-1,3,2-диазaborолов **11** и **12**.

Соединения **11** и **12** подвергались восстановлению в различных условиях. Как и предполагалось, из-за нетипичной устойчивости восстановление оказалось нетривиальной задачей. Прямое восстановление щелочными металлами (литием, натрием или калием) в различных растворителях (толуол, диэтиловый эфир, диметоксиэтан, тетрагидрофуран, гексан) не приводит к образованию какого-либо продукта восстановления даже в жёстких условиях (длительное нагревание 100-120 °С, ультразвук). При использовании в качестве восстановителя нафталинида лития $\text{Li}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ [58] образуются не идентифицированные продукты. Возможно, образующаяся при восстановлении активная частица, содержащая бор, реагирует с окружением – растворителем и исходным соединением, давая смесь веществ.

2.3.2.1. Восстановление 1,3,2-диазаборолов **11** и **12** алюмогидридом лития.

Синтез и идентификация (dpp-bian)BH (13**).** При длительном кипячении тетрагидрофурановых растворов соединений **11** или **12** с избытком алюмогидрида лития протекает восстановление 2-галогено-1,3,2-диазаборолов по связи бор–галоген: происходит замена галогена на водород и образование соединения (dpp-bian)BH (**13**), содержащего прямую связь бор–водород (Схема 60). В отличие от описанных в литературе синтезов боргидридов с использованием LiAlH_4 [61, 67], реакция синтеза соединения **13** протекает при длительном кипячении (24 часа, 100 °С) с избытком гидрида. После замены растворителя на толуол, фильтрации от образовавшегося галогенида лития и избытка гидрида и концентрации полученного толуольного раствора были получены мелкие игольчатые кристаллы красного цвета, плавящиеся при температуре 298 °С. Выход кристаллического продукта составил 90 %. Структура соединения **13** была определена методом РСА.

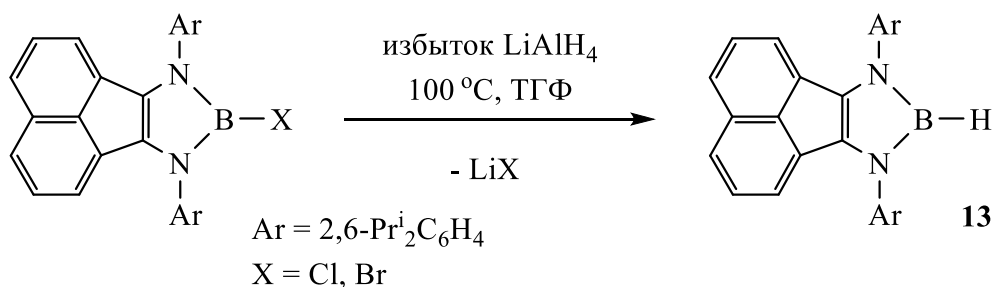


Схема 60

Соединение **13**, как и 1,3,2-диазаборолы **11** и **12**, стабильно на воздухе. Следствием этого является его низкая реакционная способность: соединение **13** не вступает в реакции гидроборирования кратных связей углерод–углерод и углерод–кислород в таких соединениях, как фенилацетилен, бензилиденацетон и другие.

Спектр ЯМР ^1H соединения **13** обнаруживает характерный для дианионной формы лиганда, имеющего симметричную конфигурацию, набор сигналов: один септет метиновых протонов (δ 3.47 м.д.) и два дублета метильных протонов (δ 1.28 и 1.14 м.д.) изопропильных заместителей фенильных колец. В ИК спектре присутствует полоса поглощения связи C–N (1335 см^{-1}), что подтверждает дианионный характер лиганда. Характерной для соединения **13** является широкая полоса поглощения (2311 см^{-1}), относящаяся к колебаниям связи бор–водород (Рисунок 24).

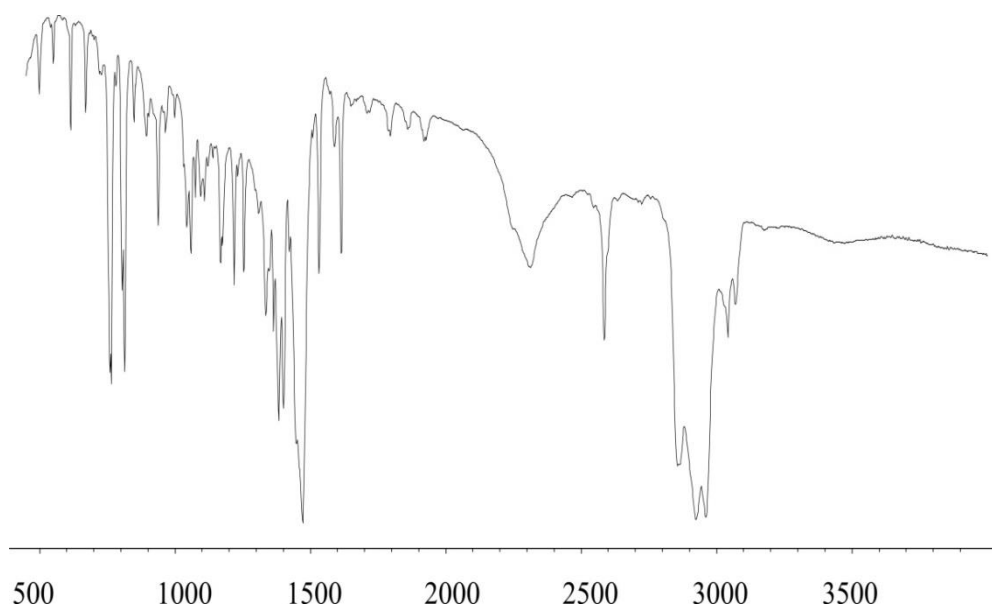


Рисунок 24. ИК-спектр соединения **13** ($\nu(\text{C-N}) = 1335 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{B-H}) = 2311 \text{ см}^{-1}$).

2.3.2.2. Восстановление 1,3,2-диазаборолов **11** и **12** натрием в жидком аммиаке.

Синтез (dpp-bian)BNH₂ (14**).** С целью получения соединения со связью бор–бор (аналог дигаллана **1**) мы провели восстановление 2-галогено-1,3,2-диазаборолов натрием в жидком аммиаке. Известно, что при температуре ниже $-33 \text{ }^{\circ}\text{C}$ щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке без химического взаимодействия, образуя растворы насыщенного синего цвета [204]. Установлено, что добавление соединений **11** или **12** к раствору 1 мольного эквивалента натрия в жидком аммиаке сопровождается в каждом случае изменением цвета раствора с синего до зелёно-коричневого в течение нескольких минут при перемешивании. После удаления аммиака в обоих случаях остаётся жёлто-коричневая пудра, растворение которой в толуоле сопровождается падением вакуума и образованием фиолетового раствора. При концентрировании раствора образуются фиолетовые иглы соединения (dpp-bian)BNH₂ (**14**) (Схема 61).

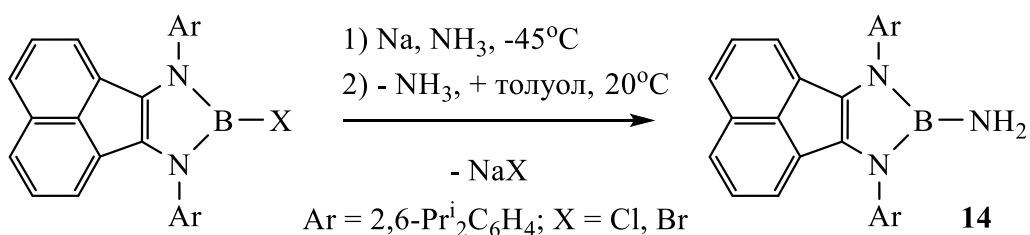


Схема 61

Строение соединения **14** установлено методом РСА и обсуждается ниже. На основании наблюдаемых в процессе реакции образования соединения **14** изменений мы предполагаем, что в ходе реакции происходит образование целевого соединения со связью бор–бор, которое, однако, восстанавливает аммиак с выделением водорода и образованием конечного продукта **14** (Схема 62).

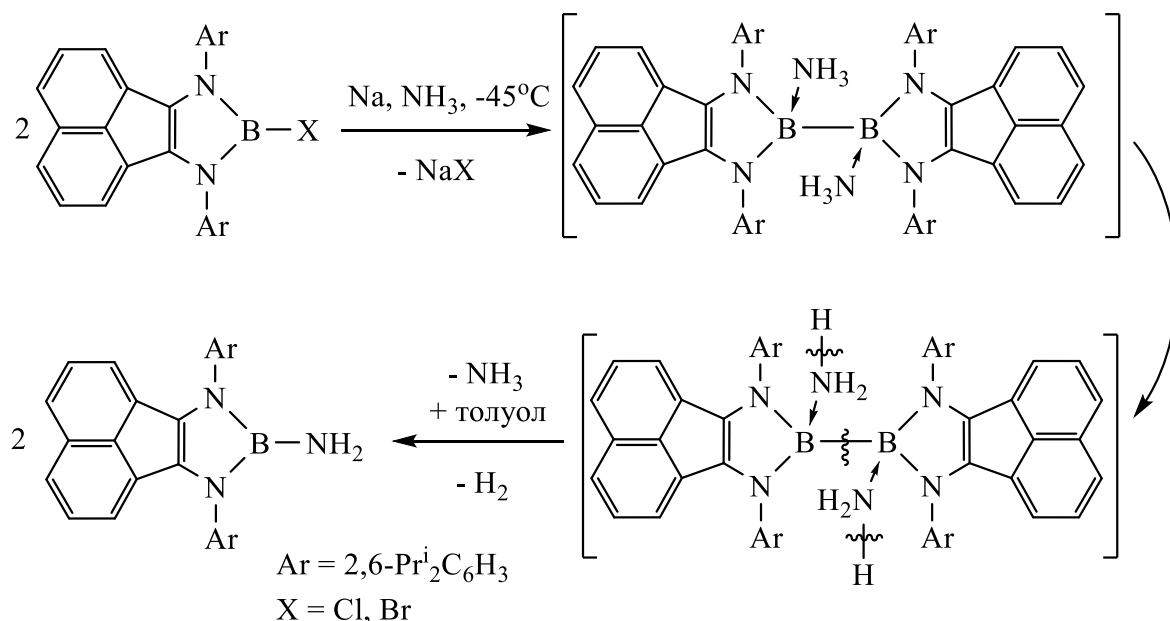


Схема 62

Соединение **14** диамагнитно, в его ЯМР ^1H спектре наблюдаются сигналы протонов dpp-bian и NH_2 лигандов. Последний дает синглет при δ 1.37 м.д. (2 H). В ИК спектре соединения **14** наряду с полосами поглощения связей C–N (1308 см^{-1}) присутствуют также полосы поглощения связей N–H аминогруппы (3507 и 3426 см^{-1}).

2.3.3. Обменные реакции 1,3,2-диазаборолов **11** и **12**.

2.3.3.1. Реакция 1,3,2-диазаборолов **11** и **12** с фенилацетиленидом лития.

Синтез и идентификация (dpp-bian)BC $\equiv$ CPh (15**).** Соединения **11** и **12** реагируют с эквивалентным количеством фенилацетиленида лития в тетрагидрофуране с образованием соединения (dpp-bian)BC $\equiv$ CPh (**15**) (Схема 63). Красно-фиолетовые игольчатые кристаллы соединения **15** были получены с выходом 33 % после замены растворителя на гексан и медленного концентрирования раствора. Вещество обладает высокой термической устойчивостью: температура его плавления составила $270\text{--}275^\circ\text{C}$.

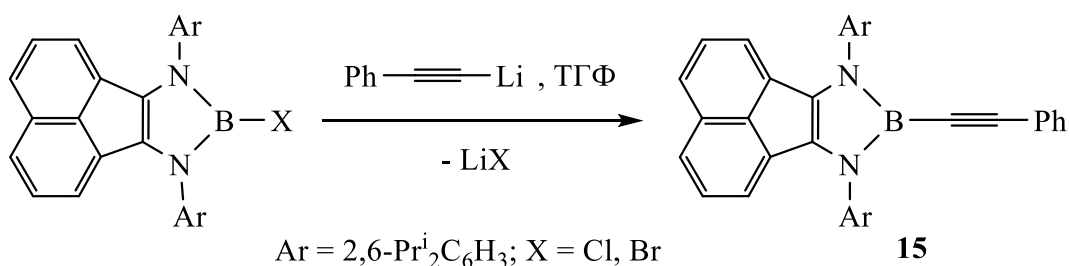
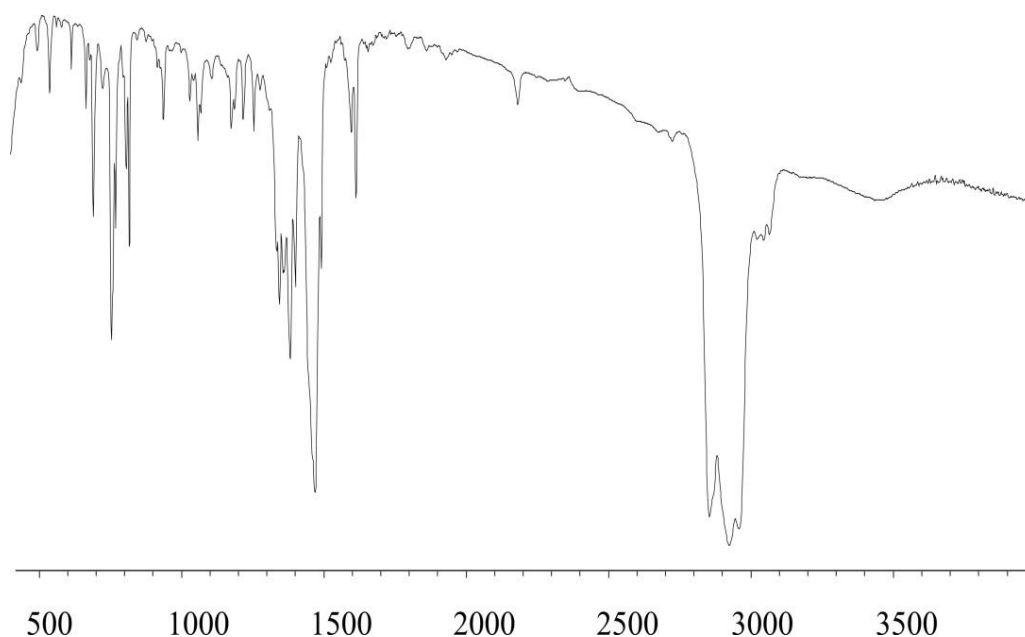


Схема 63

Отметим, что мооядерные 1,3,2-диазаборолы **11** и **12** напрямую не реагируют с фенилацетиленом. Активированные алкины, например, ацетилендикарбоксилат также не взаимодействуют с соединениями **11** и **12**, несмотря на наличие вакантной орбитали на атоме бора. По-видимому, свободная *p*-орбиталь атома бора вовлекается в общую электронную систему металлоцикла, формируя таким образом устойчивую шестиэлектронную ароматическую систему пятичленного кольца. Исследование соединения **15** спектральными методами показывает, что формально лиганд в нем находится в виде дианиона. Спектр ЯМР ¹H соединения **15** содержит набор сигналов органических фрагментов. Лиганд *dpp*-bian дает септет при δ 3.57 (4 H) и два дублета при δ 1.56 и 1.15 (12 H каждый). Сигналы его ароматических протонов перекрываются с сигналами ароматических протонов фенилэтинильного лиганда (мультиплет 6.76-6.66). Присутствие последнего в соединении **15** подтверждается ИК спектроскопией: полоса поглощения ν 2182 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям связи C≡C (Рисунок 25).

Рисунок 25. ИК спектр соединения **15** (ν(C≡C) 2182 см⁻¹).

2.3.3.2. Реакции 1,3,2-диазaborолов **11** и **12** с гидроксидом калия.

Синтез и идентификация (dpp-bian)BOH (16**) и (dpp-bian)BOK (**17**).** При реакции соединения **11** и **12** с эквивалентным количеством гидроксида калия в ТГФ происходит замена атома галогена на гидроксильную группу с образованием соединения (dpp-bian)BOH (**16**), которое может рассматриваться как производное борной кислоты. В реакции соединения **16** со щёлочью образуется соль (dpp-bian)BOK (**17**). Обе реакции протекают при нагревании и ультразвуковом воздействии (Схема 64).

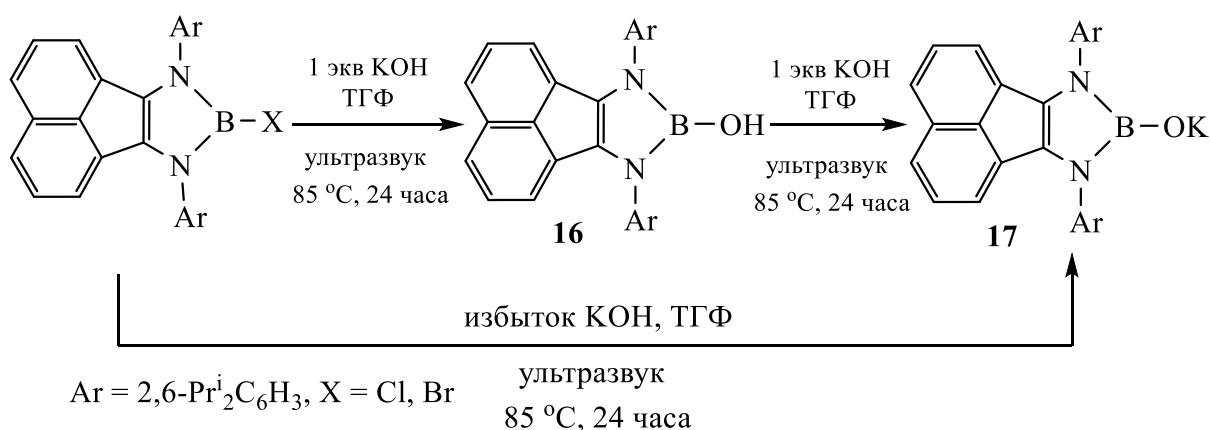


Схема 64

Чувствительные к кислороду и влаге воздуха производные **16** и **17** были получены кристаллизацией из диэтилового эфира: **16** – тёмно-фиолетовые призматические кристаллы (68 %); **17** – тёмно-синие кристаллы (63 %). Оба соединения плавятся при температуре выше 200 °С. Структура соединения **16** установлена методом РСА. Соединение **17** было удовлетворительно охарактеризовано спектральными методами и элементным анализом. Спектры ЯМР ^1H соединений **16** и **17** представлены на Рисунке 26. В обоих спектрах метильные группы изопропильных заместителей представлены двумя дублетами (12 H каждый), что говорит о симметричности структуры соединений. В спектре соединения **17** эти сигналы перекрываются с сигналами диэтилового эфира. Четыре метиновых протона лиганда в каждом из соединений **16** и **17** эквивалентны и имеют химические сдвиги при δ 3.50 (**16**, псевдосептет) и 3.72 м.д. (**17**, септет). Протон гидроксильной группы в соединении **16** проявляется в виде синглета при δ 2.80 м.д. Отсутствие уширения этого сигнала объясняется сильным экранированием протона объёмными ароматическими заместителями при атомах азота гетероциклического фрагмента. Этот сигнал отсутствует в спектре соединения **17**, что подтверждает замену

протона на атом калия при переходе от соединения **16** к производному **17**. ИК спектры полученных соединений обнаруживают набор характерных сигналов, в частности, полос колебаний связей C–N (**16**: ν 1307 см^{-1} ; и **17**: ν 1333 см^{-1}) (Рисунок 27). В спектре соединения **16** присутствует полоса колебаний гидроксильной группы (ν 3636 см^{-1}). Её форма – узкий пик – подтверждает данные спектроскопии ^1H ЯМР об экранировании гидроксильной группы в молекуле и отсутствии межмолекулярных водородных взаимодействий. В спектре соединения **17** данная полоса ожидаемо отсутствует.

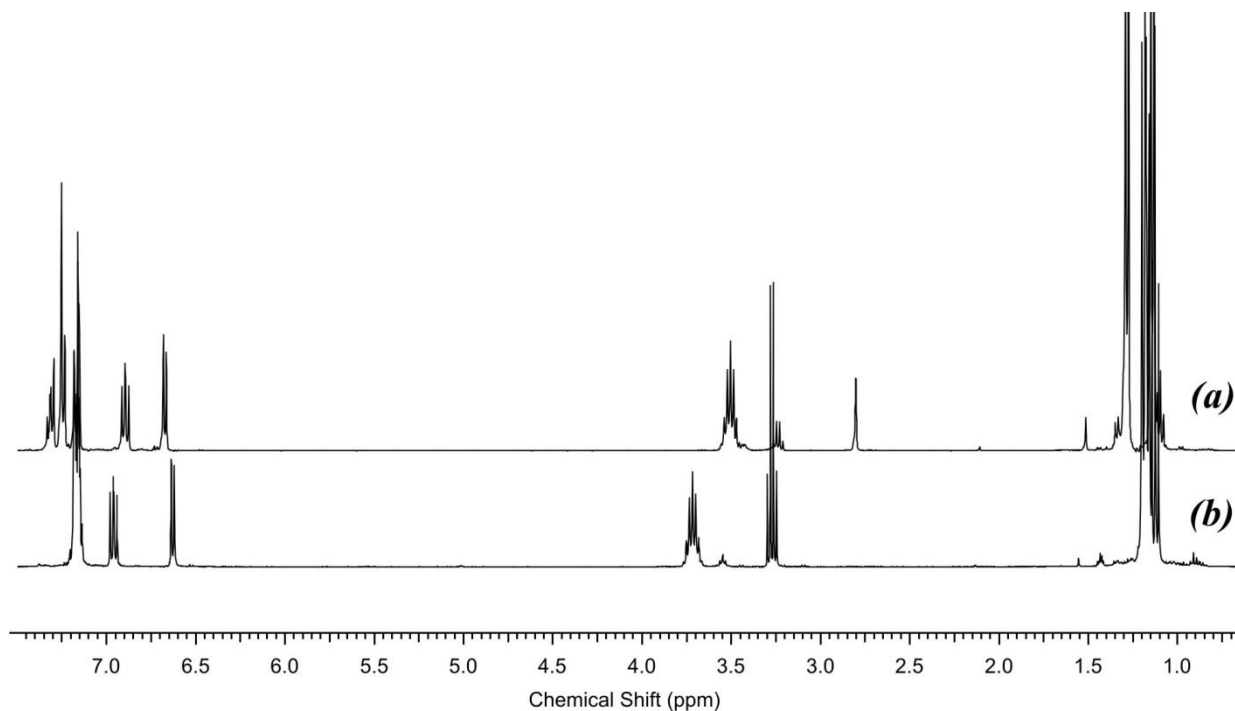


Рисунок 26. Спектры ЯМР ^1H соединений **16** (a) и **17** (b) (400 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д.).

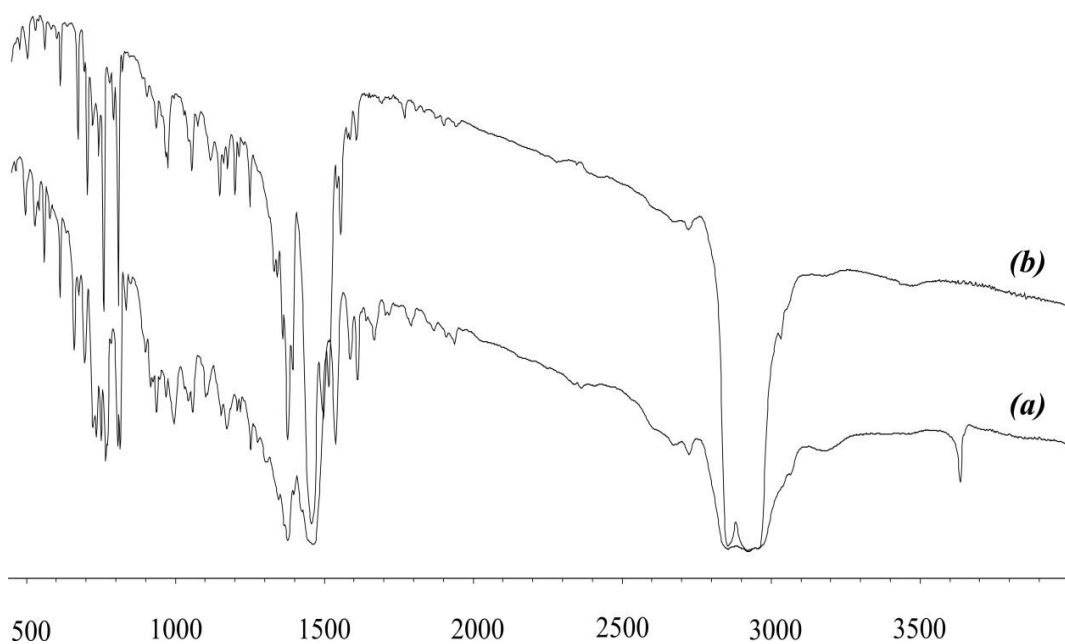


Рисунок 27. ИК-спектры соединений **16** (a) и **17** (b).

2.3.4. Молекулярные структуры и квантово-химические расчёты 1,3,2-диазаборолов на основе dpp-bian.

Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений **11**, **13**, **14**, **16** приведены в Приложении. Основные длины связей, а так же расчётные длины связей, вычисленные в базисе DFT B3LYP/6-31G(d), и углы представлены в Таблице 8. Для сравнения в этой же таблице приведены соответствующие значения для свободного dpp-bian лиганда [205]. Молекулярные структуры соединений **11**, **13**, **14**, **16** показаны на Рисунках 28-31 соответственно.

Все полученные 1,3,2-диазагаллолы мономерны. Атом бора в их молекулах трёхкоординационный и находится в sp^2 -гибридном состоянии, что подтверждается суммой углов при атоме бора в каждом соединении, равной 360° . Необычная устойчивость некоторых полученных диазаборолов по отношению к влаге и кислороду объясняется, по-видимому, наличием в пятичленном гетероцикле ароматичности. Ароматический характер 1,3,2-диазаборолов подтверждается их способностью образовывать π -комплексы, например $(\eta^5\text{-диазаборолидин})\text{Cr}(\text{CO})_3$ [52, 53]. Инертность соединения **11** по отношению к гексакарбонилу хрома обусловлена, вероятно, объемными изопропильными заместителями в 1,3,2-диазаборольном фрагменте.

Согласно данным РСА пятичленные гетероциклы N(1)–N(2)–C(1)–C(2)–B в соединениях **11**, **13**, **14** и **16** плоские. Отклонение атомов B, N(1), N(2), C(1) и C(2) от плоскости металлоциклов не превышает 0.006 Å. Атом хлора в соединении **11** выходит из этой плоскости всего на 0.077 Å. Аналогичная ситуация наблюдается и для других моноанионных лигандов в соединениях **13**, **14** и **16**: отклонение атомов N(3), N(1), и O(1) от плоскости цикла составляет 0.011, 0.091 и 0.033 Å соответственно. Длины связей B–N в соединениях **11**, **13**, **14** и **16** находятся в диапазоне 1.429(3)–1.450(2) Å (средн. 1.436 Å), что заметно меньше длин связей Al–N и Ga–N в других производных элементов 13 группы с дианионом dpp-bian, например, в (dpp-bian)Al(Et₂O) (Al–N 1.836 Å) [206] и дигаллане **1** (Ga–N 1.860 Å) [15] (Таблица № 8). Наблюдаемая разница хорошо согласуется с различием ковалентных радиусов атомов бора, алюминия и галлия (0.85, 1.26 и 1.25 Å соответственно) [207]. Геометрия N,B-гетероциклов в производных **11**, **13**, **14** и **16** может быть сопоставлена с геометрией имидазолилиденового фрагмента в карбене (dpp-bian)C: (Таблица 8). В нем связь N–C(карбеновый) (1.378 Å) [208] короче, чем связи B–N в производных **11**, **13**, **14** и **16** (средн. 1.436 Å).

Поскольку в соединении **16** гидроксильная группа связана с ароматическим циклом, это соединение может рассматриваться как «гетероциклический фенол». Депротонирование соединения **16** гидроксидом калия с образованием «фенолята» калия подтверждает такое заключение.

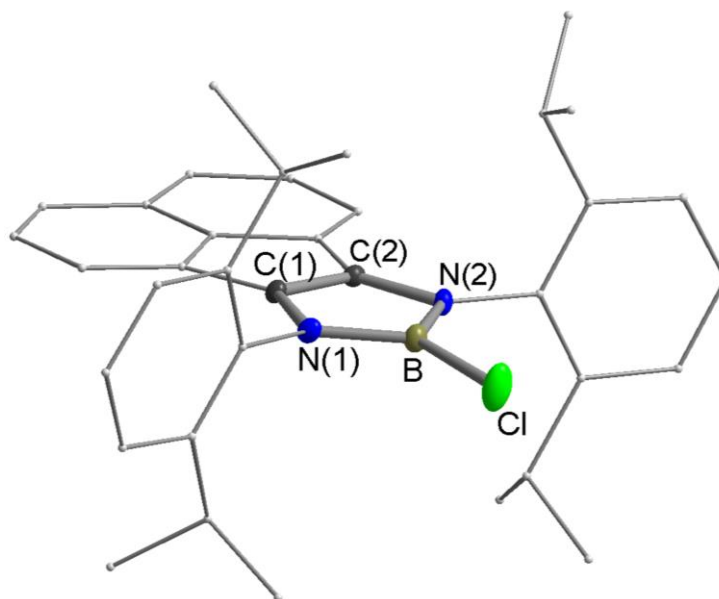


Рисунок 28. Молекулярная структура **11**. Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды 30 % показаны только для гетероциклического фрагмента.

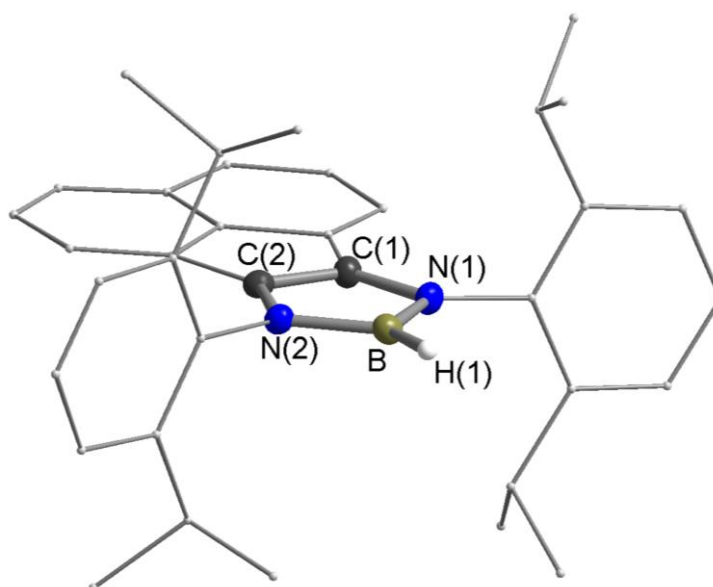


Рисунок 29. Молекулярная структура **13**. Атомы водорода, за исключением атома водорода при боре, не показаны. Тепловые эллипсоиды 30 % показаны только для гетероциклического фрагмента.

Длины связей B–Cl, B–H, B–NH₂ и B–OH в соединениях **11**, **13**, **14** и **16** хорошо согласуются с таковыми в других соединениях бора (B–Cl: [209–213], B–OH: [61, 214]; B–NH₂: [56, 57]; B–H: [66, 215]).

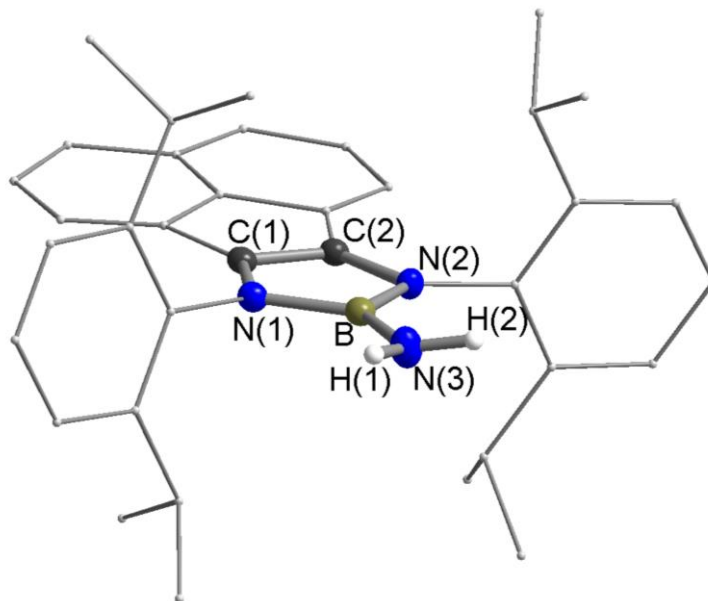


Рисунок 30. Молекулярная структура **14**. Атомы водорода, за исключением атомов водорода аминогруппы, не показаны. Тепловые эллипсоиды 30 % показаны только для гетероциклического фрагмента.

Таблица 8. Некоторые длины связей (Å) в соединениях **11**, **14**, **13**, **16**, (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**1**), (dpp-bian)AlI(Et₂O) (**A**), (dpp-bian)C (**B**) and (dpp-bian)²⁻ (**C**). Данные DFT расчётов представлены курсивом.

Соединение	11	13	14	16	1	A	B	C
N–C	1.385(3)	1.398(2)	1.395(2)	1.395(3)	1.370(3)	1.394(8)	1.387(5)	1.368
	1.395(3)	1.391(2)	1.403(2)	1.408(3)	1.371(3)	1.418(9)	1.389(5)	1.364
	<i>1.400</i>	<i>1.394</i>	<i>1.400</i>	<i>1.400</i>	<i>1.380</i>	<i>1.413</i>	<i>1.388</i>	
	<i>1.397</i>	<i>1.394</i>	<i>1.400</i>	<i>1.400</i>	<i>1.380</i>	<i>1.416</i>	<i>1.388</i>	
C(1)–C(2)	1.362(4)	1.357(3)	1.357(2)	1.348(3)	1.383(3)	1.39(1)	1.373(5)	1.421
	<i>1.374</i>	<i>1.376</i>	<i>1.374</i>	<i>1.374</i>	<i>1.390</i>	<i>1.393</i>	<i>1.372</i>	
N–E ^a	1.433(4)	1.435(3)	1.443(2)	1.429(3)	1.918(1)	1.833(6)	1.379(5)	–
	1.429(4)	1.436(3)	1.450(2)	1.437(3)	1.924(1)	1.839(5)	1.377(6)	
	<i>1.440</i>	<i>1.445</i>	<i>1.458</i>	<i>1.453</i>	<i>1.894</i>	<i>1.847</i>	<i>1.386</i>	
	<i>1.440</i>	<i>1.445</i>	<i>1.458</i>	<i>1.449</i>	<i>1.894</i>	<i>1.850</i>	<i>1.386</i>	
N···N	2.313	2.302	2.317	2.313	2.678	2.718	2.157	3.020
	<i>2.331</i>	<i>2.318</i>	<i>2.337</i>	<i>2.336</i>	<i>2.645</i>	<i>2.759</i>	<i>2.164</i>	

^a E = B для соединений **11**, **13**, **14** и **16**; E = Al для (dpp-bian)AlI(Et₂O); E = Ga для соединения **1**; E = C для (dpp-bian)C:.

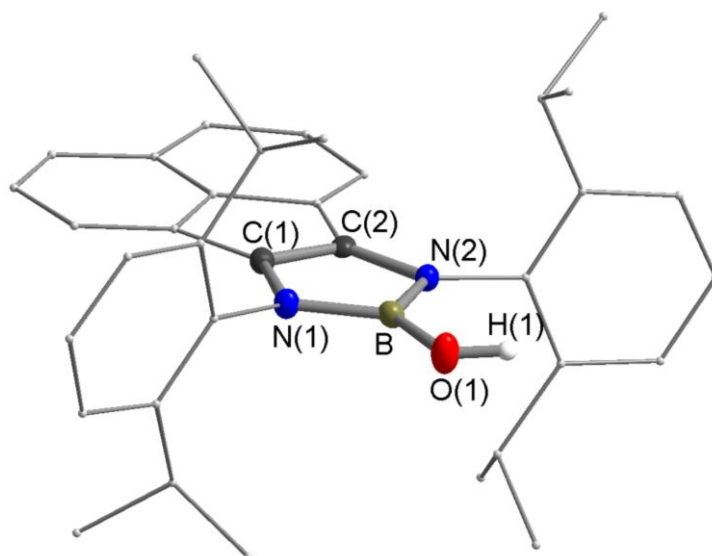


Рисунок 31. Молекулярная структура **16**. Атомы водорода, за исключением атомов водорода гидроксильной группы, не показаны. Тепловые эллипсоиды 30 % показаны только для гетероциклического фрагмента.

Электронное строение молекул соединений **11**, **13**, **14**, **16**, (dpp-bian)Al(Et₂O) (**A**), (dpp-bian)C: (**B**) и (dpp-bian)²⁻ (**C**) было исследовано в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием пакета программ Gaussian 03 [216]. Электронное строение соединения **1** было изучено ранее. Проводилась полная оптимизация геометрии и расчет колебательных частот. О достижении минимума энергии судили по отсутствию мнимых частот колебаний. Расчетные длины связей хорошо согласуются с данными PCA (Таблица 8). Из-за сильного сродства бора к азоту происходит перераспределение электронной плотности на лиганде. Это проявляется в значительном уменьшении рассчитанных длин связи C–C в дииминовой части (1.374 Å) в борсодержащих системах по сравнению с изолированным дианионом (dpp-bian)²⁻ (1.421 Å). Рассчитанные расстояния C–N при переходе от дианиона dpp-bian²⁻ (1.368 Å) к комплексам (1.400 Å) наоборот возрастают. Эти изменения вызваны образованием координационной связи dpp-bian–E (E = B, C, Al, Ga). Проведенный NBO анализ описывает C–C связь в борных гетероциклах как двойную. Рассчитанный в рамках теории «атомы в молекулах» (AIM) [217] параметр эллиптичности данной связи (0.380) оказался близким к соответствующему параметру C–C связи в этилене (0.375).

Повышенная электроотрицательность бора по сравнению с алюминием и галлием обуславливает увеличение степени ковалентности связи B–N по сравнению со связями M–N (M = Al, Ga) в аналогичных соединениях алюминия и галлия. Действительно, AIM анализ показывает, что при переходе от (dpp-bian)AlCl к соединению **11** электронная

плотность в критической точке (3, -1) связи N-E (E = Al, B) возрастает от 0.090 до 0.195 а.е. Таким образом, профиль функции локатора локализованных орбиталей [218, 219] имеет увеличение значения функции и заметный сдвиг её максимума в сторону атома бора при переходе от соединения (dpp-bian)AlCl к производному **11** (Рисунок 32). Возрастание значения функции предполагает уменьшение квантовой плотности кинетической энергии электронов, вызванное образованием ковалентной связи [220]. Формы граничных поверхностей ВЗМО и НСМО в ряду исследованных комплексов практически не меняются (Рисунок 33). ВЗМО имеет связывающий характер по отношению к связи N-B и является разрыхляющей для связи B-X (X = Cl, **11**; H, **13**; NH₂, **14**; OH, **16**;). НСМО представляет собой орбиталь, локализованную, в основном, на dpp-bian. Аналогичные свойства граничных МО наблюдаются и для других изученных комплексов элементов 13 группы [15].

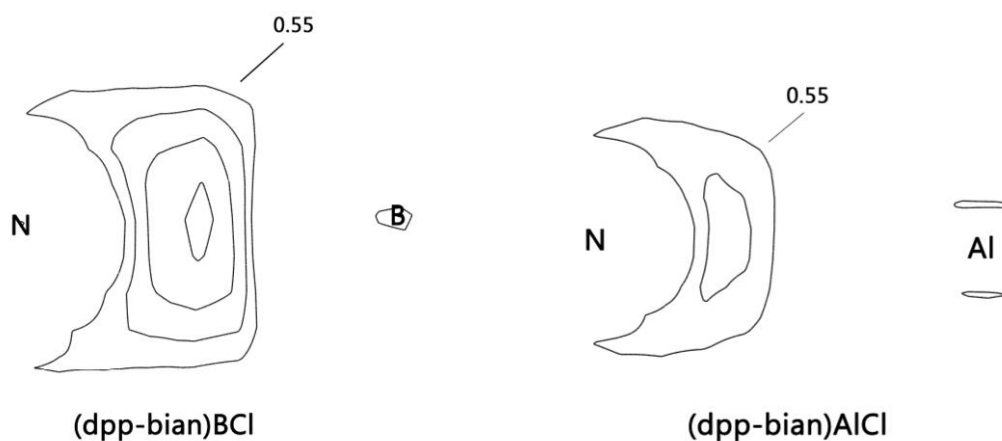


Рисунок 32. Контурная карта функции локатора локализованных орбиталей (диапазон 0.55-0.70 эВ, шаг 0.05 эВ) в плоскости, перпендикулярной металлоциклам, для связей N-Al в (dpp-bian)AlCl (справа) и N-B в соединении **11** (слева).

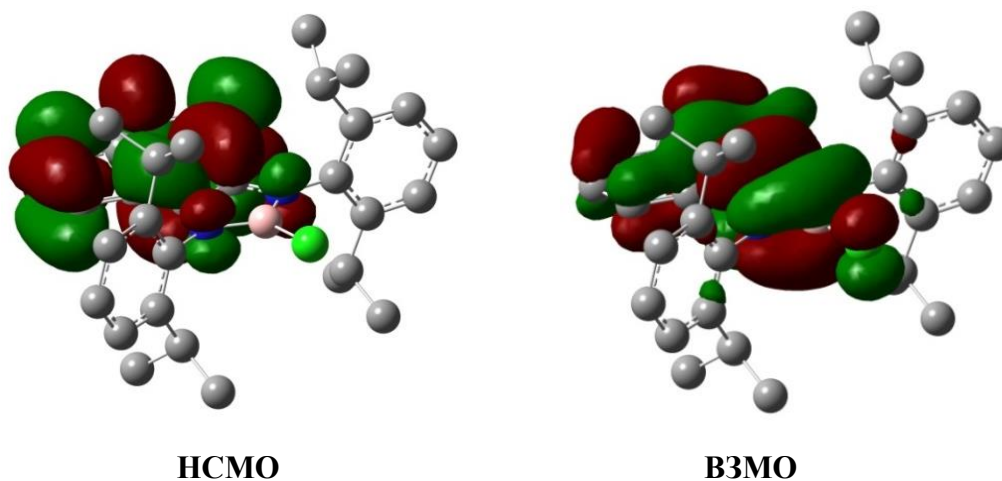


Рисунок 33. Граничные орбитали соединения **11**

Энергии ВЗМО для борных комплексов убывают в ряду **14** > **16** > **13** > **11**, значения их ниже, чем в дигаллане **1** (Таблица 9). Это обеспечивает более высокую стабильность борных производных по отношению к кислороду.

Таблица 9. Энергия граничных орбиталей и энергетическая щель НСМО–ВЗМО (эВ) в комплексах бора, алюминия и галлия.

Соединение	ВЗМО	НСМО	$\Delta E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$
11	–4.88	–1.75	3.13
13	–4.78	–1.64	3.14
14	–4.25	–1.47	2.78
16	–4.50	–1.56	2.94
(dpp-bian)AlCl [206]	–4.43	–1.59	2.84
1 [15]	–4.13	–1.58	2.55

Разница между значениями энергий ВЗМО и НСМО орбиталей увеличивается при переходе от дигаллана к комплексам бора на основе dpp-bian. Так, например, эта разница для соединения **11** больше на 0.58 эВ, чем для дигаллана. Это хорошо коррелирует с «синим сдвигом» самой низкой полосы поглощения в УФ спектре при переходе от соединения **1** к соединению **11** (Рисунок 34).

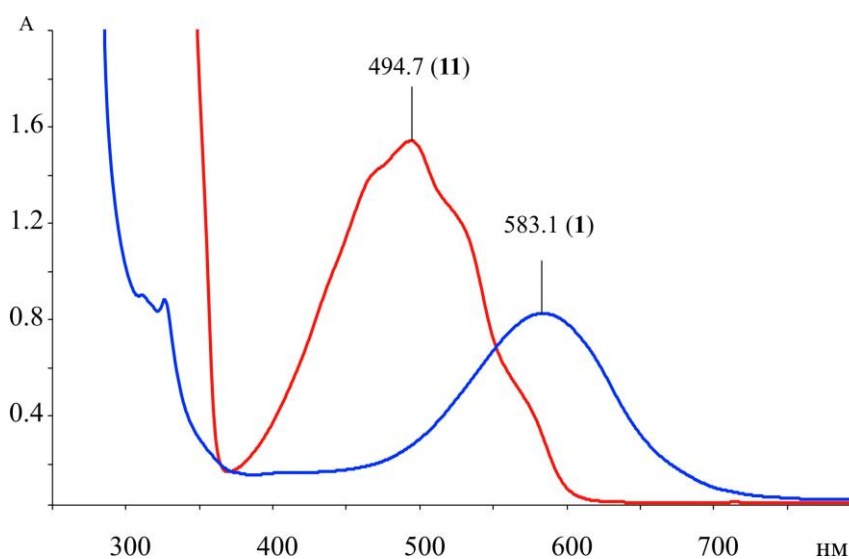


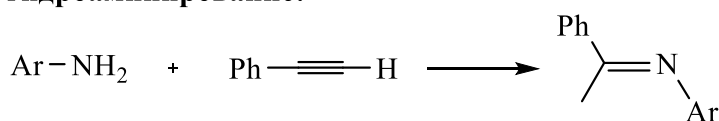
Рисунок 34. ЭСП толуольных растворов соединений **11** и **1** (298 К).

2.4. Каталитическая активность 1,3,2-диазагаллолов и боролов на основе dpp-bian.

2.4.1. Реакции гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена, катализируемые 1,3,2-диазагаллолом **4**.

Ранее нашим коллективом было показано, что дигаллан **1** катализирует реакции гидроаминирования и гидроарилирования алкинов ароматическими аминами [7] (Схема 65).

гидроаминирование:



гидроарилирование:

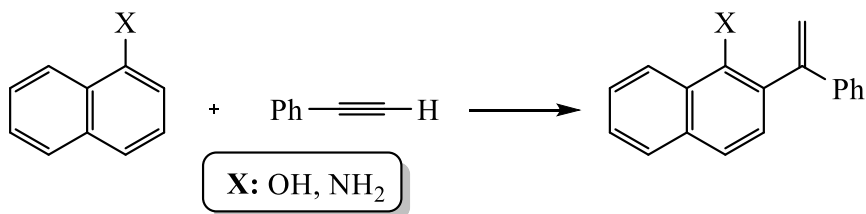
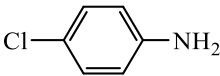
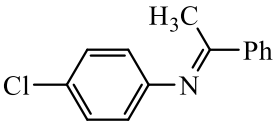
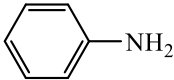
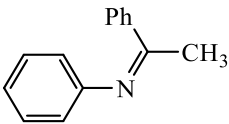
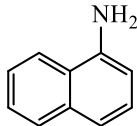
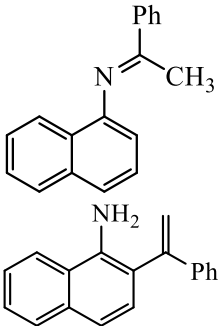
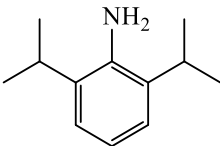
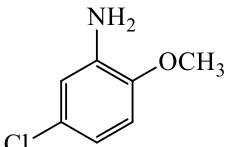
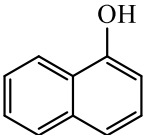
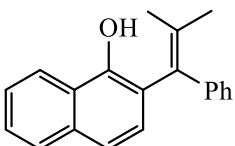
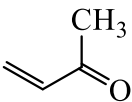
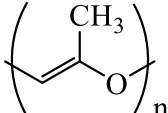


Схема 65

Поскольку в данной работе было показано, что мооядерный 1,3,2-диазагаллол **4**, как и дигаллан **1**, способен обратимо присоединять фенилацетилен, представлялось интересным и целесообразным исследовать каталитическую активность комплекса **4** в реакциях функционализации алкинов. Нами была проведена серия тестов каталитической активности соединения **4** в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена ароматическими аминами. Все тесты проводились с использованием 4 мольных % соединения **4** по отношению к субстратам и мольным соотношением субстратов 1:1 в дейтеробензоле в ампуле для проведения анализа методом ЯМР ¹H. Количество катализатора (4 %) было выбрано для удобства сравнения с известными результатами катализа подобных реакций в присутствии дигаллана **1**. В предыдущих экспериментах мольная доля дигаллана, содержащего два атома галлия составляла 2 %, следовательно, для корректного сравнения мольная доля комплекса **4**, содержащего один атом галлия молекуле должна быть выше в 2 раза, то

есть 4 % мольных. Таким образом, фактическая доля каталитических центров (пятичленных гетероциклов, содержащих атом галлия) в этих реакциях будет одинакова. Превращение субстратов в продукты детектировалось методом ЯМР ^1H спектроскопии. Результаты приведены в Таблице 10.

Таблица 10. Реакции фенилацетилена с анилинами и нафтолом в присутствии соединения **4**.

№	Субстрат	Продукт(ы)	T, °C	t, ч	выход, %
1			110	48	25%
2			85	100	1%
3			100	100	23 % 2 %
4		—	85	150	0%
5		—	85	150	0%
6			85	7 170	40% 50%
7		нет взаимодействия 	25 100	24 24	— 74 %

В случае системы анилин/фенилацетилен в присутствии 4 мольных % комплекса **4** соответствующий имин образуется с выходом 25 % в течение 2 дней (Таблица 10, эксперимент 1) (Рисунок 35). Метильная группа в продукте гидроаминирования проявляется в спектре ЯМР ^1H в виде синглета при δ 1.78 м.д. Все сигналы ароматических протонов смещены в более слабое поле по сравнению с исходными анилином и фенилацетиленом. При отсутствии в анилине акцепторного атома хлора в пара-положении по отношению к аминогруппе скорость реакции невысока: за 100 часов при 85 °С выход продукта гидроаминирования составил всего лишь 1 % (Таблица 10, эксперимент 2). Таким образом, комплекс **4** практически не катализирует реакцию фенилацетилена с простым незамещённым анилином.

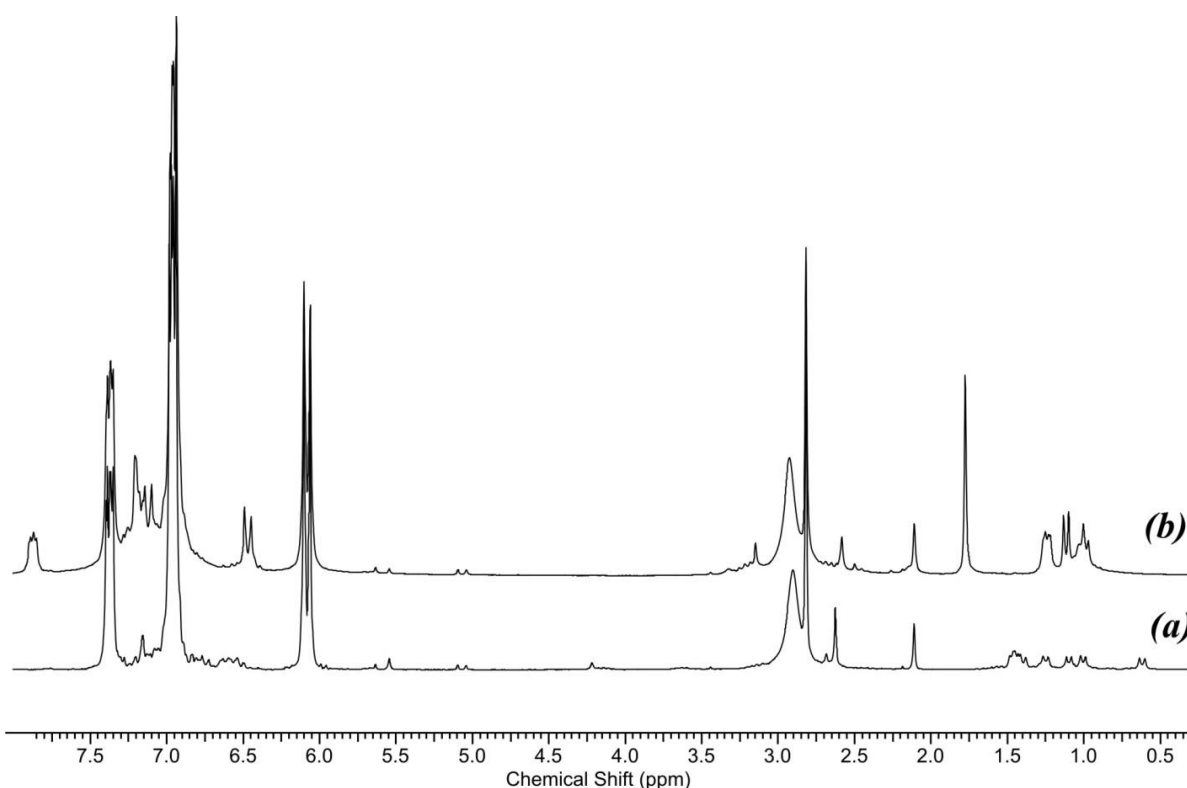


Рисунок 35. Спектр ЯМР ^1H смеси фенилацетилен/4-хлоранилин до (a) и после (b) реакции.

В случае 2,6-диизопропиланилина и 2-метокси-5-хлоранилина реакции не идут вовсе (Таблица 10, эксперименты 4 и 5). Низкая реакционная способность этих анилинов обусловлена наличием донорных заместителей. Реакция фенилацетилена с 1-аминонафталином в присутствии **4** протекает с образованием как продукта гидроаминирования, так и продукта гидроарилирования (Таблица 10, эксперимент 3). Суммарный выход продуктов, однако, как и в случае реакции с пара-хлоранилином, не превышает 25 %.

Соединение **4** катализирует гидроарилирование фенилацетилена нафтолом-1. Первоначально скорость реакции довольно высокая: выход продукта за 7 часов достигает 40 %. Однако в течение последующих 163 часов выход продукта увеличивается лишь на 10 % (Рисунок 36). Поскольку снижение активности катализатора происходит по мере накопления продукта, можно предположить, что комплекс **4** медленно взаимодействует с продуктом реакции, которую он катализирует.

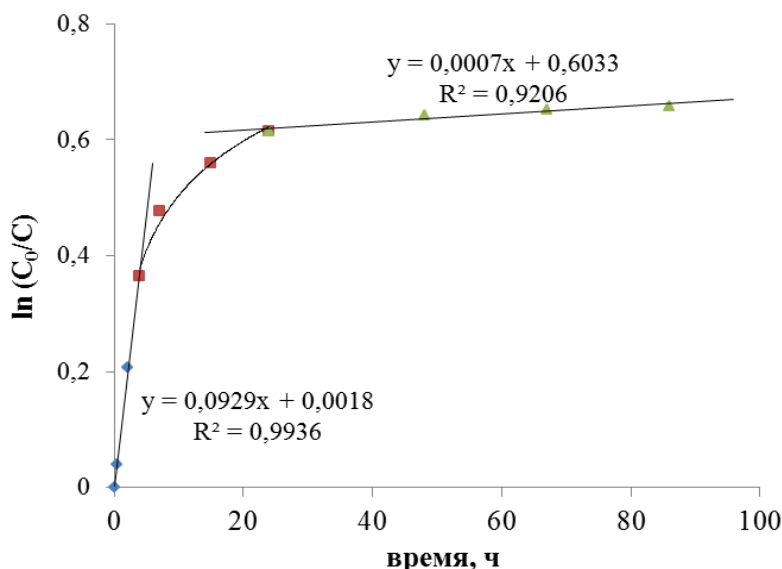


Рисунок 36. Зависимость логарифма отношения исходной концентрации нафтола-1 к текущей от времени в реакции гидроарилирования фенилацетилена нафтолом-1, катализируемой соединением **4**.

Нами была исследована возможность реализации реакция Дильса–Альдера между фенилацетиленом и метилвинилкетонem в присутствии комплекса **4** (Таблица 10, эксперимент 7). В течение 24 часов при комнатной температуре взаимодействия между субстратами не наблюдалось. При повышении температуры реакционной смеси до 100 °С в присутствии соединения **4** происходит полимеризация кетона (конверсия 74 % за 144 часа). Сравнение каталитической активности комплекса галлия **4** с активностью дигаллана **1** показывает, что дигаллан является более эффективным катализатором. Так, например, реакции фенилацетилена с пара-хлоранилином и 2-метокси-5-хлоранилином в присутствии дигаллана протекают практически со 100 % выходом за 8 и 50 часов соответственно при 110 °С [7]. Продукты гидроаминирования и гидроарилирования 1-нафтиламина также образуются с выходом > 99 % в соотношении 1:1. Таким образом, по сравнению с дигалланом **1** мооядерный комплекс галлия с дианионом dpp-bian –

соединение **4**, гораздо менее эффективен в качестве катализатора, реакций анилинов и фенилацетилена. Одна из причин этого – координационная насыщенность соединения **4**.

2.4.2. Реакции образования гуанидинов, катализируемые 1,3,2-диазаборлами и –галлолами на основе лиганда **dpp-bian**.

Учитывая ранее полученные в нашей группе результаты, мы решили найти другие субстраты, которые могут быть функционализированы в присутствии аценафтен-1,2-дииминовых производных галлия. Наш выбор остановился на карбодиимидах, которые, как и алкины, содержат *sp*-гибридизованный атом углерода. Из литературы известны реакции гуанилирования карбодиимидов в присутствии соединений различных металлов [155]. Однако известно всего лишь несколько примеров гуанилирования с использованием соединений элементов 13 группы, а именно гуанидинатных комплексов алюминия, алкилалюминиевых соединений и хлорида алюминия [155, 221]. При этом неизвестно ни одного примера катализа таких реакций соединениями галлия или бора. Учитывая это, мы исследовали каталитическую активность некоторых моно- и биядерных бисамидных комплексов галлия и бора, содержащих лиганды **bian**, в реакциях гидроаминирования карбодиимидов ароматическими аминами. В качестве аминирующего агента был выбран 4-хлоранилин, поскольку при использовании ряда ароматических аминов в реакции с фенилацетиленом в случае 4-хлоранилина продукт гидроаминирования количественно образуется за наименьшее время [7]. Диклогексил- и диизопропилкарбодиимид были выбраны как доступные и наиболее часто исследуемые субстраты.

Установлено, что карбодиимиды $R^2N=C=NR^2$ ($R^2 = \text{изо-пропил}$ или *цикло-гексил*) в присутствии аценафтен-1,2-дииминовых производных элементов 13 группы **1**, **4** и **12** присоединяют 4-хлоранилин и 1-аминонафталин при комнатной температуре, а также дифенилметиленидразин при 80 °С с образованием замещенных гуанидинов (Схема 66). Каталитическая активность соединений **1**, **4** и **12** варьируется в широком диапазоне. Данные об их активности, а также условия проведения реакций представлены в Таблице 11. Наиболее эффективным катализатором рассмотренных реакций является дигаллан **1**. При уменьшении его количества с 2 до 0.5 мольных % выход гуанидина снижается, при этом к концентрации катализатора наиболее чувствительной оказалась система с диклогексилакарбодиимидом: за один и тот же промежуток времени (80 мин или 1.3 ч) выход гуанидина падает с 80 до 26 % (Таблица 11, эксперименты 1 и 3). В случае диизопропилкарбодиимида выход гуанидина

уменьшается только на четверть при понижении концентрации катализатора в 4 раза (Таблица 11, эксперименты 2 и 4). Этот факт может быть объяснен различием в кинетике взаимодействия субстратов с диалланом на начальной стадии процесса, которое обусловлено, в первую очередь, стерическими факторами (объем алкильных групп карбодиимида). Вероятно, также имеет место отравление катализатора образующимся гуанидином. При этом степень толерантности катализатора к гуанидинам с изопропильными и циклогексильными заместителями различна: второй более активно взаимодействует с диалланом.

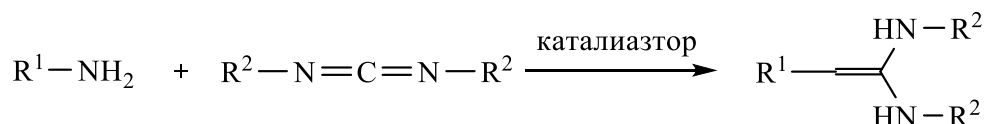
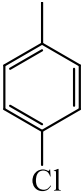
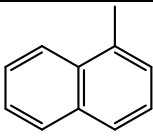
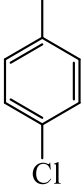
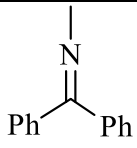


Схема 66

Таблица 11. Гидроаминирование карбодиимидов в присутствии соединений 1, 4, 12..

№	кат	кат (моль %)	T(°C)	R ₁	R ₂	время (ч)	выход (%)
1	1 ^a	2	20		Cy	1.3	80
2	1 ^a	2	20		iPr		58
3	1 ^a	0.5	20		Cy		26
4	1 ^a	0.5	20		iPr		43
5	1 ^b	2	20		Cy		39
6	12 ^a	4	80		Cy		37
7	1 ^a	2	20		Cy	1.3	26
8	1 ^a	2	60		Cy		97
9	4 ^c	4	20		Cy	100	69
10	1 ^a	0.5	80		Cy	100	65

^a в дейтеробензоле; ^b в дейтеротетрагидрофуране; ^c в дейтеротолуоле.

Образующиеся гуанидины обладают ограниченной растворимостью в дейтеробензоле и дейтеротолуоле по сравнению с исходной смесью реагирующих веществ. Поэтому определение выхода продукта более 80 % в условиях эксперимента (в запаянной ампуле для регистрации спектров ЯМР) затруднительно. Проведение реакции между 4-хлоранилином и дициклогексилкарбодиимидом в полярном дейтеротетрагидрофуране (Таблица 11, эксперимент 5), в котором продукт растворим лучше, чем в ароматических растворителях, вопреки ожиданиям привело не к повышению, а к понижению скорости реакции. Этот факт может быть объяснен тем, что одна из стадий процесса включает в себя координацию субстрата катализатором, за место в координационной сфере которого могут конкурировать молекулы ТГФ.

При переходе от дигаллана к мооядерному галлиевому соединению **4** как катализатору реакции скорость образования продукта заметно падает: сопоставимые выходы достигаются за гораздо большее время (100 часов и более) (Таблица 11, эксперимент 9). Для дигаллана **1** расстояние металл–металл составляет 2.36 Å [15]. При этом на атом металла не координируются молекулы растворителя, что гарантирует доступ к нему субстратов. В дитиокарбаматном комплексе **4** атом металла координационно насыщен (КЧ = 4) и экранирован в большей степени по сравнению с дигалланом из-за связывания с двумя атомами серы. При этом расстояние Ga–S в соединении **4** сопоставимо с расстоянием Ga–Ga в производном **1** и составляет 2.31 Å [48]. Таким образом, с ростом стерической загруженности в молекуле катализатора скорость реакции уменьшается. Мооядерный комплекс бора **12** катализирует реакцию между 4-хлоранилином и дициклогексилкарбодиимидом при повышенной температуре (80 °C): выход гуанидина за 1.3 часа составил 37 %, что сопоставимо с выходами гуанидина в реакциях, катализируемых дигалланом **1** (Таблица 11, эксперимент 6). Следует отметить, что гидроаминирование карбодиимидов замещенными анилинами, катализируемое соединениями галлия и бора, реализованное в рамках настоящей работы, с участием соединений галлия и бора было реализовано впервые.

Ранее было установлено, что в реакции 1-аминонафталина с фенилацетиленом в присутствии соединения **1** наряду с продуктом гидроаминирования также образуется продукт гидроарилирования алкина [7]. С целью выявления возможного гидроарилирования дициклогексилкарбодиимида мы исследовали его реакцию с 1-аминонафталином в присутствии каталитических количеств соединения **1**. Было установлено, что единственным продуктом данной реакции является соответствующий гуанидин. При этом, как видно из Таблицы 11 (эксперименты 1 и 7), переход от 4-хлоранилина к 1-аминонафталину приводит к снижению выхода продукта

гуанилирования с 80 до 26 %. Проведение реакции при 80 °С позволило получить *N*-(нафтил-1)-*N',N''*-дициклогексилгуанидин с выходом 97 % за 1.3 часа (Таблица 11, эксперимент 8).

Кроме реакции ароматических аминов с карбодиимидами, соединение **1** катализирует взаимодействие карбодиимидов с дифенилметиленигидразином. Из литературы известно, что аналогичная реакция катализируется комплексами титана. В ней вместо дифенилметиленигидразина использовался очень близкий по структуре (9*H*-флуорен-9-илиден)гидразин [222]. Установлено, что в присутствии 0.5 мольных % соединения **1** при 80 °С продукт присоединения дифенилметиленигидразина к дициклогексилкарбодиимиду образуется с выходом 65 % (Таблица 11, эксперимент 10), тогда как при использовании 5 мольных % комплекса $\text{Cr}^*[\text{N}(\text{CH}_2)\text{CHNXYl}]\text{Ti}=\text{N}-\text{NR}_2(\text{L})$ соответствующий продукт образуется с выходом 96 % за 24 часа. Таким образом, активность дигаллана в рассматриваемой реакции сопоставима с активностью титановых катализаторов. Данная реакция, катализируемая галлиевым производным на основе *dpp-bian*, является первым примером гидроаминирования карбодиимидов гидразинами (гидрогидразинирования) на галлиевых катализаторах.

Для выяснения механизма гуанилирования карбодиимидов на комплексах элементов 13 группы, содержащих *dpp-bian* лиганд, мы провели ряд экспериментов с системой дициклогексилкарбодиимид/4-хлоранилин/дигаллан **1**. Методом ЯМР ^1H спектроскопии было показано, что в отсутствие катализатора компоненты реакционной смеси не взаимодействуют даже при 90 °С в течение суток (Рисунок 37). Вероятно, начальной стадией гидроаминирования дициклогексилкарбодиимида анилином является взаимодействие одного из субстратов с катализатором. Мы установили, что при добавлении 5-кратного избытка 4-хлоранилина к соединению **1** в дейтеробензоле в смеси не наблюдается никаких изменений при комнатной температуре в течение 19 часов. Только при нагревании (90 °С) в течение нескольких часов в спектре появляются сигналы, которые могут свидетельствовать о незначительном превращении катализатора под действием анилина (Рисунок 38). Так, синглет при δ 5 м.д. может относиться к диамину $(\text{dpp-bian})\text{H}_2$, который образуется при протонировании катализатора анилином. Однако этот процесс протекает только при повышенной температуре и при этом крайне медленно по сравнению с наблюдаемым каталитическим гидроаминированием. Поэтому начальная стадия каталитического цикла не включает в себя образование аддукта между катализатором и анилином. Также установлено, что дициклогексилкарбодиимид и катализатор **1** в интервале 20-90 °С в

течение нескольких часов не образуют аддукта в количестве, достаточном для детектирования методом спектроскопии ЯМР ^1H .

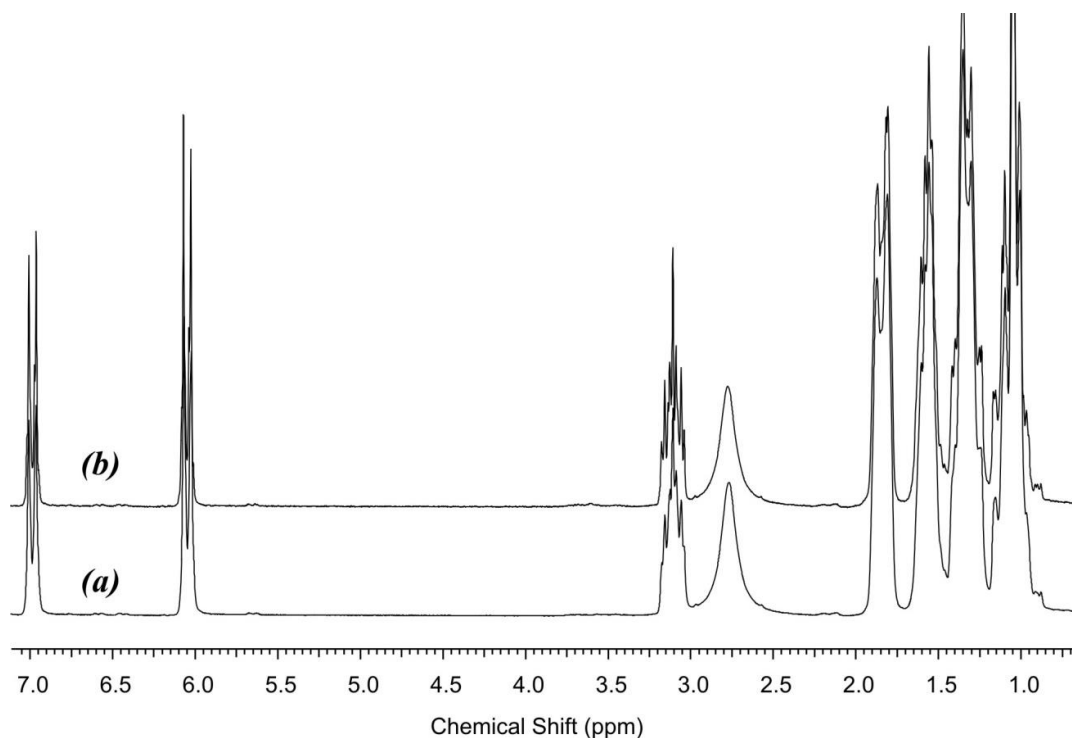


Рисунок 37. Спектры ЯМР ^1H (C_6D_6 , 200 МГц, 20 °С) смеси дициклогексилкарбодиимид/4-хлоранилин через 5 минут после смешения (а) и после нагревания (90 °С) в течение суток (b).

Было выдвинуто предположение, что такой аддукт можно зафиксировать при низких температурах. Однако даже при $-50\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельств его образования получить не удалось. Так, при низких температурах в спектре смеси дициклогексилкарбодиимид/дигаллан **1** наблюдается лишь уширение некоторых сигналов, что связано, по-видимому, с замедлением динамических процессов в молекулах обоих соединений (Рисунок 39).

Для более полного понимания каталитического действия дигаллана **1** был проведен параллельный мониторинг реакционной смеси двумя методами: превращение субстратов детектировалось методом ЯМР ^1H спектроскопии, а присутствие дигаллана методом электронной спектроскопии поглощения. В данном эксперименте дигаллан присутствовал в количестве не более 0.1 мольных % по отношению к субстратам, взятым в эквимольных количествах. На начальном этапе реакции электронный спектр поглощения содержит полосу с максимумом 580 нм, что доказывает присутствие в смеси дигаллана (Рисунок 40).

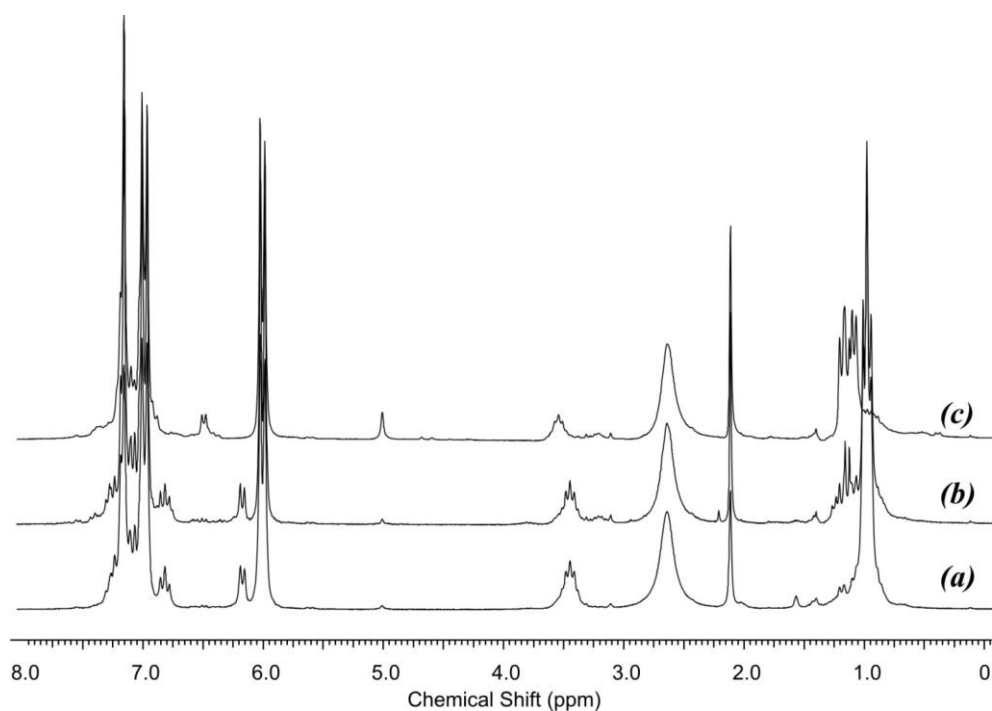


Рисунок 38. Спектры ЯМР ^1H (C_6D_6 , 200 МГц, 20 °С) смеси 4-хлоранилин/дигаллан (5:1) через 5 минут после смешения (а), через 19 часов при комнатной температуре (b) и через 14 часов нагревания (90 °С) (с).

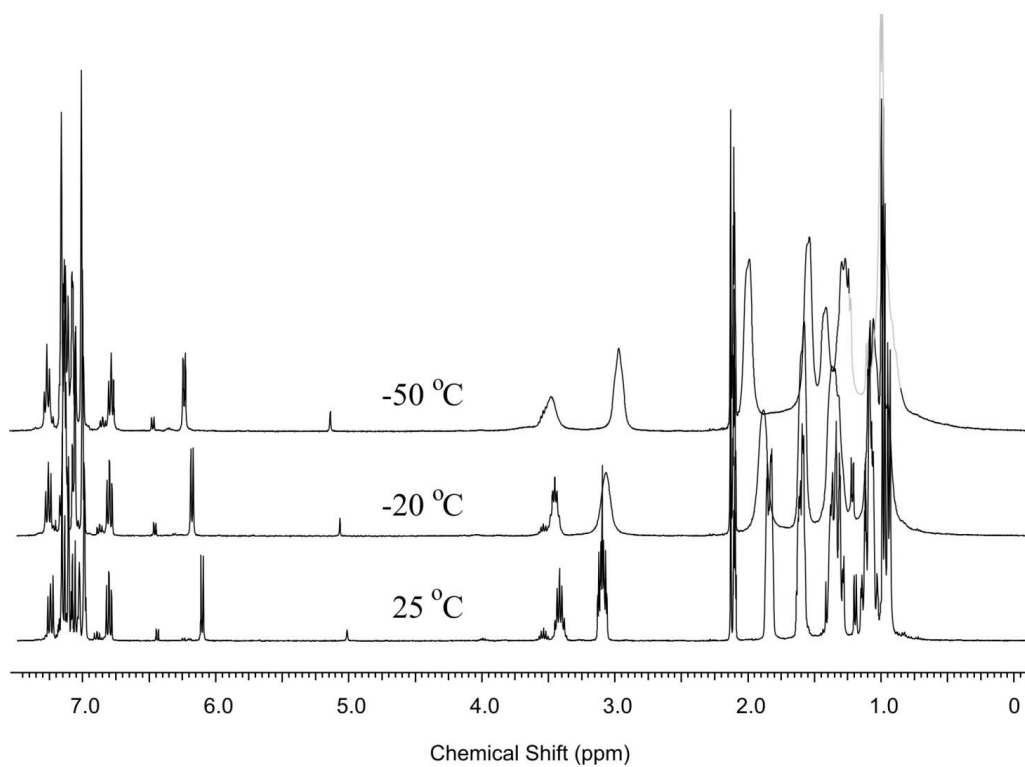


Рисунок 39. Спектры ЯМР ^1H (C_7D_8 , 400 МГц) смеси дигаллан **1** дициклогексилкарбодиимид/дигаллан **1** при разных температурах.

Через 19 часов после смешения трех компонентов при комнатной температуре выход гуанидина составил 60 %. За это время интенсивность полосы поглощения, соответствующей дигаллану **1** значительно падает, появляется полоса поглощения (535 нм), соответствующая диамину dpp-bianH₂ (Рисунок 40) и наблюдается резкое снижение скорости реакции гидроаминирования (Рисунок 41).

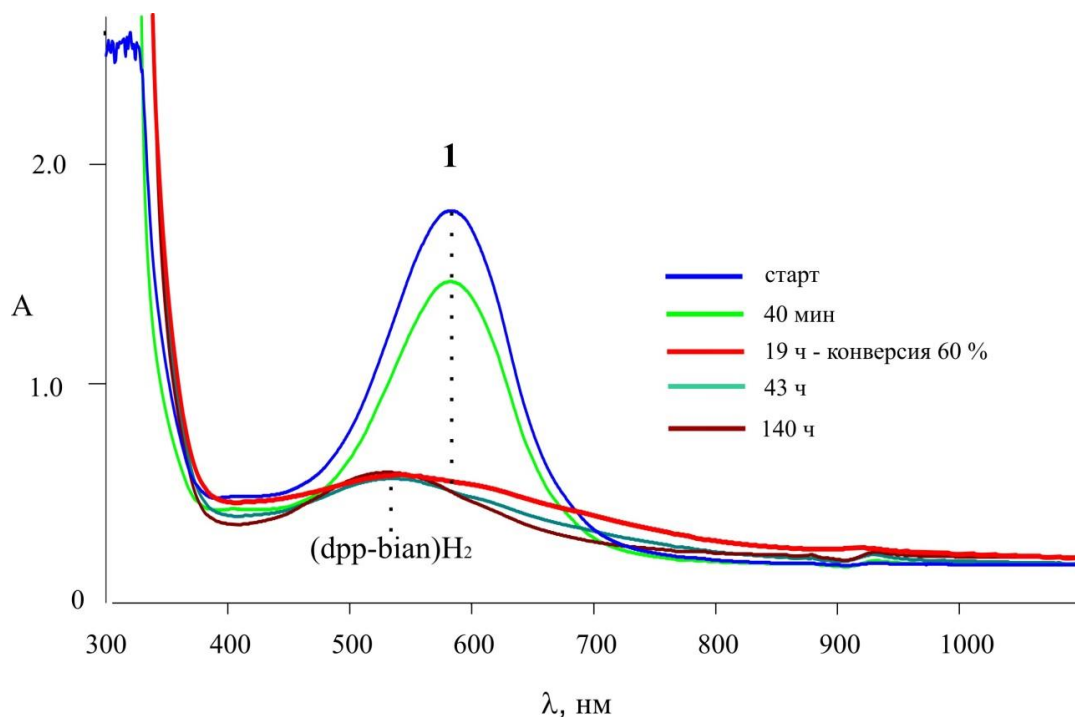


Рисунок 40. Зависимость ЭСП смеси дициклогексилкарбодиимид/4-хлоранилин/**1** в дейтеротолуоле от времени.

Вероятно, начальной стадией гидроаминирования дициклогексилкарбодиимида анилином является взаимодействие одного из субстратов с катализатором. Мы установили, что при добавлении 5-кратного избытка 4-хлоранилина к соединению **1** в дейтеробензоле в смеси не наблюдается никаких изменений при комнатной температуре в течение 19 часов. Только при нагревании (90 °C) в течение нескольких часов в спектре появляются сигналы, которые могут свидетельствовать о незначительном превращении катализатора под действием анилина (Рисунок 38). Так, синглет при δ 5 м.д. может относиться к диамину (dpp-bian)H₂, который образуется при протонировании катализатора анилином.

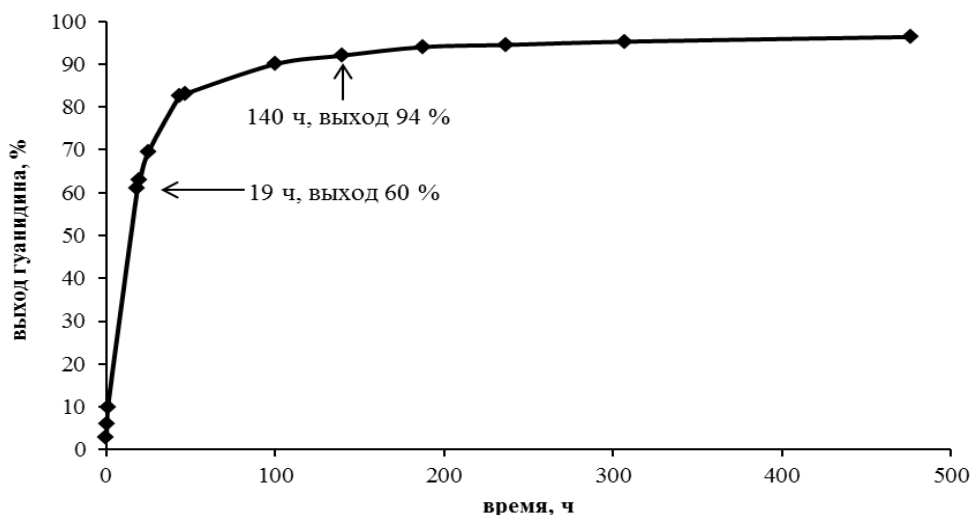


Рисунок 41. Зависимость выхода гуанидина от времени в реакции дициклогексилкарбодиимида с 4-хлоранилином в присутствии **1**.

Линейный участок на зависимости накопления гуанидина от времени заканчивается по достижению выхода гуанидина 60 %. Последующее превращение субстратов в продукт замедляется, и выход продукта 94 % наблюдается только через 140 часов. Таким образом, можно заключить, что катализатором рассматриваемого взаимодействия является именно дигаллиевый комплекс, который в ходе реакции взаимодействует с образующимся гуанидином с образованием нового соединения или набора соединений. Образующиеся таким образом гуанидинатные производные галлия также проявляют каталитическую активность, но она существенно ниже по сравнению с дигалланом.

Обобщение полученных результатов и закономерностей позволило предложить каталитический цикл гуанилирования карбодиимидов с участием дигаллана **1** (Схема 67). На первой стадии происходит координация карбодиимида на дигаллан. При этом константа равновесия процесса образования аддукта очень мала и равновесие смещено в сторону исходных веществ. Поэтому в спектре ЯМР ^1H двухкомпонентной системы дигаллан-карбодиимид не наблюдается продуктов взаимодействия (Рисунок 39). Косвенным подтверждением такого комплексообразования является снижение выхода *N*-(4-хлорфенил)-*N'*,*N''*-дициклогексилгуанидина при проведении реакции в тетрагидрофуране (Таблица 11, эксперимент 1), который может конкурировать с молекулами карбодиимида за место в координационной сфере катализатора. Активированный за счет взаимодействия с металлокомплексом карбодиимид быстро взаимодействует с амином, давая гуанидин и регенерируя катализатор.

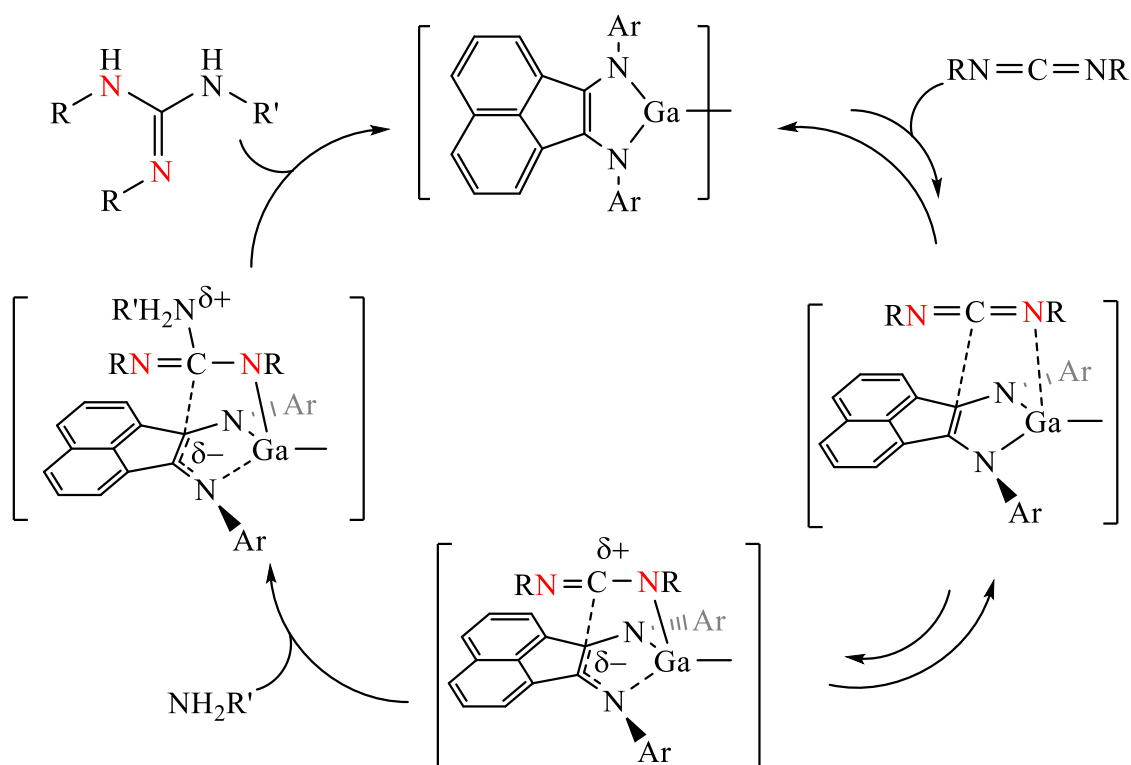


Схема 67

Таким образом, нами показано, что гидроаминирование карбодиимидов может быть реализовано на соединениях элементов 13 группы, а именно аценафтен-1,2-дииминовых производных галлия и бора. Каталитическая активность соединений зависит от ряда факторов и, в первую очередь, от координационной ненасыщенности атома комплексообразователя. В случае соединения **12** энергия ВЗМО, вероятно, слишком низкая для эффективного взаимодействия с НСМО карбодиимида, что препятствует образованию циклоаддукта – первого интермедиата в каталитическом цикле.

Заключение

Таким образом, мы показали, что моноядерные 1,3,2-диазагаллолы взаимодействуют с непредельными субстратами: алкинами и сопряжёнными кетонами. Взаимодействие происходит либо с окислением dpp-bian лиганда и протекает необратимо, либо с образованием продукта присоединения непредельного соединения по гетероциклическому фрагменту с образованием новых связей C–C и Ga–C (или Ga–O). В последнем случае в зависимости от органического субстрата присоединение может быть как необратимым, так и обратимым. Во всех процессах атом металла остаётся связанным с dpp-bian лигандом. В отличие от реакций алкинов с биядерным 1,3,2-диазагаллолом (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) реакции алкинов с моноядерным соединением (dpp-bian)GaS₂NCMe₂ протекают медленнее, что связано с координационной насыщенностью атома галлия в последнем комплексе. Выходы продуктов при использовании дититокарбаматного комплекса в качестве катализатора не превышают 50 %. Моноядерные 1,3,2-диазаборолы инертны по отношению к непредельным соединениям. Более того, 2-гидро-1,3,2-диазаборол не вступает даже в реакции гидроборирования кратных связей, которые характерны для соединений этого класса. Установление вышеописанных закономерностей и обобщение полученных результатов позволило сакцентировать внимание на дигаллане как на потенциально наиболее активном катализаторе и осуществить поиск новых реакций, катализируемых этим соединением. Было показано, что (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) катализирует образование гуанидинов из карбодиимидов и аминов. Моноядерные диазагаллолы и -боролы оказались чуть менее эффективны, однако также могут выступать в качестве катализатора этого процесса, что в целом является первой демонстрацией протекания гуанилирования карбодиимидов на соединениях галлия и бора. Наряду с показанной ранее способностью дигаллана катализировать гидроаминирование алкинов непредельными аминами, результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают высокий потенциал соединений непереходных элементов и открывают перспективы их применения в качестве альтернативных каталитических систем. В современном мире, когда всё большее внимание уделяется экологической составляющей процессов, использование более доступных и менее токсичных элементов, чем металлы платиновой группы представляется грамотным экономическим и экологическим решением, верной стратегией на пути создания современных высокотехнологичных химических производств. Безусловно, эта область исследований представляет не только практический, но и фундаментальный интерес и требует дальнейшего изучения.

Глава III. Экспериментальная часть.

3.1. Основная часть.

Все синтезированные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполнялись в вакууме с использованием техники Шленка и частично с использованием гловбокса (glove-box). 1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian) получен конденсацией аценафтенхинона и 2,6-диизопропиланилина (оба приобретены в компании Aldrich) в ацетонитриле по методике, описанной в литературе [205]. Комплексы (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) [6], (dpp-bian)GaSC(S)N(CH₃)₂ [48], [(dpp-bian)Ga(I)]₂ [189] синтезированы по опубликованным методикам. Указанные в приведенных ниже методиках синтезов выходы продуктов рассчитаны на количество исходного dpp-bian. Температуры плавления синтезированных веществ определяли в запаянных вакуумированных капиллярах. Растворители: тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, *n*-гексан, толуол, диметоксиэтан сушили и хранили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. Для регистрации ИК спектров готовили суспензии соединений в вазелиновом масле. ИК спектры получены на спектрометре «ФСМ-1201». Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометрах «Bruker DPX 200» и «Bruker ARX 400». Химические сдвиги приведены в миллионных долях и соотнесены с химическими сдвигами остаточных протонов дейтерированных растворителей. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре «Bruker EMX», оснащенном температурной приставкой ER 041X, магнитометром и частотометром. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре «Bruker ER 200 D-SRC», снабженном двойным резонатором ER 4105 DR (рабочая частота ≈ 9.5 ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT. В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, *g* = 2.0037). Моделирование спектров ЭПР осуществляли с помощью программы WINEPR SimFonia v. 1.26.

3.2. Синтез комплексов.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian) [205]. Аценафтенхинон (1.35 г, 7.4 ммоль) в 65 мл ацетонитрила нагревали до 80 °С. Затем добавляли 12 мл

ледяной уксусной кислоты и продолжали нагревать при постоянном перемешивании до полного растворения аценафтенхинона. В полученный горячий раствор добавляли 3 мл (16.0 ммоль) 2,6-диизопропиланилина и нагревали в течение 2 часов. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температура образовавшийся желто-оранжевый осадок был отфильтрован. Полученный осадок промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход 3.15 г (85 %). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 25 °С, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.88 (д, 2 Н, 2 $\times$ нафталиновая часть, $J = 8.3$), 7.37 (дд., 2 Н, 2 $\times$ нафталиновая часть, $J = 8.3$ и 7.3), 7.30–7.23 (м, 6Н, 2 $\times$ $\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$), 6.64 (д, 2Н, 2 $\times$ нафталиновая часть, $J = 7.3$), 3.04 (септ, 4 Н, 4 $\times$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 1.25 (д, 12 Н, 4 $\times$ $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 0.98 (д, 12 Н, 4 $\times$ $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$).

(dpp-bian)GaC₅H₄(CH₂CH₂NMe₂) (2) К раствору [(dpp-bian)Ga]₂ (0.5 ммоль) в толуоле (30 мл), полученному по описанной методике [7], добавили 0.12 г (0.5 ммоль) I₂. Цвет реакционной смеси изменился с синего на коричневый, выпал коричневый осадок. Затем к реакционной смеси добавили 0.17 г (1 ммоль) (цикло-C₅H₄(CH₂CH₂NMe₂))К. Ампулу запаляли и грели при 80 °С в течение 3 часов. Цвет реакционной смеси изменился с коричневого на сине-зеленый. Коричневый осадок растворился. Выпал белый осадок. Раствор отфильтровали. Растворитель удалили в вакууме, осадок растворили в диэтиловом эфире. Кристаллизацией из диэтилового эфира было выделено соединение **2** (0.31 г, 50%) в виде сине-зеленых кристаллов, т. пл. 188–190 °С. Найдено (5): С 75.73; Н 7.94; N, 5.78. Вычислено для C₄₇H₅₉GaN₃O_{0.50} (743.69 г/моль) (%): С, 75.90; Н, 8.00; N, 5.65. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1590 сл, 1541 ср, 1520 с, 1435 с, 1354 ср, 1329 с, 1256 с, 1209 сл, 1182 сл, 1161 сл, 1134 сл, 1117 ср, 1080 сл, 1057 сл, 1042 сл, 1026 сл, 1001 сл, 960 сл, 922 с, 901 ср, 887 ср, 845 сл, 825 сл, 810 ср, 802 ср, 764 с, 731 ср, 711 сл, 677 сл, 671 сл, 646 сл, 634 сл, 621 сл, 594 сл, 549 сл, 538 сл, 517 сл, 439 сл. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): δ 7.35–7.25 (м, 3 Н, цикло-C₅H₃; 6 Н аром., 2 $\times$ $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 7.14 (д, 2 Н, аром., $J = 8.2$), 6.92 (дд, 2 Н, аром., $J = 8.2$, 8.1), 6.77 (с, 1 Н, CH-Ga), 6.21 (д, 2 Н, аром., $J = 8.2$), 3.71 (уш.септ, 4 Н, 4 $\times$ CHMe_2), 3.35 (кв, 2 Н, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$), 2.37–2.10 (м, 4 Н, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.05 (с, 6 Н, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 1.41 (уш.д, 12 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (уш.д, 12 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (t, 3 Н, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$).

(dpp-bian)Ga(OCH₂CH₂NMe₂) (3). К суспензии комплекса [(dpp-bian)Ga(I)]₂ [189] в толуоле (30 мл) добавили 0.13 г (1.0 ммоль) алкоголята K(OCH₂CH₂NMe₂). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до момента, пока обе

субстанции полностью не растворились (12 часов). Цвета реакционной смеси изменился с красно-коричневого на тёмно-синий. После фильтрации раствора от осадка KCl и его концентрирования, были получены тёмно-синие призматические кристаллы соединения $4 \times 1.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (0.46 г, 58 %). Температура плавления 283–287 °C. Найдено (%): C 76.83; H 7.67; N, 5.15. Вычислено для $\text{C}_{50.50}\text{H}_{62}\text{GaN}_3\text{O}$ (796.75 г/моль) (%): C, 76.12; H, 7.84; N, 5.27. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1919 сл, 1858 сл, 1802 сл, 1786 сл, 1670 ср, 1656 ср, 1642 сл, 1614 сл, 1603 сл, 1592 ср, 1578 сл, 1519 с, 1496 сл, 1439 с, 1361 ср, 1341 с, 1326 с, 1266 ср, 1254 ср, 1211 сл, 1192 сл, 1186 сл, 1137 сл, 1103 ср, 1081 с, 1058 сл, 1031 ср, 1022 сл, 1000 сл, 944 с, 938 с, 925 с, 909 ср, 885 с, 835 ср, 815 с, 806 ср, 798 ср, 780 ср, 766 ос, 762 ос, 731 ос, 695 с, 683 сл, 651 сл, 624 с, 592 сл, 569 ср, 550 сл, 535 сл, 517 сл, 494 сл, 465 с. Спектр ЯМР ^1H (МГц C_6D_6 , 27 °C, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): δ 7.27–7.07 (м, 6 H, $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 6.86 (дд, 2 H, аром., $J = 8.0$ и 7.0), 6.23 (д, 2 H, аром., $J = 6.7$), 4.10 (септ, 2 H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 3.85 (септ, 2 H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.5$), 3.57 (с, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.47 (т, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $J = 5.3$), 1.59 (т, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $J = 5.3$), 1.49–1.07 (м, 24 H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

(dpp-bian)Ga(C $\equiv$ CPh) $_2$ (5). К раствору соединения **2** в 30 мл толуола, полученному, как описано выше из 0.5 г (1 ммоль) dpp-bian, добавили 0.24 г (2.4 ммоль) фенилацетилена. Ампулу с реакционной смесью нагревали при 80 °C в течение 4 часов. Цвет реакционной смеси изменился с сине-зелёного на красно-коричневый. После удаления толуола в вакууме остаток растворили в гексане (30 мл). При концентрации раствора до 20 мл выпали коричнево-красные кубические кристаллы соединения **5** (0.55 г, 79 %), т. пл. 185°C. Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы $5 \times \text{Et}_2\text{O}$ были получены при концентрировании эфирного раствора соединения **5**. Найдено (%): C 79.57; H 7.18; N, 3.14. Вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{GaN}_2\text{O}$ (846.78 г/моль): C, 79.43; H, 7.14; N, 3.31. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2144 с, 1947 сл, 1879 сл, 1825 сл, 1804 сл, 1738 сл, 1676 сл, 1595 ср, 1543 с, 1480 с, 1428 с, 1364 ср, 1350 сл, 1323 с, 1256 с, 1213 с, 1186 ср, 1150 ср, 1111 сл, 1080 сл, 1070 сл, 1057 сл, 1040 сл, 1026 сл, 951 сл, 935 сл, 914 сл, 893 ср, 877 сл, 823 с, 804 с, 787 сл, 773 с, 766 с, 756 с, 690 с, 669 ср, 640 сл, 615 сл, 592 сл, 573 ср, 565 ср, 547 ср, 536 ср, 493 сл, 459 с. Спектр ЭПР (толуол, 293 K): $A_N = 0.512$ мТл ($2 \times ^{14}\text{N}$), $A_H = 0.089$ мТл ($2 \times ^1\text{H}$), $A_H = 0.095$ мТл ($2 \times ^1\text{H}$), $A_{\text{Ga}} = 1.614$ мТл ($1 \times ^{69}\text{Ga}$), $A_{\text{Ga}} = 2.050$ мТл ($1 \times ^{71}\text{Ga}$), $g = 2.0026$.

[dpp-bian(PhC=CH)]Ga(S $_2$ CNMe $_2$) (6). К раствору соединения $4 \times \text{C}_7\text{H}_8$ [48] (0.783 г, 1 ммоль) в толуоле (30 мл) приконденсировали 0.2 г (0.22 мл, 2 ммоль) фенилацетилена.

Фенилацетилен предварительно был высушен и переконденсирован с натрия. Цвет реакционной смеси изменился с тёмно-синие-зелёного на красный. Реакционная смесь была полностью высушена от растворителя и промыта *n*-гексаном. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, толуол- d_8 , 233 К, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): δ 7.70 (с, 1 H, $[-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-]$), 7.40–6.65 (м, 6 H, аром.; 12 H, $4 \times \text{C}_6\text{H}_5^i\text{Pr}_2$, 5 H, $[-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-]$), 4.34 (септ, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.5$), 3.71 (септ, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 3.69 (септ, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 3.32 (септ, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.5$), 2.02 (с, 6 H, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.67 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.63 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.29 (д, 6 H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.5$), 1.25 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.11 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 0.01 (д, 3 H, $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$).

[dpp-bian(HC=CH)]Ga(S₂CNMe₂) (7). К раствору соединения $4 \times \text{C}_7\text{H}_8$ [48] (0.39 г, 0.5 ммоль) в ДМЭ (20 мл) добавили 16 (0.7 ммоль) мл газообразного ацетилен при -78°C . Реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры. Через 18 часов цвет реакционной смеси стал бордово-коричневым. Кристаллизацией из маточного раствора были получены ярко-жёлтые кристаллы соединения $7 \times \text{ДМЭ}$ (0.09 г, 32 %). Т.пл. 123°C (разложение.). Найдено (%): С, 67.12; Н, 7.31; N, 5.08. Вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{GaN}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (806.78 г/моль) (%): С, 66.99; Н, 7.25; N, 5.21. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2675 сл, 1925 сл, 1660 с, 1618 сл, 1589 сл, 1542 с, 1456 ос, 1402 ср, 1323 сл, 1316 сл, 1302 сл, 1249 с, 1207 ср, 1189 сл, 1171 сл, 1137 сл, 1105 с, 1043 сл, 1007 ср, 976 ср, 936 сл, 917 с, 875 сл, 853 ср, 830 ср, 818 сл, 797 с, 777 ос, 756 с, 732 с, 660 сл, 648 ср, 621 сл, 603 ср, 572 с, 550 сл, 541 ср, 516 сл, 499 сл, 470 с, 456 ср. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, толуол- d_8 , 363 К, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 7.75 (д, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $J = 13.5$), 7.44 (д, 1 H, аром., $J = 8.0$), 7.38 (д, 1 H, аром., $J = 8.3$), 7.29 (т, 2 H, аром., $J = 9.0$), 7.22–6.92 (м, 6 H, аром.), 6.87 (д, 1 H, аром., $J = 6.5$), 6.76 (д, 1 H, аром., $J = 7.0$), 6.55 (д, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $J = 13.8$), 3.49 (уш.спт, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (спт, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 3.36 (спт, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 2.59 (с, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.31 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.5$), 1.23 (д, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 1.16 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.10 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$), 0.64 (д, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.3$).

[dpp-bian(MeC=CC(O)OMe)]Ga(S₂CNMe₂) (8). К раствору соединения $4 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (0.47 г, 0.59 ммоль) в ДМЭ (15 мл) добавили 0.083 г (0.85 ммоль) метил-2-бутиноата конденсацией в вакууме при -78°C . Цвет реакционной смеси изменился с тёмно-синие-зелёного на тёмно-оранжевый в течение нескольких часов. Из маточного раствора были выделены жёлтые кристаллы соединения $8 \times 0.25 \text{ ДМЭ}$ (0.43 г, 64 %). Т. пл. = 150°C

(разложение). Найдено (%): С, 66.07; Н, 7.12; N, 5.29. Вычислено для $C_{45}H_{54.5}GaN_3O_{2.5}S_2$ (811.26 г/моль) (%): С, 66.62; Н, 6.77; N, 5.18. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1959 сл, 1933 сл, 1860 сл, 1687 ос, 1657 с, 1617 сл, 1590 ср, 1582 ср, 1548 с, 1430 ср, 1404 ср, 1365 ср, 1347 сл, 1327 ср, 1317 с, 1250 ос, 1216 ос, 1186 ср, 1136 сл, 1109 ср, 1044 с, 1035 с, 1019 ср, 979 с, 952 ср, 933 ср, 883 сл, 850 с, 835 с, 819 сл, 802 с, 790 ос, 783 ос, 762 с, 755 с, 696 сл, 631 сл, 615 сл, 593 сл, 571 сл, 546 ср, 525 сл, 489 сл, 463 ср. Спектр ^1H ЯМР (200 МГц, бензол- d_6 , 298 К, δ , м. д., J/Гц): 7.38–6.82 (м, 11 Н, аром.), 6.73 (д, 1 Н, аром., $J = 7.1$), 4.11 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.7$), 3.71 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7.1$), 3.68 (с, 3 Н, $\text{CH}_3\text{--CH}=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3.54 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.7$), 3.33 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7.1$), 3.31 (с, 4 Н, ДМЭ, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.12 (с, 6 Н, ДМЭ, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.09 (с, 6 Н, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 1.9 (с, 3 Н, $\text{CH}_3\text{--CH}=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 1.56 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.7$), 1.54 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.7$), 1.52 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.7$), 1.47 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.23 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.7$), 1.13 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.09 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$), 0.09 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$).

[dpp-bian($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{O}$)]Ga(S_2CNMe_2) (9). К раствору соединения $4 \times \text{C}_7\text{H}_8$ (0.56 г, 0.71 ммоль) в ДМЭ (15 мл) добавили 0.05 г (0.73 ммоль) метилвинилкетона конденсацией в вакууме при -78°C , а затем температуру реакционной смеси подняли до комнатной. Цвет реакционной смеси изменился с тёмно-сине-зелёного на красно-коричневый в течение 18 часов. Из маточного раствора были выделены оранжево-коричневые кристаллы соединения **9** (0.32 г, 59 %). Т. пл $> 150^\circ\text{C}$ (разложение). Найдено (%): С 68.01; Н 6.83; N, 5.64. Вычислено для $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{GaN}_3\text{OS}_2$ (760.72 г/моль) (%): С, 67.89; Н, 6.89; N, 5.52. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1929 сл, 1869 сл, 1805 сл, 1646 ос, 1597 сл, 1588 сл, 1530 с, 1488 сл, 1435 ср, 1396 ср, 1315 ср, 1251 с, 1231 сл, 1207 сл, 1179 с, 1140 сл, 1102 ср, 1084 ср, 1058 сл, 1040 ср, 1008 ср, 985 с, 959 сл, 937 ср, 926 ср, 903 сл, 885 сл, 868 сл, 841 с, 835 с, 821 сл, 802 ос, 782 ос, 765 ос, 692 ср, 652 с, 636 сл, 573 с, 545 ср, 530 сл, 514 сл, 497 сл, 468 с, 460 ср. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ТГФ- d_8 , 233 К, δ , м. д., J/Гц): 8.00 (д, 1 Н, аром., $J = 8.3$), 7.69 (д, 1 Н, аром., $J = 8.3$), 7.41–7.17 (м, 6 Н, аром.), 7.13 (дд, 1 Н, аром., $J = 8.3$ и 7.0), 6.29 (д, 1 Н, аром., $J = 7.0$), 6.04 (д, 1 Н, аром., $J = 7.0$), 4.34 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.5$), 3.94 (д, 1 Н, $\text{CH}_2\text{--CH}=\text{C}(\text{Me})\text{--O}$, $J = 4.3$), 3.71 (спт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.5$), 3.43 (с, 6 Н, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.16 (д, 1 Н, $\text{CH}_2\text{--CH}=\text{C}(\text{Me})\text{--O}$, $J = 17.8$), 3.10–2.94 (м, 2 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1 Н, $\text{CH}_2\text{--CH}=\text{C}(\text{Me})\text{--O}$), 1.92 (м, 1 Н, $\text{CH}_2\text{--CH}=\text{C}(\text{Me})\text{--O}$), 1.35 (д, 6 Н, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.5$), 1.29 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.5$), 1.12 (д, 3 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.04 (д, 3 Н,

$\text{CH}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}}_3)$, $J = 6.5$), 1.01 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}}_3)$, $J = 6.5$), 0.26 (д, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}}_3)$, $J = 6.5$), 0.14 (д, 3 H, $\text{H}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}}_3)$, $J = 6.8$).

(dpp-bian)BCl₂ (10). К раствору, содержащему 0.5 г dpp-bian (1.0 ммоль) в толуоле (40 мл) добавили навеску металлического натрия 0.023 г (1.05 ммоль) и 0.12 г (1.0 ммоль) хлорида бора. Реакционную смесь перемешивали при нагревании при температуре 80 °С в течение 24 часов до полного растворения металлического натрия. Образовавшийся осадок хлорида натрия отделяли от раствора фильтрованием. При концентрировании маточного толуольного раствора соединение **10** кристаллизуется в виде мелких призматических кристаллов красного цвета (0.38 г, 65 %). Т. пл. = 290–295 °С. Найдено (%): С 74.28, Н 6.95, Cl 12.20. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{BCl}_2\text{N}_2$ (582.43 г/моль) (%): С 74.24, Н 6.92, Cl 12.17. ИК-спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3071 ср, 3046 ср, 1938 сл, 1868 сл, 1813 сл, 1680 сл, 1655 сл, 1619 с, 1596 сл, 1563 с, 1539 с, 1501 ос, 1452 сл, 1428 сл, 1405 ср, 1370 ср, 1345 с, 1331 ср, 1314 с, 1260 ср, 1250 с, 1227 с, 1200 с, 1184 сл, 1115 сл, 1063 ср, 1048 сл, 997 ср, 967 сл, 941 с, 8528 с, 828 сл, 822 с, 810 ос, 771 ос, 758 ср, 751 ср, 695 ср, 656 с, 631 ср. Спектр ЭПР (толуол, 293 К): $g = 2.00243$; $A(^{14}\text{N}) = 0.40$ (2 N), $A(^{11}\text{B}) = 0.50$ (1 B), $A(^{10}\text{B}) = 0.167$ (1 B), $A(^{35}\text{Cl}) = 0.45$ (2 Cl), $A(^{37}\text{Cl}) = 0.375$ (2 Cl), $A(^1\text{H}) = 0.108$ (4 H) мТл.

(dpp-bian)BCl (11) К раствору, содержащему 0.5 г dpp-bian (1.0 ммоль) в толуоле (40 мл) добавили навеску металлического натрия 0.05 г (2.1 ммоль) и 0.12 г (1.0 ммоль) хлорида бора. Реакционную смесь перемешивали при нагревании при температуре 80 °С в течение 24 часов до полного растворения металлического натрия. Образовавшийся осадок хлорида натрия отделяли от раствора фильтрованием. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BCl кристаллизуется из толуола в виде мелких призматических кристаллов красного цвета (0.43 г, 79 %). Т. пл. = 247–253 °С. Найдено (%): С 78.65, Н 7.50, Cl 6.40. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{BClN}_2$ (546.98 г/моль) (%): С 79.05, Н 7.37, Cl 6.48. ИК спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3067 сл, 2725 сл, 2672 сл, 1931 сл, 1860 сл, 1786 сл, 1719 сл, 1613 с, 1589 ср, 1533 с, 1399 ср, 1339 ср, 1307 ср, 1244 с, 1221 с, 1194 с, 1177 ср, 1107 сл, 1059 с, 961 сл, 936 с, 814 ос, 804 ос, 764 ос, 753 ср, 689 ср, 675 сл, 650 ср, 644 ср, 613 ср, 575 с. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 293 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.31 (дд, 2 H, пара-CH аром., $J = 6.8$ и 8.3), 7.23 (2 д, 4 H, мета-CH аром., $J = 6.8$, $J = 8.3$), 7.19 (д, 2 H, CH нафталиновая часть, $J = 8.3$), 6.89 (дд, 2 H, CH, нафталиновая часть, $J = 6.8$, $J = 8.3$), 6.71 (д, 2 H, CH, нафталиновая часть, $J = 6.8$), 3.43 (септ, 4 H, $4 \times \underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 1.33 (д, 12 H, $4 \times \text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.05 (д, 12 H,

$4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}_3})$, $J = 6.8$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 293 К, δ , м.д.): 24.8 (с, 1 В).

(dpp-bian)BBr (12). К раствору, содержащему 0.5 г dpp-bian (1.0 ммоль) в толуоле (40 мл) добавили навеску металлического натрия 0.05 г (2.1 ммоль) и 0.25 г (1.0 ммоль) бромида бора. Реакционную смесь перемешивали при нагревании при температуре 80 °С в течение 24 часов до полного растворения металлического натрия. Образовавшийся осадок хлорида натрия отделяли от раствора фильтрованием. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BBr кристаллизуется из толуола в виде мелких призматических кристаллов тёмно-красного цвета (0.49 г, 83 %). Т. пл. = 295 °С. Найдено (%): С 73.17, Н 6.73, Вг 13.43. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{BBrN}_2$ (591.43 г/моль) (%): С 73.11, Н 6.82, Вг 13.51. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3067 ср, 3049 ср, 3040 ср, 2361 сл, 1958 сл, 1929 ср, 1912 сл, 1861 сл, 1798 сл, 1788 сл, 1720 сл, 1614 с, 1589 сл, 1531 с, 1508 сл, 1422 ср, 1399 с, 1364 с, 1337 с, 1300 с, 1254 с, 1238 с, 1220 с, 1186 с, 1140 ср, 1108 ср, 1059 с, 1041 ср, 1032 ср, 1000 сл, 960 ср, 936 с, 905 сл, 893 сл, 814 ос, 803 ос, 766 ос, 760 ос, 755 с, 688 с, 638 с, 613 с, 573 сл, 554 с, 540 сл, 519 ср, 481 ср, 463 сл. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, C_6D_6 , 300 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.37–7.18 (м, 8 Н, аром.), 6.90 (дд, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 6.8$, $J = 8.2$), 6.72 (д, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 6.8$), 3.44 (септ, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 1.37 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\underline{\text{CH}_3})(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.11 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\underline{\text{CH}_3})$, $J = 6.8$).

(dpp-bian)BH (13). К раствору 0.547 г (dpp-bian)BCl (1.0 ммоль) или 0.590 г (dpp-bian)BBr (1.0 ммоль) в тетрагидрофуране добавили избыток LiAlH_4 (0.1 г, 2.63 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании при температуре 100 °С в течение 60 часов. Заменили растворитель на толуол, избыток LiAlH_4 отделяли от раствора фильтрованием. При концентрировании полученного раствора (dpp-bian)BH кристаллизуется из толуола в виде длинных игольчатых кристаллов красного цвета (0.461 г, 90 %). Т. пл. = 298 °С. Найдено (%): С 84.28, Н 8.12. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{BN}_2$ (512.54 г/моль) (%): С 84.36, Н 8.06. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3069 ср, 3042 ср, 2724 сл, 2585 с, 2311 с, 1920 сл, 1859 сл, 1796 сл, 1613 с, 1589 ср, 1532 с, 1422 ср, 1400 с, 1364 ср, 1335 ср, 1254 с, 1231 сл, 1219 с, 1175 с, 1169 с, 1140 сл, 1122 сл, 1109 ср, 1094 ср, 1059 ср, 1044 ср, 999 сл, 965 сл, 937 с, 893 ср, 848 ср, 814 ос, 805 ос, 781 сл, 765 ос, 760 ос, 670 ср, 625 ср, 550 сл, 499 ср. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.33 (дд, 2 Н, пара-СН аром., $J = 9.2$, $J = 5.4$), 7.26 (2д, 4 Н, мета-СН аром., $J = 9.2$, $J = 5.4$), 7.21 (д, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 8.2$), 6.92 (дд, 2 Н, СН,

нафталиновая часть, $J = 8.2$, $J = 6.8$), 6.74 (д, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 6.8$), 3.47 (септ, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$), 1.28 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.14 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 293 К, δ , м.д.): 27.7, – 40.2. Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): 145.9, 137.3, 135.1, 130.3, 128.2, 127.7, 127.2, 123.6, 118.3, 68.0, 28.7, 25.2, 24.6, 23.1.

(dpp-bian)BNH₂ (14). К раствору 0.023 г (1.0 ммоль) металлического натрия в жидком аммиаке добавили навеску (dpp-bian)BCl 0.547 г (1.0 ммоль). Реакция проходит в течение нескольких минут при температуре –45 °С и сопровождается изменением цвета реакционной смеси с красного на зелено-коричневый. Аммиак полностью удалили в вакуум, а твердый остаток – жёлто-коричневую пудру – растворили в толуоле. При растворении в толуоле цвет реакционной смеси меняется на фиолетовый и происходит падение вакуума в системе. Образовавшийся осадок хлорида натрия отделяли от раствора фильтрованием. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BNH₂ кристаллизуется из толуола в виде игольчатых кристаллов фиолетового цвета (0.344 г, 65 %). Т. пл. = 230–233 °С. Найдено (%): С 82.08, Н 7.94. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{BN}_3$ (527.55 г/моль) (%): С 81.96, Н 8.02. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3507 ср, 3426 ср, 3066 ср, 1933 сл, 1864 сл, 1784 сл, 1611 ср, 1586 ос, 1540 с, 1399 ср, 1364 сл, 1346 сл, 1308 сл, 1253 ср, 1217 сл, 1208 сл, 1177 ср, 1152 сл, 1107 сл, 1059 ср, 1042 сл, 978 сл, 947 сл, 935 ср, 895 сл, 812 ос, 806 с, 762 ос, 710 сл, 681 сл, 671 сл, 654 с, 614 ср, 578 сл, 561 сл, 528 сл. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 293 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.32 (дд, 2 Н, пара-СН аром., $J = 6.5$, $J = 8.8$), 7.25 (2 д, 4 Н, мета-СН аром., $J = 6.5$, $J = 8.8$), 7.15 (д, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 8.3$), 6.89 (дд, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 7.0$, $J = 8.3$), 6.64 (д, 2 Н, СН, нафталиновая часть, $J = 7.0$), 3.56 (септ, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7.0$), 1.37 (с, 2 Н, NH₂), 1.28 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$), 1.14 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): – 30.2.

(dpp-bian)BC $\equiv$ CPh (15). К раствору 0.547 г (dpp-bian)BCl (1.0 ммоль) в тетрагидрофуране добавили 0.25 г PhC $\equiv$ CH (2.5 ммоль) и навеску металлического лития 0.014 г (2.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании при температуре 80 °С в течение 24 часов до полного растворения металлического лития. Образовавшийся осадок хлорида лития отделяли от раствора фильтрованием. Заменили растворитель на гексан. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BC $\equiv$ CPh кристаллизуется из гексана в виде мелких игольчатых кристаллов тёмно-

бордового цвета (0.20 г, 33 %). Т. пл. = 270–275 °С. Найдено (%): С 86.13, Н 7.51. Вычислено для $C_{44}H_{45}BN_2$ (612.65 г/моль) (%): С 86.26, Н 7.40. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3065 ср, 3046 ср, 3020 ср, 2182 ср, 1929 сл, 1862 сл, 1794 сл, 1613 с, 1596 ср, 1491 сл, 1400 ср, 135 сл, 1344 ср, 1335 сл, 1277 сл, 1254 ср, 1217 ср, 1187 сл, 1175 ср, 1107 сл, 1068 сл, 1058 ср, 1030 сл, 937 ср, 916 сл, 816 с, 806 ср, 768 с, 754 ос, 690 с, 665 ср, 613 ср, 579 сл, 561 сл, 537 ср, 494 сл, 437 сл. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 299 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.35 (дд, 2 Н, пара-СН аром., $J = 6.0$, $J = 9.0$), 7.30 (2 д, 4 Н, аром., $J = 6.0$, $J = 9.0$), 7.20 (д, 2 Н, аром., $J = 8.3$), 7.00 (д, 2 Н, аром., $J = 6.8$), 6.91 (дд, 2 Н, аром., $J = 7.0$, $J = 8.3$), 6.76–6.66 (м, 5 Н, аром.), 3.57 (пст, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$, $J = 7.0$), 1.56 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.15 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): 21.33.

(dpp-bian)BOH (16). К раствору 0.547 г (dpp-bian)BCl (1.0 ммоль) в тетрагидрофуране добавили КОН (0.056 г, 1.0 ммоль). На реакционную смесь воздействовали ультразвуком при нагревании при температуре 85 °С в течение 24 часов. В результате цвет реакционной смеси изменился с красного на фиолетовый. Осадок хлорида калия отделяли от раствора фильтрованием. Заменили ТГФ на эфир. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BOH кристаллизуется из эфира в виде призматических кристаллов фиолетового цвета (0.36 г, 68 %). Т. пл. = 225–230 °С. Найдено (%): С 81.78, Н 7.77. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{O}$ (528.53 г/моль) (%): С 81.81, Н 7.82. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3636 ср, 3175 сл, 2724 сл, 2672 сл, 1937 сл, 1910 сл, 1868 сл, 1792 сл, 1717 сл, 1667 сл, 1611 ср, 1587 ср, 1539 с, 1425 сл, 1397 сл, 1365 сл, 1347 ср, 1307 сл, 1276 сл, 1253 ср, 1219 сл, 1208 сл, 1173 ср, 1154 сл, 1102 сл, 1058 ср, 1044 сл, 995 ср, 969 сл, 947 сл, 937 сл, 925 сл, 916 сл, 900 сл, 835 сл, 814 с, 806 с, 766 с, 750 ср, 735 с, 723 с, 695 ср, 675 сл, 660 ср, 613 ср. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 295 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.31 (дд, 2 Н, пара-СН аром., $J = 6.5$, $J = 8.8$), 7.23 (2д, 4 Н, мета-СН аром., $J = 6.5$, $J = 8.8$), 7.17 (д, 2 Н, СН нафт., $J = 8.3$), 6.89 (дд, 2 Н, СН, нафт., $J = 7.0$, $J = 8.3$), 6.67 (д, 2 Н, СН, нафт., $J = 7.0$), 3.50 (пст, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.8$, $J = 7.0$), 2.80 (с, 1 Н, ОН), 1.29 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 6.8$), 1.14 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): 24.0.

(dpp-bian)BOK (17). К раствору 0.547 г (dpp-bian)BCl (1.0 ммоль) в тетрагидрофуране добавили избыток КОН (0.2 г, 3.6 ммоль). На реакционную смесь воздействовали ультразвуком при нагревании при температуре 90 °С в течение 24 часов. В результате цвет реакционной смеси изменился с красного на синий. Нерастворимый осадок

отделяли от раствора фильтрованием. Заменяли ТГФ на эфир. При концентрировании полученного раствора комплекс (dpp-bian)BOK кристаллизуется из эфира в виде призматических кристаллов синего цвета (0.36 г, 63 %). Т. пл. > 300 °С. Найдено (%): С 76.23, Н 7.19. Вычислено для $C_{36}H_{40}BN_2OK$ (566.62 г/моль) (%): С 76.31, Н 7.12. ИК спектр (Вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3032 сл, 2722 сл, 1607сл, 1555 ср, 1543 сл, 1514 с, 1497 с, 1393 ср, 1360 сл, 1342 сл, 1333 сл, 1250 ср, 1213 сл, 1200 ср, 1175 сл, 1163 сл, 1148 ср, 1118 сл, 1075 сл, 1055 ср, 974 ср, 936 сл, 808 ос, 792 ср, 780 сл, 760 ос, 743 ср, 722 сл, 704 с, 673 с, 614 ср. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 296 К, δ , м.д., J/Гц): 7.18–7.14 (м, 6 Н, аром.), 6.96 (дд, 2 Н, СН, нафт., $J = 6.8$, $J = 8.3$), 6.63 (д, 2 Н, СН, нафт., $J = 6.8$), 3.72 (септ, 4 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7.0$), 3.27 (кв, 4 Н, Et_2O , $J = 7.0$), 1.19 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$), 1.17 (д, 12 Н, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$, $J = 7.0$), 1.13 (т, 4 Н, Et_2O , $J = 7.0$). Спектр ЯМР ^{11}B (128.39 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): 21.0. Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, C_6D_6 , 20 °С, δ , м.д.): 147.8, 140.69, 133.16, 130.63, 127.14, 126.37, 123.37, 123.08, 116.13, 65.55, 28.31, 23.77, 23.16, 15.21.

3.3. Каталитические реакции на комплексах бора и галлия.

Для изучения каталитической активности соединений бора и галлия проводились реакции между различными субстратами. Жидкие субстраты (фенилацетилен, метилвинилкетон, диизопропилкарбодиимид) предварительно сушили над натрием. Субстрат 1 (1.0 ммоль), субстрат 2 (1.0 ммоль), соединение **1** (0.02 ммоль), **4** (0.02 ммоль) или **12** (0.04 ммоль) помещали в предварительно вакуумированную ЯМР-ампулу, добавляли 0.5 мл дейтерированного бензола. После этого ЯМР-ампулу запаивали и регистрировали спектр ^1H ЯМР исходных реагентов при комнатной температуре (стартовая точка), затем через 10, 30 и 60 минут. Если отсутствовали изменения в спектре, реакцию смесь нагревали на масляной бане в интервале температур 30 – 90 °С. Мониторинг процесса и степени конверсии реагентов проводили методом ЯМР-спектроскопии. Соотношение между исходными реагентами и продуктами реакции рассчитывали из интегральных интенсивностей соответствующих сигналов. Данные об условиях реакций и выходы продуктов собраны в Таблицах 10 и 11. Продукты каталитических реакций на комплексах галлия были охарактеризованы методом ^1H ЯМР спектроскопии.

4-Cl-C₆H₄N=C(CH₃)Ph. Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, C₆D₆, 293 К, δ, м.д., J/Гц): 7.90–7.85 (м, 2 H, CH аром.), 7.21–7.10 (м, 2 H + 3 H, CH аром.) 6.47 (д, 2 H, CH аром.), 1.78 (с, 3 H, N=C(CH₃)Ph).

(1-C₁₀H₇)N=C(CH₃)Ph. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆, 293 К, δ, м.д., J/Гц): 8.03 (дд, 2 H, CH аром., J = 7.3), 7.69 (д, 1 H, CH аром., J = 7.8), 7.47 (пст, 2 H, CH аром., J = 8.16), 7.25 (дд, 2 H, CH аром., J = 6.8), 7.20 (м, 5 H, CH аром.), 1.78 (с, 3 H, N=C(CH₃)Ph).

[2-(C₁₀H₆NH₂-1)](Ph)C=CH₂. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆, 293 К, δ, м.д., J/Гц): 7.95 (д, 1 H, CH аром., J = 8.3), 7.65 (д, 1 H, CH аром., J = 7.8), 7.32 (м, 2 H, CH аром.), 7.29 (д, 2 H, CH аром., J = 6.8), 7.20 (м, 2 H, CH аром.), 7.07 (д, 2 H, CH аром., J = 5.2), 6.68 (д, 1 H, CH аром., J = 7.0), 5.74 (д, 1 H, HC=C(Ph), J = 1.3), 5.30 (д, 1 H, HC=C(Ph), J = 1.5), 3.79 (с, 2 H, NH₂).

[2-(C₁₀H₆OH)](Ph)C=CH₂. Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, CDCl₃, 300 К, δ, м.д., J/Гц): 8.29 – 8.25 (м, 1 H, аром.), 7.83 – 7.78 (м, 1 H, аром.), 7.55 – 7.32 (м, H, аром.), 7.26 (с, 1 H, аром.), 7.18 (д, 1 H, аром., J = 8.5), 6.0 (д, 1 H, HC=C(Ph), J = 1.1), 5.92 (с, 1 H, OH), 5.54 (д, 1 H, HC=C(Ph), J = 1.0).

Полученные продукты гуанилирования дициклогексил- и диизопропилкарбодиимидов 4-хлоранилином, 1-аминонафталином, N,N-дифенилметиленигидразином были идентифицированы по сопоставлению ЯМР спектров полученных продуктов с литературными данными [157, 176].

4-Cl-C₆H₄-N=C(NHPrⁱ)₂. Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, CDCl₃, 298 К, δ, м.д., J/Гц): 7.14 (д, 2 H, аром., J = 8.3), 6.72 (д, 2 H, аром., J = 8.3), 3.69 (уш.с, 2 H), 3.51 (уш.с, 2 H), 1.10 (д, 12 H, 2×CH(CH₃)₂, J = 6.2).

4-Cl-C₆H₄-N=C(NHCy)₂ Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, CDCl₃, 298 К, δ, м.д., J/Гц): 7.13 (д, 2 H, аром., J = 8.5), 6.72 (д, 2 H, аром., J = 8.4), 3.56 (уш.с, 2 H), 3.34 (уш.с, 2 H), 1.95–1.01 (м, 20 H, 2×цикло-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

(1-C₁₀H₇)N=C(NHCy)₂. Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, CDCl₃, 298 К, δ, м.д., J/Гц): 7.99 (д, 1 H аром., J = 7.3), 7.73 (д, 1 H аром., J = 7.1), 7.36 (м, 4 H аром), 6.88 (д, 1 H, J = 6.2), 3.69 (уш.с, 2 H), 3.43 (уш.с, 2 H), 1.99–0.82 (м, 20 H, 2×цикло-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-).

(Ph)₂C=N–N=C(NHCy)₂. Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, C₆D₆, 298 К, δ, м.д., J/Гц): 7.89 (д, 2 Н аром., J = 7.0), 7.60 (д, 2 Н аром., J = 6.8), 7.30–7.03 (м, 6 Н аром.), 6.48 (д, 1 Н NH, J = 9.0), 3.76–3.61 (уш. м., 1 Н CH), 3.47 (д, 1 Н NH, J = 7.3), 2.88–2.84 (уш. м., 1 Н CH), 1.95–0.82 (м, 20 Н, 2×цикло-CH–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–).

3.4. Рентгеноструктурное исследование соединений.

Дифракционные данные для синтезированных соединений были получены на дифрактометре Bruker AXS SMART APEX I (2, 3, 5, 7–9, 11, 13, 14, 16) (ω сканирование, MoK_α излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Программа SADABS [223] использована для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием программы SHELXS97 [224] с последующим уточнением полноматричным МНК по F² с применением программы SHELXL97 [225]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения (*U*_{iso} = 0.08 Å³). Геометрические характеристики анализировали при помощи программы DIAMOND [226]. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в Приложении.

3.5. Приложение.

Таблица 12. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений **2, 3, 5, 7 и 8.**

Соединение	2	3	5	7	8
Брутто формула	$C_{45}H_{54}GaN_3 \times 0.5C_4H_{10}O$	$C_{40}H_{50}GaN_3O \times 1.5C_7H_8$	$C_{52}H_{50}GaN_2 \times C_4H_{10}O$	$C_{41}H_{48}Ga_2N_3OS_2 \times C_4H_{10}O_2$	$C_{44}H_{52}GaN_3O_2S_2 \times 0.5C_4H_{10}O_2$
Молекулярная масса	743.69	796.75	846.78	806.78	811.25
Температура/К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	<i>Pn</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	12.5606(4)	14.6963(3)	10.5177(4)	10.10389(7)	54.660(3)
<i>b</i> /Å	21.2290(7)	19.6941(2)	11.8367(4)	14.86543(13)	11.4108(7)
<i>c</i> /Å	15.9489(5)	16.7638(3)	19.8797(7)	15.20684(11)	37.4987(16)
α /град	90	90	79.654(3)	68.1148(7)	90
β /град	108.6790(10)	115.129	85.269(3)	87.8289(6)	133.206
γ /град	90	90	85.892(3)	82.8347(6)	90
<i>V</i> / Å ³	4028.8(2)	4392.72(12)	2422.31(14)	2102.80(3)	17047.8(16)
<i>Z</i>	4	4	2	2	8
<i>d</i> _{выч} /г·см ⁻³	1.226	1.205	1.161	1.274	1.264
μ /мм ⁻¹	0.720	0.666	0.607	793	0.784
<i>F</i> (000)	1588	1700	898	856	6856
Размер кристалла/мм	$0.35 \times 0.20 \times 0.09$	$0.50 \times 0.20 \times 0.20$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$	$0.50 \times 0.40 \times 0.20$	$0.27 \times 0.16 \times 0.11$
Область измерений, θ /град	1.96–27.00	2.96–28.00	2.91–25.00	2.97–30.00	1.86–26.00
Индексы областей	$-19 \leq h \leq 19$ $-26 \leq k \leq 26$ $-22 \leq l \leq 22$	$-19 \leq h \leq 19$, $-26 \leq k \leq 26$, $-22 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$ $-20 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$	$-67 \leq h \leq 67$, $-14 \leq k \leq 14$, $-46 \leq l \leq 46$
Число наблюдаемых отражений	25932	80005	20369	44327	71188
Число независимых отражений	15662	10576	8450	12203	16664
<i>R</i> _{int}	0.0200	0.0419	0.0797	0.0182	0.1143
Поправка на поглощение	max/min 0.9380 / 0.7867	max/min 0.8784 / 0.7319	max/min 0.8882 / 0.7933	max/min 0.8574 / 0.6924	max/min 0.9187 / 0.8162
Данные / огранич. / парам.	15662 / 111 / 1015	10576 / 1 / 532	8450 / 43 / 576	12203 / 0 / 490	16664 / 10 / 987
Добротность (<i>F</i> ²)	1.046	1.042	0.992	1.041	0.923
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0446 / 0.1032	0.0334 / 0.0825	0.0598 / 0.0791	0.0243 / 0.0632	0.0511 / 0.0940
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0562 / 0.1080	0.0511 / 0.0897	0.0997 / 0.0886	0.0272 / 0.0646	0.1074 / 0.1038
Остаточная электронная плотность/у Å ⁻³ , ρ _{max} /ρ _{min}	0.581 / –0.480	0.421 / –0.436	0.541 / –0.516	0.456 / –0.251	1.078 / –0.554

Таблица 13. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений **9**, **11**, **13**, **14** и **16**.

Соединение	9	11	13	14	16
Брутто формула	C ₄₃ H ₅₂ GaN ₃ OS ₂	C ₃₆ H ₄₀ BClN ₂	C ₃₆ H ₄₁ BN ₂	C ₃₆ H ₄₂ BN ₃	C ₃₆ H ₄₁ BN ₂ O
Молекулярная масса	760.72	546.96	512.52	527.54	528.52
Температура/К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Кристаллическая система	орторомбическая	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2(1)/n</i>
<i>a</i> /Å	15.77163(13)	12.9857(16)	12.8332(13)	10.9275(7)	12.8866(12)
<i>b</i> /Å	20.77971(17)	19.268(2)	18.739(2)	12.8248(9)	18.7947(17)
<i>c</i> /Å	23.92246(18)	13.4096(17)	13.4197	13.0157(9)	13.3897(12)
α /град	90	90	90	94.550(2)	90
β /град	90	110.856(2)	109.425(3)	113.4610(10)	110.201(2)
γ /град	90	90	90	108.675(2)	90
<i>V</i> /Å ³	7840.10(11)	3135.3(7)	3043.6(5)	1539.63(18)	3043.5(5)
<i>Z</i>	8	4	4	2	4
<i>d</i> _{выч} /г·см ⁻³	1.289	1.159	1.119	1.138	1.153
μ /мм ⁻¹	0.845	0.148	0.064	0.066	0.068
<i>F</i> (000)	3216	1168	1104	568	1136
Размер кристалла/мм	0.40 × 0.40 × 0.20	0.72 × 0.39 × 0.07	0.28 × 0.14 × 0.10	0.48 × 0.19 × 0.07	0.58 × 0.07 × 0.05
Область измерений, θ /град	2.90 – 30.00	1.98 – 25.00	1.90 – 26.00	2.11 – 26.00	2.17 – 26.00
Индексы областей	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, 16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Число наблюдаемых отражений	157892	23998	25945	13225	25678
Число независимых отражений	11370	5491	5975	6010	5936
<i>R</i> _{int}	0.0582	0.0779	0.0965	0.0332	0.0950
Поправка на поглощение	max/min 0.8492 / 0.7286	max/min 0.9897 / 0.9007	max/min 0.9936 / 0.9824	max/min 0.9954 / 0.9692	max/min 0.9966 / 0.9616
Данные / огранич. / парам.	11370 / 4 / 483	5491 / 45 / 327	5975 / 21 / 398	6010 / 19 / 398	5936 / 48 / 383
Добротность (<i>F</i> ²)	1.032	1.246	0.934	1.016	1.008
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0322 / 0.0754	0.1287 / 0.3196	0.0807 / 0.1914	0.0591 / 0.1384	0.0852 / 0.1954
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0443 / 0.0794	0.1548 / 0.3389	0.1685 / 0.2279	0.1023 / 0.1536	0.1645 / 0.2267
Остаточная электронная плотность/ $\rho_{\max}/\rho_{\min}$	0.500 / –0.358	1.669 / –0.583	0.363 / –0.255	0.249 / –0.194	0.418 / –0.306

Выводы

- 1) Разработаны методы синтеза новых производных галлия на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian). Полученные 1,3,2-диазагаллолы содержат наряду со связями галлий–азот(dpp-bian), также связи галлий–углерод и галлий–кислород.
- 2) Выявлены два различных направления реакций 1,3,2-диазагаллолов с алкинами:
(а) окисление дианиона dpp-bian до анион-радикала (реакция цикlopентадиенильного производного **2** с фенилацетиленом);
(б) 1,3-диполярное [2+3] циклоприсоединение (реакции ацетилена, фенилацетилена и метил-2-бутиноата с дитиокарбаматным комплексом **4**).
- 3) Впервые реализовано [3+4] циклоприсоединение органического субстрата к комплексу непереходного металла, а именно обратимое присоединение метилвинилкетона к дитиокарбаматному производному **4**.
- 4) Из-за координационной насыщенности галлия в дитиокарбаматном производном **4** (КЧ = 4) его каталитическая активность в реакциях гидроаминирования и гидроарилрования фенилацетилена ниже, чем у 1,3,2-диазагаллола **1** (КЧ = 3).
- 5) Получены мооядерные производные бора на основе dpp-bian – 2-замещенные 1,3,2-диазаборолы. Вовлечение вакантной р-орбитали бора в циклическую 6-ти электронную π -систему обуславливает химическую инертность полученных 1,3,2-диазаборолов и, как следствие, отсутствие каталитической активности в реакциях алкинов с анилинами.
- 6) Аценафтен-1,2-дииминовые производные галлия катализируют гуанилирование карбодиимидов анилинами при комнатной температуре, производные бора – при 80 °С. Скорость реакции резко падает при переходе от биядерного производного галлия **1** к мооядерному производному **4**, что связано с координационной насыщенностью металла в последнем. Полученные результаты являются первыми примерами гуанилирования карбодиимидов на соединениях галлия и бора.
- 7) Реакция гидрогидразинирования карбодиимидов в присутствии дигаллана **1** является первым примером реакций такого типа, катализируемых соединениями галлия.

Список литературы

1. Brown D.S., Decken A., Cowley A.H. Gallium-Containing 6π Electron Ring Systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. V. – 117. – P. 5421-5422.
2. Cowley A.H., Brown D.S., Decken A., Kamepalli S. Novel dimeric ring systems containing gallium // *Chem. Commun.* – 1996. – P. 2425-2426.
3. Schmidt E.S., Jockisch A., Schmidbaur H. Carbene Analogue with Low-Valent Gallium as a Heteroatom in a quasi-Aromatic Imidazolate Anion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 9758-9759.
4. Schmidt E.S., Mitzel N.W., Schmidbaur H. Preparation and Structure of Lithium Bis[*cis*-ethene-1,2-di(^tbutylamido)]gallate(III) Tetrahydrofuran // *Z. Naturforsch.* – 2001. – V. 56 b. – P. 937-939.
5. Uhl W., Melle S., Prött M. 1,4-Di(isopropyl)-1,4-diazabutadien als Abfangreagenz für monomere Bruchstücke des Tetragalliumclusters $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ – Bildung eines ungesättigten GaN_2C_2 -Heterocyclus und eines Oxidationsprodukts mit Ga-O-O-Ga-Gruppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631. – P. 1377-1382.
6. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N., Fukin G.K., Lyssenko K.A., Hummert M. Reduction of Digallane [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] with Group 1 and 2 Metals // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 7563-7571.
7. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G., Skatova A.A., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. Addition of Alkynes to Gallium Bis-Amido Complex: Imitation of Transition Metal-Based Catalytic Systems // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 255-266.
8. Pott T., Jutzi P., Kaim W., Schoeller W.W., Neumann B., Stämmler A., Stämmler H.-G., Wanner M. Reactivity of “GaI” Toward N-Substituted 1,4-Diazabuta-1,3-dienes: Synthesis and Characterization of Gallium Heterocycles Containing Paramagnetic Diazabutadiene Monoanions // *Organometallics.* – 2002. – V. 21. – P. 3169-3172.
9. Schmidt E. S., Schier A., Schmidbaur H. In further pursuit of the carbene analogy: preparation and crystal structure of (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)potassium [cis-ethene-1,2-di(*tert*-butylamido)]gallate(I) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2001. – P. 505-507.
10. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Fukin G.K., Ketkov S.Y., Hummert M., Schumann H. 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) // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 8465-8468.

11. Liu Y., Li S., Yang X.-J., Li Q.-S., Xie Y., Schaefer H.F., Wu B. Alkali metal compounds of a gallium(I) carbene analogue $\{\text{Ga}[\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me})_2]\}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) // *J. Organomet.Chem.* – 2011. – V. 696. – P. 1450-1455.
12. Dange D., Choong S.L., Schenk C., Stasch A., Jones C. Synthesis and characterisation of anionic and neutral gallium(I) N-heterocyclic carbene analogues // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 9304-9315.
13. Jones C., Mills D.P., Platts J.A., Rose R.P. Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Studies of complexes of Magnesium and Calcium with Gallium Heterocycles // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 3146-3148.
14. Bonello O., Jones C., Stasch A., Woodul W.D. Group 2 and 12 Metal Gallyl Complexes Containing Unsupported Ga-M Covalent Bonds ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$) // *Organometallics.* – 2010. – V. 29. – P. 4914-4922.
15. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Ketkov S.Y., Hummert M., Schumann H. [(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 // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 7050-7056.
16. Baker R.J., Jones C., Kloth M., Platts J.A. Synthesis and Structural Characterization of Thermally Stable Group 13 Hydride Complexes Derived from a Gallium(i) Carbene Analogue // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 2660-2663.
17. Green S.P., Jones C., Lippert K.-A., Mills D.P., Stasch A. Complexes of an Anionic Gallium(I) N-Heterocyclic Carbene Analogue with Group 14 Element(II) Fragments: Synthetic, Structural and Theoretical Studies // *Inorganic Chemistry.* – 2006. – V. 45. – P. 7242-7251.
18. Su J., Li X.-W., Crittendon R.C., Campana C.F., Robinson G.H. Experimental Confirmation of an Iron–Gallium Multiple Bond: Synthesis, Structure, and Bonding of a Ferrogallyne // *Organometallics* – 1997. – V. 16. – P. 4511-4513.
19. Yang X.-J., Quillian B., Wang Y., Wei P., Robinson G.H. A Metallocene with Ga-Zr Bonds: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{GaR})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$) // *Organometallics* – 2004. – V. 23. – P. 5119-5120.
20. Yang X.-J., Wang Y., Quillian B., Wei P., Chen Z., Schleyer P.v.R., Robinson G.H. Syntheses, Structures, and Bonding of $\text{Cp}_2\text{M}(\text{ER})_2$ Compounds ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$) // *Organometallics* – 2006. – V. 25. – P. 925-929.

21. Jones C., Aldridge S., Gans-Eichler T., Stasch A. Synthesis and Characterisation of Complexes of Group 13 Metal Amidinate Heterocycles with the CpFe(CO)_2 Fragment // Dalton Trans. – 2006. – P. 5357-5361.
22. Baker R.J., Jones C., Murphy D.M. Evidence for the First Oxidative Insertion of a Transition Metal into a Digallane(4): Synthesis, Structural Characterisation and EPR Studies of $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}\{\text{Ga}[\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{H})_2]_2\}_2][\text{Li}(\text{THF})_4]$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_2$ // Chem. Commun. – 2005. – P. 1339-1341.
23. Aldridge S., Baker R.J., Coombs N.D., Jones C., Rose R.P., Rossin A., Willock D.J. Complexes of a Gallium Heterocycle with Transition Metal Dicyclopentadienyl and Cyclopentadienylcarbonyl Fragments, and with a Dialkylmanganese Compound // Dalton Trans. – 2006. – P. 3313-3320.
24. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. Synthesis, Structural and Theoretical Studies of an Iron–Gallium(I) Heterocycle Complex: Analogies with N-heterocyclic Carbene Chemistry // Dalton Trans. – 2003. – P. 3673-3674.
25. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. Analogies between the Reactivities of an Anionic Gallium(I) Heterocycle and N-Heterocyclic Carbenes Toward Metallocenes // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 10534-10535.
26. Green S.P., Jones C., Mills D.P., Stasch A. Group 9 and 11 Metal(I) Gallyl Complexes Stabilized by N-Heterocyclic Carbene Coordination: First Structural Characterization of Ga-M (M = Cu or Ag) Bonds // Organometallics – 2007. – V. 26. – P. 3424-3430.
27. Jones C., Rosea R.P., Stasch A. Synthesis and Characterisation of Zinc Gallyl Complexes: First Structural Elucidations of Zn–Ga Bonds // Dalton Trans. – 2007. – P. 2997-2999.
28. Jones C., Mills D.P., Rose R.P., Stasch A., Woodul W.D. Synthesis and further reactivity studies of some transition metal gallyl complexes // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – V. 695. – P. 2410-2417
29. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N., Maslov M.O., Ketkov S.Yu. Compounds with Direct Gallium-Lanthanum and Gallium-Zinc Bonds // Organometallics. – 2011. – V. 30. – P. 3628-3636.
30. Jones C., Mills D.P., Rosea R.P., Stasch A. Synthesis and structural characterisation of group 10 metal(II) gallyl complexes: analogies with platinum diboration catalysts? // Dalton Trans. – 2008. – P. 4395-4408.
31. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V., Makarov V.M., Baranov E.V., Abakumov G.A. Adaptive behavior of a redox-active gallium carbenoid in complexes with molybdenum // Chem. Comm.. – 2014. – V. 50. – P. 10108-10111.

32. Protchenko A.V., L.M. A. Saleh, D. Vidovic, D. Dange, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge. Contrasting reactivity of anionic boron- and gallium-containing NHC analogues: E–C vs. E–M bond formation (E = B, Ga) // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 8546-8548.
 33. Arnold P.L., Liddle S.T., McMaster J., Jones C., Mills D.P. A Lanthanide-Gallium Complex Stabilized by the N-Heterocyclic Carbene Group// *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 5360-5361.
 34. Jones C., Stasch A., Woodul W.D. Gallyl lanthanide complexes containing unsupported Ln–Ga (Ln = Sm, Eu, Yb or Tm) bonds // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 113-115.
 35. Liddle S.T., McMaster J., Mills D.P., Blake A.J., Jones C., Woodul W.D. σ and π Donation in an Unsupported Uranium–Gallium Bond // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 1077-1080.
 36. Liddle S.T., Mills D.P., Gardner B.M., McMaster J., Jones C., Woodul W.D. A Heterobimetallic Gallyl Complex Containing an Unsupported Ga–Y Bond // *Inorganic Chemistry.* – 2009. – V. 48. – P. 3520-3522.
 37. Sanden T., Gamer M. T., Fagin A.A., Chudakova V.A., Konchenko S.N., Fedushkin I.L., Roesky P.W. Synthesis of Unsupported Ln–Ga Bonds by Salt Metathesis and Ga–Ga Bond Reduction // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – P.4331-4339.
 38. Arduengo A.J. III, Harlow R.L., Kline M. A Stable Crystalline Carbene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 361-363.
 39. M. Denk, J.R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler. Synthesis and Structure of a Stable Silylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 2691-2692.
 40. Clement N.D., Cavell K.J., Jones C., Elsevier C.J. Oxidative Addition of Imidazolium Salts to Ni⁰ and Pd⁰: Synthesis and Structural Characterization of Unusually Stable Metal–Hydride Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 1277-1279.
 41. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. Oxidative addition of an imidazolium cation to an anionic gallium(I) N-heterocyclic carbene analogue: Synthesis and characterization of novel gallium hydride complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – P. 3060-3064.
- Gorden D., Macdonald C.L.B., Cowley A.H.. The unusual reaction of Ga(C₅Me₅)₃ with a nucleophilic carbene // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 643-644. – P. 487-489.
42. Baker R.J., Jones C., Mills D.P., Murphy D.M., Hey-Hawkins E., Wolf R. The reactivity of gallium-(I), -(II) and -(III) heterocycles towards Group 15 substrates:

- attempts to prepare gallium–terminal pnictinidene complexes // Dalton Trans. – 2006. – P. 64-72.
43. Baker R.J., Farley R.D., Jones C., Kloth M., Murphy D.M. The reactivity of diazabutadienes toward low oxidation state Group 13 iodides and the synthesis of a new gallium(I) carbene Analogue // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 3844-3850.
 44. Uhl W., Benter M. Formation of a gallium triphosphorus heterocycle by reaction of the alkylgallium(I) compound $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ with tri(tert-butyl)cyclotriphosphane // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3133-3135.
 45. Leung W.P., Chan C.M.Y., Wu B.M., Mak T.C.W.. Synthesis and Characterization of Monomeric Amide, Phosphide, and Thiolate Complexes of Gallium and Indium // Organometallics. – 1996. – V. 15. – P. 5179-5184.
 46. Hardman N.J., Power P.P. Dimeric Gallium Oxide and Sulfide Species Stabilized by a Sterically Encumbered β -Diketiminato Ligand // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – P. 2474-2475.
 47. Klimek K.S., Prust J., Roesky H.W., M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt. Synthesis and Characterization of Tris(trimethylsilyl)methylaluminum Chalcogenides $[\text{RAl}(\mu^3\text{-E})]_4$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) and 1-Azaallylgallium Chalcogenides $[\text{R}'\text{Ga}(\mu^2\text{-E})]_2$ ($\text{R}' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // Organometallics. – 2001. – V. 20. – P. 2047-2051.
 48. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Skatova A.A., Maslova O.V., Lukoyanov A.N., Fukin G.K., Cherkasov A.V. Reduction of Disulfides with Magnesium(II) and Gallium(II) Complexes of a Redox-Active Diimine Ligand // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 3742-3749.
 49. Merriam J.S., Niedenzu K. Synthesis and characterization of 1,3-dimethyl-2-phenyldiazaborolin // J. Organomet. Chem. – 1973. – V. 51. – P. C1-C2.
 50. Weber L., Schmid G. 1,3-Diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2diazaborol // Angew. Chem. – 1974. – V. 86. – P. 519-520.
 51. Schmid G., Schulze J. Darstellung und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolium-Salzen und Δ^4 -1,3,2-Diazaborolinen // Chem. Ber. – 1977. – V. 110. – P. 2744-2750.
 52. Schube J., Schmid G. Darstellung und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolin Komplexen // Chem. Ber. – 1981. – V. 114. – P. 495-504.
 53. Schmid G., Polk M., Boese R. Synthesis, Properties, and Structural Investigations of 1,3,2-Diazaborolidines and 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29. – P. 4422-4429.

54. Schmid G., Lehr J., Polk M., Boese R. Synthese und Struktur von Kalium-Salzen des 1,3,2-Diazaborols // *Angew. Chem.* – 1991. – V. 103. – P. 1029-1031.
55. Weber L. The chemistry of 1,3,2-diazaborolines (2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles) // *Coord. Chem. Rew.* – 2001. – V. 215. – P. 39-77.
56. Hitchcock P.B., Jasim H.A, Lappert M.F., Williams H.D. Unusual, thermally stable, sublimable aminoboranes $B(NHAr)X_2$ ($X = Cl, F, \text{ or } NH_2$); X-ray crystal structure of bis(amino)(2,4,6-tri-*t*-butylphenylamino)borane, $B(NH_2)_2(NHAr)$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1984. – P. 662-664.
57. Bartlett R.A., Chen H., Dias H.V.R., Olmstead M.M., Power P.P. Synthesis and spectroscopic and structural characterization of the novel lithium borylamide salts $trans-[Li(Et_2O)NHBMes_2]_2$, a dimer, and the ion pair $[Li(Et_2O)_3][Mes_2BNBMes_2]$ with a linear allene-like, $[R_2B=N=BR_2]^+$ moiety // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 446-449
58. Segawa Y., Yamashita M., Nozaki K. Boryllithium: Isolation, Characterization, and Reactivity as a Boryl Anion // *Science.* – 2006. – V. 314. – P. 113-115.
59. Weber L., Dobbert E., Stammler H.-G., Neumann B., Boese R., Bläser D. Reaction of 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenes with 2-Bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles (Alkyl = *i*Pr and *t*Bu) // *Chem. Ber.* – 1997. – V. 130. – P. 705-710.
60. Dobbert E., Weber L., Bläser D., Boese R., Kirchner M.T. Preparation, Structure and Reactivity of 2-Chloro-, 2-Fluoro- and 2-Iodo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles // *Eur. J. of Inor. Chem.* – 1998. – P. 1145 – 1152.
61. Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki. Chemistry of Boryllithium: Synthesis, Structure, and Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 16069–16079.
62. Vasudevan K.V., Findlater M., Vargas-Baca I., Cowley A.H. Tetrakis(imino)pyracene Complexes Exhibiting Multielectron Redox Processes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 176-178.
63. Weber L., Schnieder M., Lönnecke P. Alkali metal reduction of 2-halogeno- and 2-thiolato-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles // *Dalton Trans.* – 2001. – P. 3459-3464.
64. Weber L., Eickhoff D., Kahlert J., Böhling L., Brockhinke A., Stammler H.-G., Neumann B., Fox M.A. Diazaborolyl-boryl push–pull systems with ethynylene–arylene bridges as ‘turn-on’ fluoride sensors // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 10328-10346.
65. Weber L., Wartig H.B., Stammler H.-G., Neumann B. Synthese und reaktivität von 2-brom-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-benzodiazaborol. Molekülstruktur von bis(1,3-

- diethyl-2,3-dihydro-1H-benzodiazaborol-2-yl). // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – V. 627. – P. 2663-2668.
66. Weber L., Rausch A., Wartig H.B., Stammeler H.-G., Neumann B. Chiral 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 2438-2446.
 67. Weber L., Dobbert E., Stammeler H.-G., Neumann B., Boese R., Bläser D. Synthesis and Structure of 2-Hydro-, 2-Alkyl-, 2-Alkynyl-, and 2-Stannyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – P. 491-497.
 68. Weber L., Domke I., Greschner W., Miqueu K., Chrostowska A., Baylère P. Synthetic, Cyclovoltammetric, and UV-Photoelectron Spectroscopic Studies of 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles and 1,3,2-Diazaborolidines // *Organometallics*. – 2005. – V. 24. – P. 5455-5463
 69. Weber L., Werner V., Fox M.A., Marder T.B., Schwedler S., Brockhinke A., Stammeler H.-G., Neumann B. Synthetic, structural, photophysical and computational studies on 2-arylethynyl-1,3,2-diazaboroles // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 2823-2831.
 70. Weber L., Kahlert J., Brockhinke R., Böhlting L., Halama J., Brockhinke A., Stammeler H.-G., Neumann B., Nervi C., Harder R.A., Fox M.A. C,C'-Bis(benzodiazaborolyl)dicarba-closo-dodecaboranes: Synthesis, structures, photophysics and electrochemistry // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 10982-10996.
 71. Weber L., Domke I., Rausch A., Chrostowska A., Dargelos A. Lithium alkyl assisted coupling of a 2-cyano-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole to give ${}^t\text{BuNCH=CHN}({}^t\text{Bu})\text{BC}({}^i\text{Pr})=\text{NBN}({}^t\text{Bu})\text{CH=CHN}{}^t\text{Bu}$ // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 2188-2191.
 72. Yamashita M., Suzuki Y., Segawa Y., Nozaki K. Synthesis, Structure of Borylmagnesium, and Its Reaction with Benzaldehyde to Form Benzoylborane // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 9570-9571
 73. Weber L., Domke I., Kahlert J., Stammeler H.-G. Chemical Oxidation of 1,3,2-Diazaboroles and 1,3,2-Diazaborolidines // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 3419-3424
 74. Auten R.W., Kraus C.A. Studies Relating to Boron. V. Chemistry of the Dibutylboron Group // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 3398-3401.
 75. Williams J.L.R., Doty J.C., Grisdale P.J., Searle R., Regan T.H., Happ G.P., Maier D.P. Boron photochemistry. I. Irradiation of sodium tetraarylborates in aqueous solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 5153-5157.
 76. Emsley, J. *The Elements* / J. Emsley. – Ed.3. – New York: Oxford Univ. Press. – 1998. – P. 40, 52.

77. Metzler-Nolte N.. "Ab initio" study of Arduengo-type group 13 carbene analogues // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 793-795.
78. Kajiwarra T., Terabayashi T., Yamashita M., Nozaki K. Syntheses, Structures, and Reactivities of Borylcopper and -zinc Compounds: 1,4-Silaboration of an α,β -Unsaturated Ketone to Form γ -Siloxyalylborane // *Angew. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 6606-6610.
79. Yamashita M., Nozaki K. Boryllithium: A novel boron nucleophile and its application in the synthesis of borylmatal complexes // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 1187-1194.
80. Okuno Y., Yamashita M., Nozaki K. Borylcyanocuprate in a One-Pot Carboboration by a Sequential Reaction with an Electron-Deficient Alkyne and an Organic Carbon Electrophile // *Angew.Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 920-923.
81. Terabayashi T., Kajiwarra T., Yamashita M., Nozaki K. Group-4 Transition-Metal Boryl Complexes: Syntheses, Structures, Boron Metal Bonding Properties, and Application as a Polymerization Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 14162-14163.
82. Saleh, L.M.A., Birjkumar K.H., Protchenko A.V., Schwarz A.D., Aldridge S., Jones C., Kaltsoyannis N., Mountford P. Group 3 and Lanthanide Boryl Compounds: Syntheses, Structures, and Bonding Analyses of Sc-B, Y-B, and Lu-B σ -Coordinated NHC Analogues // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 3836-3839.
83. Jenkins H.A., Dumaresque C.L., Vidovic D., Clyburne J.A.C. The coordination chemistry of *o,o'*-*i*-Pr₂C₆H₃-bis(imino)acenaphthene to group 13 trihalides // *Can. J. Chem.* – 2002. – V. 80. – P. 1398-1403.
84. Brunet, J.J. Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation / J.J. Brunet, D.I.Neibecker, A. Togni, H. Grutzmacher, Editors. – Germany, Weinheim: VCH. – 2001. – P. 91-141.
85. Brunet J.J., Neibecker D., Niedercorn F. Functionalisation of alkenes: catalytic amination of monoolefins. // *J. Mol. Catal.* – 1989. – V. 49. – P. 235-259.
86. Johns A.M., Sakai N., Ridder A., Hartwig J.F. Direct Measurement of the Thermodynamics of Vinylarene Hydroamination // *J. Am. Chem.Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 9306-9307
87. Trost B.M., Tang W.J. Enantioselective Synthesis of (–)-Codeine and (–)-Morphine // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 14542-14543.
88. Jimenez O., Muller T.E., Sievers C., Spirkel A., Lercher J.A. Markownikoff and anti-Markownikoff hydroamination with palladium catalysts immobilized in thin films of silica supported ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2974-2976.

89. Müller T.E., Beller M. Metal-Initiated Amination of Alkenes and Alkynes // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 675-703.
90. Müller T.E., Hultsch K.C., Yus M., Foubelo F., Tada M. Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – P. 3795-3892.
91. Qian J., Liu Y., Cui J., Xu Z.. Gold(I)-Catalyzed Synthesis of 1,5-Benzodiazepines Directly from o-Phenylenediamines and Alkynes // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 4484-4490
92. Guo P., Zeng X., Chen S., Luo M. Au(I)-N-heterocyclic carbene complex-catalyzed synthesis of 1-substituted benzo[b][1,4]diazepines from N-substituted o-phenylenediamines and terminal alkynes // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 751. – P. 438-442
93. Cao P., Cabrera J., Padilla R., Serra D., Rominger F., Limbach M. Hydroamination of Unactivated Alkenes Catalyzed by Novel Platinum(II)N-Heterocyclic Carbene Complexes // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – P. 921-929
94. Bethegnies A., Dub P.A., Poli R. Platinum-Catalyzed Assembly of Quinaldine from Aniline and Ethylene // *Organometallics.* – 2013. – V. 32. – P. 1882-1891
95. Dub P.A., Rodriguez-Zubiri M., Daran J.-C., Brunet J.-J., Poli R. Platinum-Catalyzed Ethylene Hydroamination with Aniline: Synthesis, Characterization, and Studies of Intermediates // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – P. 4764-4777
96. Taube, R. Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds In: B. Cornils. Editors / B. Cornils. W.A. Herrman. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2002. – P. 513-524.
97. Brinkmann C., Barrett A.G.M., Hill M.S., Procopiou P.A. Heavier Alkaline Earth Catalysts for the Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes, Dienes, and Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 2193-2207
98. Glock C., Younis F.M., Ziemann S., Gorls H., Imhof W., Krieck S., Westerhausen M. 2,6-Diisopropylphenylamides of Potassium and Calcium: A Primary Amido Ligand in s-Block Metal Chemistry with an Unprecedented Catalytic Reactivity // *Organometallics.* – 2013. – V. 32. – P. 2649-2660
99. Arrowsmith M., Hill M.S., Kociok-Köhn G. Dearomatized BIAN Alkaline-Earth Alkyl Catalysts for the Intramolecular Hydroamination of Hindered Aminoalkenes // *Organometallics.* – 2014 – V. 33. – P. 206-216.

100. Barrett A.G.M., Brinkmann C., Crimmin M.R., Hill M.S., Hunt P., Procopiou P.A. Heavier Group 2 Metals and Intermolecular Hydroamination: A Computational and Synthetic Assessment // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 12906-12907
101. Horrillo-Martínez P., Hultsch K.C. Intramolecular hydroamination/cyclization of aminoalkenes catalyzed by diamidobinaphthyl magnesium- and zinc-complexes // *Tetrahedron Lett.* – 2009. V. 50. – P. 2054-2056
102. Zhang X., Emge T.J., Hultsch K.C. Intramolecular Aminoalkene Hydroamination Catalyzed by Magnesium Complexes Containing Multidentate Phenoxyamine Ligands // *Organometallics.* – 2010. – V.29. – P. 5871-5877
103. Zhang X., Emge T.J., Hultsch K.C. A Chiral Phenoxyamine Magnesium Catalyst for the Enantioselective Hydroamination/Cyclization of Aminoalkenes and Intermolecular Hydroamination of Vinyl Arenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 394-398
104. Arrowsmith M., Hill M.S., Kociok-Köhn G. Suppression of Schlenk Equilibration and Heavier Alkaline Earth Alkyl Catalysis: A Dearomatization Strategy // *Organometallics.* – 2011. – V. 30. – P. 1291-1294
105. Wixey J.S., Ward B.D. Chiral calcium catalysts for asymmetric hydroamination/cyclisation // *Chem. Comm.* – 2011. – V. 47. – P. 5449-5451
106. Wixey J.S., Ward B.D. Modular ligand variation in calcium bisimidazoline complexes: effects on ligand redistribution and hydroamination catalysis // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 7693-7696
107. Arrowsmith M., Hill M.S., Kociok-Köhn G. Bis(imidazolin-2-ylidene-1-yl)borate Complexes of the Heavier Alkaline Earths: Synthesis and Studies of Catalytic Hydroamination // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – P. 1730-1738.
108. Neal S.R., Ellern A., Sadow A.D. Optically active, bulky tris(oxazoliny)borato magnesium and calcium compounds for asymmetric hydroamination/cyclization // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V 696. – P. 228-234
109. Nixon T.D., Ward B.D. Calcium amido-bisoxazoline complexes in asymmetric hydroamination/cyclisation catalysis // *Chem. Comm.* – 2012. V. 48. – P. 11790-11792
110. Crimmin M.R., Arrowsmith M., Barrett A.G.M., Casely I.J., Hill M.S., Procopiou P.A. Intramolecular Hydroamination of Aminoalkenes by Calcium and Magnesium Complexes: A Synthetic and Mechanistic Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 9670-9685
111. Koller J., Bergman R.G. Aluminium-catalyzed intramolecular hydroamination of aminoalkenes // *Chem. Comm.* – 2010. – V. 46. – P. 4577-4579.

112. Khandelwal M., Wehmschulte R.J. Cationic organoaluminum compounds as intramolecular hydroamination catalysts // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 696. – P. 4179-4183.
113. Hild F., Dagorne S. A Discrete N,O,N-Supported Gallium Amido Complex for the Intermolecular Hydroamination of Terminal Alkynes // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 1189-1194.
114. Fedushkin I.L., Moskalev M.V., Baranov E.V., Abakumov G.A. Addition of diphenylacetylene and methylvinylketone to aluminum complex of redox-active diimine ligand // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 747. – P. 235-240.
115. Dabb S.L., Messerle B.A. Rh(I) and Ir(I) catalyzed intermolecular hydroamination with substituted hydrazines // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 6368 –6371.
116. Shaffer A.R., Schmidt J.A.R. Palladium(II) 3-Iminophosphine Complexes as Intermolecular Hydroamination Catalysts for the Formation of Imines and Enamines // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – P. 1259-1266.
117. Shi Y., Ciszewski J.T., Odom A.L. Hydroamination of Alkynes Catalyzed by a Titanium Pyrrolyl Complex // *Organometallics*. – 2002. – V. 21. – P. 5148-5148.
118. McNulty J., Keskar K., Robust A. Well-Defined Homogeneous Silver(I) Catalyst for Mild Intramolecular Hydroamination of 2-Ethynylanilines Leading to Indoles // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – P. 1622-1629
119. Beeren S.R., Dabb S.L., Messerle B.A. Intramolecular hydroamination catalysed by Ag complexes stabilised in situ by bidentate ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – P. 309-312
120. Zhang X., Zhou Y., Wang H., Guo D., Ye D., Xu Y., Jiang H., Liu H. Silver-catalyzed intramolecular hydroamination of alkynes in aqueous media: efficient and regioselective synthesis for fused benzimidazoles // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 397-405.
121. Toups K. L., Widenhoefer R. A.. Platinum(II)-catalyzed intermolecular hydroamination of monosubstituted allenes with secondary alkylamines // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 1712-1714
122. Corma A., Leyva-Perez A., Sabater M. J.. Gold-Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reactions // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 1657-1712
123. Lòpez-Gòmez M.J., Martin D., Bertrand G. Anti-Bredt N-heterocyclic carbene: an efficient ligand for the gold(I)-catalyzed hydroamination of terminal alkynes with parent hydrazine // *Chem. Comm.* – 2013. – V. 49. – P. 4483-4485

124. Butler K.L., Tragni M., Widenhoefer R.A. Gold(I)-Catalyzed Stereoconvergent, Intermolecular Enantioselective Hydroamination of Allenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 5175-5178.
125. Rucker R.P., Whittaker A.M., Dang H., Lalic G. Synthesis of Tertiary Alkyl Amines from Terminal Alkenes: Copper Catalyzed Amination of Alkyl Boranes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 6571-6574
126. Pasha N., Seshu Babu N., Venkateswara Rao K.T., Sai Prasad P.S., Lingaiah N. A highly regioselective Cu-exchanged tungstophosphoric acid catalyst for hydroarylation and hydroamination of alkynes // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50. – P. 239-242.
127. Lühl A., Nayek H.P., Blechert S., Roesky P.W. Zinc–zinc bonded decamethyldizincocene $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ as catalyst for the inter- and intramolecular hydroamination reaction // *Chem. Comm.* – 2011. – V. 47. – P. 8280-8282.
128. Lühl A., Hartenstein L., Blechert S., Roesky P. W. Comparison of Decamethyldizincocene $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Zn}_2]$ versus Decamethylzincocene $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ and Diethylzinc Et_2Zn As Precatalysts for the Intermolecular Hydroamination Reaction // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – P. 7109-7116
129. Yim J.C.-H., Bexrud J.A., Ayinla R.O., Leitch D.C., Schafer L.L. Bis(amidate)bis(amido) Titanium Complex: A Regioselective Intermolecular Alkyne Hydroamination Catalyst // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 2015-2028.
130. Coulson D.R. Catalytic addition of secondary amines to ethylene // *Tetrahedron Lett.* – 1971. – V. 12. – P. 429-430.
131. Bethegnies A., Kirkina V.A., Filippov O.A., Daran J.-C., Belkova N.V., Shubina E., Poli R. Coordination and Organometallic Chemistry of Relevance to the Rhodium-Based Catalyst for Ethylene Hydroamination // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 12539-12552.
132. Sakai K., Kochi T., Kakiuchi F. Rhodium-Catalyzed anti-Markovnikov Addition of Secondary Amines to Arylacetylenes at Room Temperature // *Organic Lett.* – 2011. – V. 13. – P. 3928-3931.
133. Kuchenbeiser G., Shaffer A.R., Zingales N.C., Beck J.F., Schmidt J.A.R. Palladium(II) 3-iminophosphine (3IP) complexes: Active precatalysts for the intermolecular hydroamination of 1,2-dienes (allenes) and 1,3-dienes with aliphatic amines under mild conditions // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – P. 179-187.
134. Reznichenko L., Nguyen H.N., Hultsch K.C. Asymmetric Intermolecular Hydroamination of Unactivated Alkenes with Simple Amines // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 8984-8987.

135. Stephan D.W. "Frustrated Lewis pairs": a concept for new reactivity and catalysis // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V. 6. – P. 1535-1539.
136. Mahdi T., Stephan D.W. Frustrated Lewis Pair Catalyzed Hydroamination of Terminal Alkynes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 12418-12421.
137. Dureen M.A., Brown C.C., Stephan D.W. Deprotonation and Addition Reactions of Frustrated Lewis Pairs with Alkynes // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – P. 6594-6607.
138. Dureen M.A., Brown C.C., Stephan D.W. Addition of Enamines or Pyrroles and $B(C_6F_5)_3$ "Frustrated Lewis Pairs" to Alkynes // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – P. 6422-6432.
139. Dureen M.A., Stephan D.W. Terminal Alkyne Activation by Frustrated and Classical Lewis Acid/Phosphine Pairs // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 8396-8397.
140. Tanur C.A., Stephan D.W. The Thioether–Methyleneborane $PhSCH_2B(C_6F_5)_2$: Synthesis and Reactivity with Donors and Alkynes // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – P. 3652-3657
141. Brunet, J.J. Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation / J.J. Brunet, D.I. Neibecker, A. Togni, H. Grutzmacher, Editors. – Germany, Weinheim: VCH. – 2001. – P. 91-141.
142. Rauws T.R.M., Maes B.U.W. Transition metal-catalyzed N-arylations of amidines and guanidines // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. V. 41. – P. 2463-2497.
143. Berlinck R.G.S., Burtoloso A.C.B., Kossuga M.H. The chemistry and biology of organic guanidine derivatives // *Nat. Prod. Rep.* – 2008. – V. 25. – P. 919-954.
144. Berlinck R.G.S. Natural guanidine derivatives // *Nat. Prod. Rep.* – 1999. – V. 16. – P. 339-365.
145. Berlinck R.G., Trindade-Silva A.E., Santos M.F. The chemistry and biology of organic guanidine derivatives // *Nat. Prod. Rep.* – 2012. – V. 29. – P. 1382-1406.
146. Oliver D.W., Dormehl I.C., Wikberg J.E.S., Dambrova M. Guanidines[^] from molecule to rimate // *Med. Chem. Res.* – 2004. – 13. – P. 427-438.
147. Nash D.T., Clin J. Clinical Trial with Guanabenz, a New Antihypertensive Agent // *Clinical Pharmacol.* – 1973. – V. 13. – P. 416-421.
148. Buchdunger E., Zimmermann J., Mett H., Meyer T., Müller M., Druker B.J., Lydon N.B. Inhibition of the Abl protein-tyrosine kinase in vitro and in vivo by a 2-phenylaminopyrimidine derivative // *Cancer Res.* – 1996. – V. 56. – P. 100-104.
149. von Itzstein M. The war against influenza: discovery and development of sialidase inhibitors // *Nat. Rev. Drug Discov.* – 2007. – V. 12. – P. 967-974.

150. Muller G.W., Walters D.E., DuBois G.E. N,N'-disubstituted guanidine high-potency sweeteners // *J. Med. Chem.* – 1992. – V. 35. – P. 740-743.
151. Buxbaum A., Kratzer C., Graninger W., Georgopoulos A. Antimicrobial and toxicological profile of the new biocide Akacid plus[®] // *J. Antimicrob. Chemother.* – 2006. – V. 58. – P. 193-197.
152. Güthner, T. Guanidine and Derivatives In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / T. Güthner, B. Mertschenk, B. Schulz. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2006.
153. Maksic, M. and Glasovac Z., WO 2005/100306 A1, 2005.
154. A. R. Katritzky and B. V. Rogovoy, *ARKIVOC*, 2005, 49–87.
155. Alonso-Moreno C., Antiñolo A., Carrillo-Hermosilla F., Otero A. Guanidines: from classical approaches to efficient catalytic syntheses // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 3406-3425.
156. Rowley C.N., Ong T.-G., Priem J., Woo T.K., Richeson D.S. Amidolithium and Amidoaluminum Catalyzed Synthesis of Substituted Guanidines: An Interplay of DFT Modeling and Experiment // *Inorg. Chem.* – 2008. – 47. – P. 9660-9668.
157. Ong T.G., Yap G.P.A., Richeson D.S. Catalytic Construction and Reconstruction of Guanidines: Ti-Mediated Guanylation of Amines and Transamination of Guanidines // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 8100-8101.
158. Montilla F., Pastor A., Galindo A. Guanylation of aromatic amines catalyzed by vanadium imido complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689. – P. 993-996.
159. Montilla F., del Rio D., Pastor A., Galindo A. Use of Vanadium Complexes as Catalysts in the Synthesis of Guanidines: New Experimental Data and DFT Analysis of the Carbodiimide Interaction with the Catalyst // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 4996-5002.
160. Romero-Fernández J., Carrillo-Hermosilla F., Antiñolo A., Alonso-Moreno C., Rodríguez A.M., López-Solera I., Otero A. Oxo- and imido-alkoxide vanadium complexes as precatalysts for the guanylation of aromatic amines // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 6419-6425.
161. Arteaga-Müller R., Sánchez-Nieto J., Ramos J., Royo P., Mosquera M.E.G. Isolobal Zwitterionic Niobium and Tantalum Imido and Zirconium Monocyclopentadienyl Complexes: Theoretical and Methyl Methacrylate Polymerization Studies // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – P. 1417-1426.
162. Shen H., Chan H.-S., Xie Z. Guanylation of Amines Catalyzed by a Half-Sandwich Titanacarborane Amide Complex // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 5515-5517.

163. Shen H., Xie Z. Titanacarborane Amide Catalyzed Transamination of Guanidines // *Organometallic*. – 2008. – V. 27. – P. 2685-2687.
164. Shen H., Wang Y., Xie Z. Ti-amide Catalyzed Synthesis of Cyclic Guanidines from Di-/Triamines and Carbodiimides // *Org. Lett* – 2011. – V. 17. – P. 4562-4565.
165. Schweizer P.D., Wadepohl H., Gade L.H. Titanium-Catalyzed Hydrohydrazination of Carbodiimides // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – P. 3697-3709.
166. Li D., Guang J., Zhang W.-X., Wang Y., Xi Z. Zn(OTf)₂-catalyzed addition of amines to carbodiimides: efficient synthesis of guanidines and unpredicted formation of Zn–N amido species // *Org. Biomol. Chem.* – 2010. – V. 8. – P. 1816-1820.
167. Elorriaga D., Carrillo-Hermosilla F., Antiñolo A., Suárez F.J., López-Solera I., Fernández-Galán R., Villaseñor E. Asymmetric niobium guanidates as intermediates in the catalytic guanylation of amines // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 8223-8230.
168. Grirrane A, Garcia H., Alvarez E. Isolation and X-ray characterization of palladium–N complexes in the guanylation of aromatic amines. Mechanistic implications // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – V. 9. – P. 1455-1462.
169. Grirrane A, Garcia H., Alvarez E. Orthogonal CN Plus CC Tandem Reaction of Iodoanilines Leading to Styrylguanidines Catalyzed by Supported Palladium Nanoparticles // *Chem.–Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 14934-14938.
170. Alonso-Moreno C., Carrillo-Hermosilla F., Garces A., Otero A., López-Solera I., Rodriguez A.M., Antiñolo A. Simple, Versatile, and Efficient Catalysts for Guanylation of Amines // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – P. 2789-2795.
171. Pottabathula S., Royo B. First iron-catalyzed guanylation of amines: a simple and highly efficient protocol to guanidines // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – P. 5156-5158.
172. Zhang W.-X., Nishiura M., Hou Z. Catalytic Addition of Secondary Amines to Carbodiimides by a Half-Sandwich Yttrium Complex: An Efficient Route to N,N',N'',N''-Tetra-substituted Guanidines // *Synlett.* – 2006. – V. 8. – P. 1213-1216.
173. Zhang W.-X., Nishiura M., Hou, Z. Catalytic Addition of Amine N[BOND]H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through Amine Protonolysis of Rare-Earth Metal Guanidates // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 4037-4051.
174. Zhou S., Wang S., Yang G., Li Q., Zhang L., Yao Z., Zhouand Z., Song H.-B. // *Synthesis, Structure, and Diverse Catalytic Activities of [Ethylenebis(indenyl)]lanthanide(III) Amides on N–H and C–H Addition to*

- Carbodiimides and ϵ -Caprolactone Polymerization // *Organometallics*. – 2007. – V. 26. – P. 3755-3761.
175. Xu L., Wang Z., Zhan W.-X., Xi Z..Recent development of synthetic preparation methods for guanidines via transition metal catalysis// *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 11941-11948.
 176. Li Q., Wang S., Zhou S., Yang G., Zhu X., Liu, Y. Highly Atom Efficient Guanylation of both Aromatic and Secondary Amines Catalyzed by Simple Lanthanide Amides // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – P. 6763-6767.
 177. Wu Y., Wang S., Zhang L., Yang G., Zhu X., Liu C., Yinand C., Rong J. Efficient guanylation of aromatic and heterocyclic amines catalyzed by cyclopentadienyl-free rare earth metal amides // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 2814-2819.
 178. Liu C., Zhou S., Wang S., Zhang L., Yang G. Rare earth metal bis(trimethylsilyl)amido complexes bearing pyrrolyl-methylamide ligand. Synthesis, structure, and catalytic activity towards guanylation of amines // *Dalton Trans.*, 2010, 39, 8994–8999.
 179. Zhang X., Wang C., Qian C., Han F., Xu F., Shen Q. Heterobimetallic dianionic guanidinate complexes of lanthanide and lithium: highly efficient precatalysts for catalytic addition of amines to carbodiimides to synthesize guanidines // *Tetrahedron.* – 2011. – V. 67. – P. 8790-8799.
 180. Cao Y., Du Z., Li W., Li J., Zhang Y., Xu F., Shen Q. Activation of Carbodiimide and Transformation with Amine to Guanidinate Group by $\text{Ln}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$ (Ln: Lanthanide and Yttrium) and $\text{Ln}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$ as a Novel Precatalyst for Addition of Amines to Carbodiimides: Influence of Aryloxy Group // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 3729-3737.
 181. Tu J., Li W., Xue M., Zhang Y., Shen Q. Bridged bis(amidinate) lanthanide aryloxides: syntheses, structures, and catalytic activity for addition of amines to carbodiimides // *Dalton Trans.* – 2013. – V.42. – P. 5890-5901
 182. Cai L.-X., Yao Y.-M., Xue M.-Q., Zhang Y., Shen Q. β -Diketiminatoytterbium aryloxides: synthesis, structural characterization, and catalytic activity for addition of amines to carbodiimides // *Appl. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 27. – P. 366-372.
 183. Du Z., Li W., Zhu X., Xu F., Shen Q. Divalent Lanthanide Complexes: Highly Active Precatalysts for the Addition of N–H and C–H Bonds to Carbodiimides// *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. 8966–8972
 184. Ong T.-G., O'Brien J.S., Korobkov I., Richeson D.S. Facile and Atom-Efficient Amidolithium-Catalyzed C–C and C–N Formation for the Construction of Substituted Guanidines and Propiolamidines // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 4728-4730.

185. Rowley C.N., Ong T.-G., Priem J., Woo T.K., Richeson D.S. Amidolithium and Amidoaluminum Catalyzed Synthesis of Substituted Guanidines: An Interplay of DFT Modeling and Experiment // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 9660-9668.
186. Zhang W.-X., Li D., Wang Z., Xi Z. Alkyl Aluminum-Catalyzed Addition of Amines to Carbodiimides: A Highly Efficient Route to Substituted Guanidines // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – P. 882-887.
187. Elorriaga D., Carrillo-Hermosilla F., Antiñolo A., López-Solera I., Fernández-Galán R., Serrano A., Villaseñor E. Synthesis, Characterization and Reactivity of New Dinuclear Guanidinate Diimidoniobium Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 2940-2946.
188. Lachs J.R., Barrett A.G.M., Crimmin M.R., Kociok-Köhn G., Hill M.S., Mahon M.F., Procopiou P.A. Heavier Group-2-Element Catalyzed Hydroamination of Carbodiimides // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – P. 4173-4179.
189. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., Chudakova V.A., Bazyakina N.L., Piskunov A.V., Demeshko S.V., Fukin G.K. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron-Transfer Reactions// *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 5159-5170.
190. Jutzi P., Bangel M., Neumann B., Stammli H.-G. Synthesis, Structure, and Properties of Gallium Compounds with the Heterodifunctional [2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl Ligand // *Organometallics*. – 1996. – V. 15. – P. 4559-4564.
191. Rettig S.J., Storr A., Trotter J. Synthesis and Crystal and Molecular Structures of the N,N-Dimethylethanol-aminogallane and N,N-Dimethylethanolaminogallium Dimethyl Dimers // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – P. 58-66.
192. Basharat S., Carmalt C.J., King S.J., Peters E.S., Tocher D.A. Molecular precursors to gallium oxide thin films // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 3475-3480.
193. Basharat S., Carmalt C.J., Palgrave R., Barnett S.A., Tocher D.A., Davies H.O. Syntheses, X-ray structures and CVD studies of diorganoalkoxogallanes // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – P. 1787-1796.
194. Basharat, S.; Knapp, C. E.; Carmalt, C. J.; Barnett, S. A.; Tocher, D. A. Synthesis and structures of gallium alkoxides // *New J. Chem.* – 2008. – V. 32. – P. 1513-1518.
195. Knapp C.E., Pugh D., McMillan P.F., Parkin I.P., Carmalt C.J. Synthetic and Structural Studies of Donor-Functionalized Alkoxy Derivatives of Gallium // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 9491-9498.

196. Федюшкин И.Л., Чудакова В.А., Фукин Г.К., Дехерт С., Хуммерт М., Шуман Г. 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)] // Изв. АН, Сер. хим. – 2004. – № 12. – С. 2634-2640.
197. Emsley, J. The Elements / J. Emsley. – 2nd Ed. – Oxford: Clarendon Press. – 1991.
198. Tuononen H.M., Armstrong A.F. Theoretical investigation of paramagnetic group 13 diazabutadiene radicals: insights into the prediction and interpretation of EPR spectroscopy parameters // Dalton Trans. – 2006. – P. 1885-1894.
199. Тишкина А.Н., Лукоянов А.Н., Морозов А.Г., Фукин Г.К., Лысенко К.А., Федюшкин И.Л. Синтез и строение новых хиральных амидо-иминных комплексов алюминия, галлия и индия // Изв. АН, Сер. хим. – 2009. – № 11. – С. 2183-2189.
200. Schumann H., Hummert M., Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L. Monomeric Alkylaluminum Complexes (dpp-bian)AlR₂ (R = Me, Et, iBu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-acenaphthene Ligand (dpp-bian) // Organometallics. – 2005. – V. 24. – P. 3891-3896.
201. Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L., Schumann H., Hummert M. Monoalkylaluminium Complexes Stabilized by a Rigid Dianionic Diimine Ligand: Synthesis, Solid State Structure, and Dynamic Solution Behaviour of (dpp-bian)AlR (R = Me, Et, iBu) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – V. 632. – P. 1471-1476
202. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Lopatin M.A.. Reduction of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) with alkali metals – a study of the solution behaviour of (dpp-bian)ⁿ⁻[M⁺]_n (M = Li, Na; n = 1–4) with UV/Vis, ESR and ¹H NMR spectroscopy. // E. J. Inorg. Chem. – 2004. – P. 388-393.
203. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. 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 // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42. – P. 3294-3298
204. Виноградова О.Б., Гарифуллин И.А., Замалеев И.Г., Козырев Б.М., Харахашьян Э.Г., Черкасов Ф.Г. Электронный парамагнитный резонанс в замороженных растворах натрия в аммаике // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т. 20. – № 11. – С. 706 – 709
205. Paulovicova A.A., El-Ayaan U., Shibayama K., Morita T., Fukuda Y. Mixed-ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand:

- Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 2641-2646
206. Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л., Хуммерт М., Шуман Г. Комплексы алюминия с моно- и дианионными дииминовыми лигандами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 3. – С. 1-7.
 207. Pyykko P., Atsumi M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118 // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 186-197.
 208. Vasudevan K.V., Butorac R.R., Abernethy C.D., Cowley A.H. Synthesis and coordination compounds of a bis(imino)acenaphthene (bian)-supported N-heterocyclic carbene // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 7401-7408.
 209. Vasudevan K.V., Findlater M., Cowley A.H. Synthesis and reactivity of tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligands; bifunctional analogues of the bian ligand class // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 1918-1919.
 210. Mansell S.M., Adams C.J., Bramham G., Haddow M.F., Kaim W., Norman N.C., McGrady J.E., Russell C.A., Udeen S.J. Synthesis and characterisation of the persistent radical $[\text{BCl}_2(\text{bipy})]$ // *Chem. Commun.* – 2010. – P. 5070-5072;
 211. Hinchliffe A., Mair F.S., McInnes E.J.L., Pritchard R.G., Warren J.E. Light group 13 chloride diazadiene complexes: consequences of varying substituent bulk // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 222-233.
 212. Weber L., Forster J., Stammer H.-G., Neumann B. Contribution to the Reactivity of *N,N'*-Diaryl-1,4-diazabutadienes $\text{Aryl-N=CH-CH=N-Aryl}$ (Aryl = 2,6-Dimethylphenyl; 2,4,6-Trimethylphenyl) Towards Boron Trichloride // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 5048-5056.
 213. Anton K., Noth H., Pommerening H. Bor-, Aluminium- und Galliumhalogenid-Addukte einer Tetraaminodibor-Verbindung // *Chem. Ber.* – 1984. – V. 117. – P. 2495-2503.
 214. Y. Wang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui. Comparison of Anionic and Lewis Acid Stabilized N-Heterocyclic Oxoboranes: Their Facile Synthesis from a Borinic Acid // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 2816-2819
 215. Weber L., Halama J., Boehling L., Chrostowska A., Dargelos A., Stammer H.-J., Neumann B. N-Aryl- and N-Thienylcarbazoles with Dimesitylboryl and 1,3,2-Benzodiazaborolyl Functions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 3091-3101.
 216. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M.

- Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
217. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* / R.F.W Bader. – Oxford: Oxford University Press. – 1990.
 218. Schmider H.L., Becke A.D. Chemical content of the kinetic energy density // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. – 2000. – V. 527. – P. 51-61.
 219. Schmider H.L., Becke A.D. Two functions of the density matrix and their relation to the chemical bond // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 3184.
 220. Jacobsen H.. Kinetic energy density and covalent bonding – a complementary analysis at the border of bond and no bond // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 5426-5428.
 221. Koller J., Bergman R.G. Highly Efficient Aluminum-Catalyzed Hydro-amination/-hydrazination of Carbodiimides // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – P. 5946-5952.
 222. Schweizer P.D., Wadepohl H., Gade L.H. Titanium-Catalyzed Hydrohydrazination of Carbodiimides // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – P. 3697-3709.
 223. Sheldrick, G.M. SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. – Universität Göttingen. – 1996.
 224. Sheldrick, G.M. SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures. – Universität Göttingen. – 1990.
 225. Sheldrick, G.M. SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures. – Universität Göttingen. – 1997.
 226. Brandenburg, K. – Diamond Version 2.1e. – Institut für Anorganische Chemie. – Universität Kiel. – 2001

Благодарности

Выражаю благодарность моему научному руководителю

Федюшкину Игорю Леонидовичу

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента:

РСА: д.х.н. Г.К. Фукин, А.В. Черкасов, к.х.н. Е.В. Баранов, М.А. Самсонов

ЯМР: к.х.н. А.С. Шавырин, д.х.н. Ю.А. Курский

ЭСП: к.х.н. М.А. Лопатин, Т.И. Лопатина

ЭПР: д.х.н. А.В. Пискунов, к.х.н. Куропатов В.А.

ИК: к.х.н. О.В. Кузнецова, к.х.н. Н.М. Хамалетдинова

Квантово-химические расчёты: д.х.н. С.Ю. Кетков

Отдельная благодарность **Лукоянову Антону Николаевичу** и **Москалеву Михаилу Владимировичу** за совместную работу и плодотворное обсуждение результатов, **Скатовой Александре Анатольевне** и **Базякиной Наталье Львовне**, а также всему коллективу лаборатории ОПНМ за моральную поддержку.