

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

На правах рукописи



Арсеньева Ксения Витальевна

**Синтез, строение и окислительно-восстановительные превращения O,N-
гетероциклических тяжелых аналогов карбенов**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

Пискунов Александр Владимирович

Нижний Новгород

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАРБЕНОВ И ИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ	11
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ	18
1.2. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЕНЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	20
1.3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЕНЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЛИГАНДАМИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ	31
1.3.1. Металлены с моноанионными, бидентатными лигандами.....	31
1.3.2. Металлены с моноанионными, тридентатными лигандами.....	44
1.3.3. Металлены с дианионными, тридентатными лигандами.....	45
1.3.4. Металлены с дианионными, тетрадентатными лигандами.....	56
1.4. ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ.....	57
1.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ.....	58
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
2.1. Синтез и особенности строения гермиленов и плюмбиленов на основе бидентатных N-замещенных <i>o</i> -аминофенолов [172-176].....	59
2.2. Реакционная способность металленов 14-ой группы на основе бидентатных N- замещенных <i>o</i> -аминофенолов.....	68
2.2.1. Реакции окислительного присоединения [176, 186, 188].....	68
2.2.2. Редокс свойства <i>o</i> -амидофенолятного лиганда в комплексах низковалентных элементов 14-ой группы [172, 173, 175].....	77
2.2.3. Реакции восстановления <i>o</i> -амидофенолятов низковалентных элементов 14-ой группы [174].....	85
2.2.4. Взаимодействие <i>o</i> -амидофенолятов олова (II) и германия (II) с кислотами Льюиса [175, 177, 186].....	93
2.3. Синтез и реакционная способность оксодигермиленов [175, 188, 237].....	97
2.4. Синтез и особенности строения станниленов на основе тетрадентатных N- замещенных <i>o</i> -аминофенолов [254, 255].....	105
2.5. Реакционная способность станниленов на основе тетрадентатных N-замещенных <i>o</i> - аминофенолов [254, 255].....	109
2.6. Реакции гидроборирования и цианосилилирования карбонильных соединений в присутствии комплексов низковалентных металлов 14-ой группы [172, 175, 254].....	119
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	136
Общие методики получения плюмбиленов 1a,b.	138

Общие методики получения гермиленов 2а-с.....	138
Методика получения гермилена 2d.....	139
Методика получения станнилена 3е.....	139
Реакция комплексов 2а,в с элементарной серой.....	141
Реакция комплекса 3с с ТМТДС.....	141
Реакция комплексов 2b и 3b с $Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6$	142
Реакция комплекса 2b с $[CrM(CO)_n]_2$	143
Реакции окисления гермиленов и плюмбиленов.....	143
Реакция восстановления гермилена 2а.....	143
Реакция комплексов 3а и 3с с $Fe_2(CO)_9$	144
Реакция гермилена 2d с $Ni(COD)_2$	145
Реакция гермилена 2d с $[CrNi(CO)]_2$	145
Методика синтеза оксидов аминафенолятов германия 19b и 19d.....	145
Реакция комплексов 19b и 19d с 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден карбеном.....	146
Реакция комплекса 19b с ванадоценом.....	146
Реакция комплекса 19b с $[CrNi(CO)]_2$	146
Реакция 19d с графититом калия.....	147
Реакция 3d с 3,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>о</i> -бензохионом.....	147
Реакция 3е с $Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6$	147
Реакция 3е с $[CrFe(CO)_2]_2$	148
Реакция 3d и 3е с $Fe_2(CO)_9$	149
Общая процедура для реакций цианосилилирования или гидроборирования альдегидов.....	150
ВЫВОДЫ	151
Нумерация соединений. (Таблица 3.2).....	152
Список сокращений.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Соединения, построенные на основе кремния(II), германия(II), олова (II) и свинца(II), все чаще попадают в поле зрения исследователей в различных областях химии и получили название тяжелых аналогов карбена (АК). Анализ литературных данных по химии N-гетероциклических карбенов и металлокомплексов на их основе однозначно указывает на то, что получение, изучение молекулярного и электронного строения, равно как и возможности потенциального применения тяжёлых аналогов карбенов в катализе или при построении новых функциональных материалов является актуальной задачей современной элементарной органической химии. Тяжелые АК обладают повышенной устойчивостью по сравнению с карбенами, что существенно облегчает синтез подобных производных и их последующее использование в комплексообразовании. Стабилизация низковалентных производных 14-ой группы осуществляется путем введения в координационную сферу элемента различных гетероатомов с неподелёнными электронными парами (термодинамическая стабилизация), либо увеличением стерической загруженности вокруг металлоцентра (кинетическая стабилизация). Варьирование гетероатомов в хелатных фрагментах различных металлов позволяет производить тонкую настройку стерической загруженности, и, как следствие, их реакционной способности. Интересным видится изучение геометрии и электронного строения получаемых комплексов низковалентных элементов 14-ой группы. Важно отметить, что построение гетероциклических производных АК на основе редокс-активных лигандов способно значительно расширить реакционную способность соединений данного типа. Среди большого количества работ, посвящённых N-гетероциклическим тяжелым АК, возможности окислительно-восстановительной трансформации редокс-активного лиганда без изменения степени окисления низковалентного металлоцентра уделяется достаточно мало внимания. В то же время изучение реакций одно- или двухэлектронного окисления гетероциклических соединений низковалентных производных 14-ой группы различными органическими и неорганическими субстратами является актуальной задачей фундаментальной и прикладной химии. В настоящее время в литературе имеется критически мало данных о стабильных парамагнитных производных низковалентных элементов 14-ой группы, и их получение является вызовом химикам-исследователям. Использование парамагнитных тяжёлых аналогов карбенов в качестве лигандов в химии производных переходных металлов позволит получить гетероспиновые системы, на основе которых могут быть получены молекулярные магниты совершенно новой природы.

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных показал, что на текущий момент накоплен достаточно обширный объем информации о синтезе и строении N,N-

гетероциклических комплексов низковалентных соединений 14-ой группы. При этом основной упор делается на установление возможности синтеза и строения такого типа производных, за исключением незначительного числа исследований, касающихся изучения химических превращений тяжелых аналогов карбенов. В то же время, сведения о низковалентных производных стабилизированных O,N-гетероциклическими, *o*-амидофенолятными лигандами различной дентатности практически отсутствуют.

Цель диссертационной работы заключалась в развитии представлений о строении и химических свойствах соединений элементов 14-ой группы в низких степенях окисления на основе пространственно-затрудненных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(R)-*o*-аминофенолов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Разработка синтетических подходов для получения комплексов германия(II), олова (II), свинца(II) на основе редокс-активных би- и полидентатных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(R)-*o*-аминофенолятных лигандах;
- Исследование влияния внутри- или межмолекулярных взаимодействий на строение синтезированных O,N-гетероциклических производных элементов 14-ой группы;
- Изучение химических превращений производных германия, олова и свинца в низких степенях окисления в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях.

Объекты и методы исследования. *o*-Амидофенолятные комплексы олова(II), германия(II) и свинца(II) на основе пространственно-затрудненных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(R)-*o*-аминофенолов.

В результате проведенных исследований синтезировано 37 новых соединений. Строение 27 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы современные физико-химические методы, включая ИК-, ЯМР-, ЭПР, УФ-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключаются в следующем:

– Синтезирована серия низковалентных производных германия(II) и свинца(II) на основе редокс-активных *o*-аминофенолов общей формулы $(^R\text{AP})\text{E}^{\text{II}}$. Молекулярная структура всех соединений изучена при помощи РСА. Установлено, что комплексы свинца дополняют свою

координационную сферу за счет межмолекулярных донорно-акцепторных связей Pb-N или Pb-O, в то время как комплексы германия мономерны в кристаллическом состоянии.

– Показано, что полученные соединения способны вступать как в кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные реакции с одно- и двухэлектронными окислителями. Продемонстрирована возможность восстановления низковалентного производного германия в реакции с сильными восстановителями (K и KC_8), что приводит к формированию олигогерманиевого соединения с тетрамерной цепочкой из атомов Ge, стабилизированного рядом валентных внутримолекулярных взаимодействий.

– Разработана оригинальная методика синтеза оксидных производных низковалентного германия состава $LGeOGeL$. Исследована *in situ* их реакционная способность по отношению к протонноакцепторным реагентам, восстановителям и кислотам Льюиса. Установлено что низковалентный центр в этих соединениях сохраняет свою реакционную способность как тяжелого аналога карбена.

– Синтезирован редкий пример мономерного станнилена на основе тетрадентатного *o*-аминофенола, который дополняет свою координационную сферу за счет образования внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий Sn-N. Изучена его реакционная способность по отношению к одноэлектронным окислителям и кислотам Льюиса. Установлена необычная трансформация лигандного скелета в ходе окислительного присоединения димера циклопентадиенилдикарбонила железа.

– Проведено экспериментальное и теоретическое исследование каталитической активности серии мономерных гермиленов и станнилена в реакциях гидроборирования и цианосилилирования карбонильных соединений. Показано, что использование полученных металленов позволяет за короткие промежутки времени, в мягких условиях и при низких концентрациях катализатора достигать высоких показателей конверсий изучаемой реакции.

На защиту выносятся следующие положения:

– получение пространственно затруднённых комплексов германия(II), свинца(II) и олова(II) на основе N-(R)-замещённых *o*-аминофенолов и изучение их превращений;

– изучение влияния внутри- или межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий на строение, а также реакционную способность полученных соединений;

– результаты экспериментального и теоретического исследования каталитической активности новых *o*-амидофенолятов германия(II) и олова(II) в реакциях цианосилилирования и гидроборирования карбонильных соединений.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы по синтезу и выделению соединений, выполнение экспериментов ЯМР и регистрация УФ спектров, а также интерпретация результатов спектрального анализа выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация ЭПР спектров выполнена д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), ИК спектров выполнена д.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН), Черкасовым А.В. (ИМХ РАН) и к.х.н. Якушевым И.А. (ИОНХ РАН), квантово-химические расчеты выполнены в сотрудничестве с д.х.н. Стариковой А.А. и к.х.н. Чегеревым М.Г. (ЮНЦ РАН), электрохимические эксперименты выполнены совместно с к.х.н. Сыроешкиным М.А. (ИОХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 11 статьях и 15 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017г., Туапсе, 2021г.), VIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018г.), XXIII–XIV Нижегородских сессиях молодых ученых (2018 – 2019 гг.), Кластере конференций InorgChem (Астрахань, 2018г.), Европейской конференции по неорганической химии EICC-5 (Москва, 2019г.), Кластере международных конференций Актуальные проблемы современной химии (Нижний Новгород, 2019г.), II Научной конференции 'Динамические процессы в химии элементоорганических соединений' (Казань, 2020г.), XXIV Всероссийской конференции молодых ученых химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2021г.), XII Международной конференции по химии для молодых ученых Mendeleev (Санкт-Петербург, 2021), Форуме Наука будущего наука молодых (Москва, 2021).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 289 наименований. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста и включает 11 таблиц и 50 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций», п.4 «Развитие теории химического строения элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п.7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ (№17-13-01428) и Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В периодической таблице 14-ю группу составляют углерод, кремний, германий, олово и свинец. Поскольку количество валентных электронов одинаково во всех элементах группы, они часто очень похожи по своим химическим свойствам: щелочные металлы характеризуются высокой склонностью к окислению, все галогены являются реакционноспособными солеобразователями, реакции с благородными газами практически не протекают. Это утверждение не относится к элементам четырнадцатой группы. По мере увеличения периодического номера в группе металлический характер элементов, от углерода (неметалла) до свинца (тяжелого металла) неуклонно возрастает. Сходства между соединениями углерода и свинца трудно найти.

С другой стороны, углеродные соединения типа R_2C представляют собой особый класс веществ и называются карбенами. Их существование в виде короткоживущих, чрезвычайно реакционноспособных промежуточных продуктов было давно предсказано, однако выделить такие соединения в индивидуальном состоянии в течение длительного периода времени не удавалось [1, 2]. Однако в 1991 г. Ардуэнго удалось выделить устойчивый карбен в кристаллическом виде, который является первым представителем N-гетероциклических карбенов (NHC) [3].

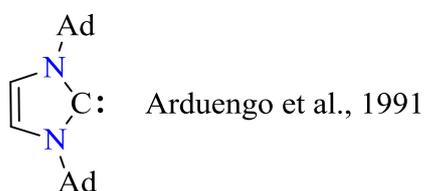


Схема 1.1.

Соединение, показанное на схеме 1.1, имеет циклическую структуру и два объемных адамантовых заместителя при атомах азота в непосредственной близости от атома углерода. После этого фундаментального открытия область исследований карбенов невероятно быстро продвинулась вперед и привела к открытию множества приложений [4-11]. Карбены являются крайне реакционноспособными частицами даже в условиях инертной атмосферы, это позволяет им вступать в реакции с небольшими и особенно трудно активируемыми молекулами, такими как водород или оксид углерода [12, 13]. К настоящему времени карбены являются интермедиатами во многих технологических процессах, продолжается интенсивное изучение потенциала их возможных применений. Они сами по себе могут выступать в качестве органокатализаторов [14], а также широко распространены в координационной химии, как стабилизирующие агенты соединений низковалентных элементов [15].

В последние десятилетия карбены приобрели статус важных синтетических промежуточных продуктов в различных органических процессах, что дало повод для большого количества исследований посвященных стабильным карбеновым частицам. Химия классических триплетных диарилкарбенов и гетероатомных синглетных карбенов привлекала большое количество исследователей и внесла вклад в несколько исследований удостоенных Нобелевской премии. В настоящее время так же большое внимание уделяется получению, изучению молекулярного и электронного строения более тяжёлых аналогов карбенов: силиленам, гермиленам, станниленам и плюмбиленам, (тетриленам от английского «tetrylenes» или металленам) (Схема 1.2) обладающим серьезным потенциалом применения в фундаментальной и прикладной химии.

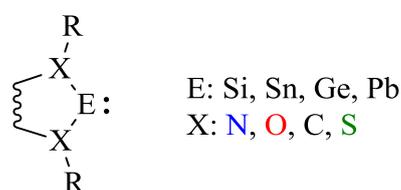


Схема 1.2.

На данный момент, этой - одной из актуальнейших задач современной элементоорганической химии, посвящена серия тематических обзоров [16-21]. Основное спиновое состояние тетриленов - синглетное - они обладают вакантной p-орбиталью и неподделенной электронной парой с выраженным s-характером. По сравнению с классическими карбенами, тетрилены обладают меньшей способностью к образованию гибридных орбиталей. Соответственно образование гетероциклических металленов возможно только при надлежащей электронной и стерической стабилизации, в противном случае они подвержены реакции диспропорционирования и симметризации. В настоящем обзоре будет заострено внимание на тяжелых аналогах карбенов с бидентатными гетероциклическими лигандами, а также с полидентатными лигандными системами, обладающими дополнительной координацией на металлоцентр.

Большинство результатов, обсуждаемых в данном обзоре, получены за последние пять-шесть лет за исключением более ранних значимых работ, которые необходимы для полноты отражения материала.

1.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАРБЕНОВ И ИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ

Реакционная способность тетриленов существенно зависит от их электронного строения (Рис 1.1.). Из четырех валентных электронов атомов тетриленов два участвуют в образовании связи с заместителями R, а два другие будут определять их химические свойства.

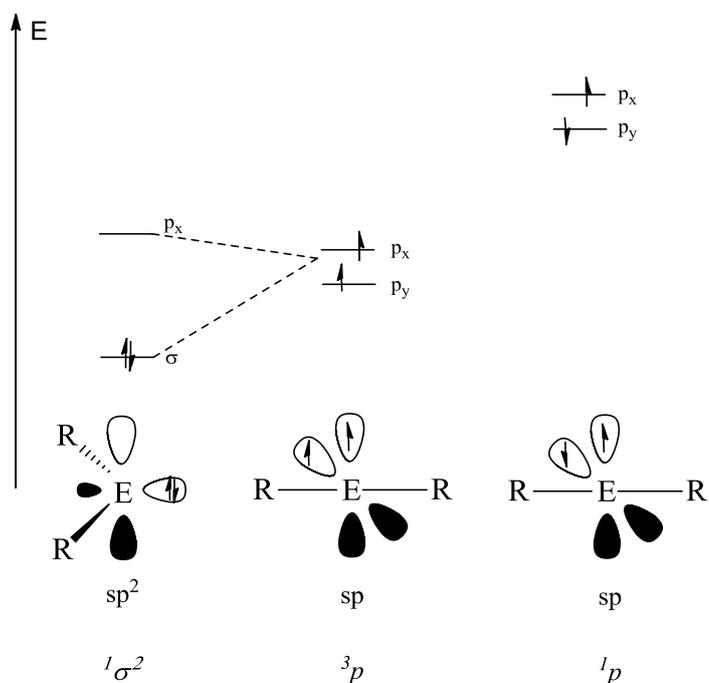


Рисунок 1.1. Электронная конфигурация карбенов и их аналогов.

Можно выделить три различных электронных конфигурации: синглетные формы (¹σ², ¹p), и триплетная форма (³p) [22]. Какое основное состояние принимают соединения в каждом отдельном случае, зависит от энергетического положения граничных орбиталей и определяется как природой атома тетрилена, так и заместителями R при нем. Энергия, которая должна быть затрачена для возбуждения синглетного тетрилена в триплетное, растет с увеличением атомного номера элемента [22, 23], в результате чего, вероятность существования тетриленов с триплетным основным состоянием неуклонно снижается с увеличением атомного номера. Триплетное состояние типично для (алкил)карбенов – например для родоначальника ряда H₂C [24]. При переходе к их тяжелым аналогам [25], основным состоянием постепенно становится синглетное: для силилиленов возможны как синглетное [26, 27] так и триплетное [28-30] состояния, в то время как более тяжелые тетрилены типа R₂E: существуют в синглетном основном состоянии [26, 27].

При рассмотрении синглетных карбенов, неподеленная электронная пара атома углерода карбена находится на гибридной sp²-орбитали. Для тяжелых аналогов такая интерпретация с

гибридизованными орбиталями нецелесообразна (Рис 1.2.) [31]. Неподделенная электронная пара в аналогах карбенов имеет выраженный s-характер, который увеличивается вниз по группе. Во всех случаях формируется угловая структура и вакантная орбиталь всегда имеет p-характер и ортогональна к плоскости R_2E фрагмента.

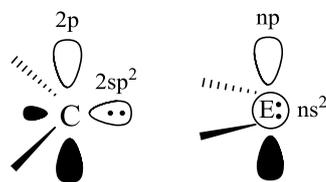


Рисунок 1.2. Синглетный карбен и его тяжелый аналог.

Эффекты атома тетрилена. С увеличением порядкового номера элемента 14-ой группы проявляются некоторые тенденции, которые можно проиллюстрировать, в частности, с помощью простых примеров. Например, дихлорсоединения элементов 14-ой группы существенно отличаются друг от друга.

Дихлоркарбен крайне реакционноспособен и является промежуточным соединением во многих реакциях органической химии. Дихлорсилилен также обладает высокой реакционной и способностью к реакциям димеризации, однако может быть выделен в мономерной форме в виде аддукта с NHC-карбеном [32]. $GeCl_2$ является уже ионным соединением и может быть стабилизирован с помощью эфирных растворителей, таких как 1,4-диоксан[33] или THF (Диоксанатный комплекс устойчив, в то время как $[GeCl_2(THF)]$ - лабильное соединение, которое разлагается при температурах выше $-30\text{ }^\circ\text{C}$)[34]. $SnCl_2$ и $PbCl_2$ являются устойчивыми кристаллическими соединениями, при этом хлорид свинца(II) обладает ионной структурой, и его не следует называть плюмбиленом [31]. Таким образом соединения двухвалентных элементов 14-ой группы становятся более стабильными с увеличением атомного номера, но эта тенденция распространяется не на все соединения 14-ой группы. Тенденция к стабилизации двухвалентного состояния при увеличении порядкового номера зависит от нескольких факторов.

По мере увеличения атомного номера количество положительных зарядов в атомном ядре увеличивается. Кулоновское взаимодействие между электронами и ядром атома особенно сильно влияет на те электроны, которые находятся особенно близко к ядру. С одной стороны, это, электроны из внутренних оболочек; с другой стороны, влияние внутри оболочки p на электроны на ns-орбиталях значительно больше, чем на электронах на np-орбиталях, поскольку сферическая структура s-орбиталей означает, что эти электроны имеют небольшую, но реальную вероятность оказаться в ядре. Благодаря более сильным кулоновским взаимодействиям от периода к периоду, увеличение скорости электронов около ядра приводит к

увеличению массы электронов из-за релятивистских эффектов [35, 36]. Вдобавок s-электроны сильно экранируют заряд ядра уже на более высоких периодах, так что эффективный ядерный заряд для p-электронов становится ниже [31, 37, 38]. Как следствие, происходит энергетическое понижение орбиталей.

На рисунке 1.3 показаны рассчитанные радиусы атомных орбиталей элементов 14-ой группы [39]. Размеры $2s$ и $2p$ орбиталей атома углерода практически эквивалентны, в то время как валентные и атомные орбитали более тяжелых атомов (Si, Ge, Sn, Pb) демонстрируют большую разницу в радиусах. Поэтому, в отличие от атома C, такие атомы как Si, Ge, Sn, Pb менее склонны к образованию sp^2 -гибридных орбиталей с высоким p -характером и сохраняют ns^2np^2 электронную конфигурацию (Рис 1.3.).

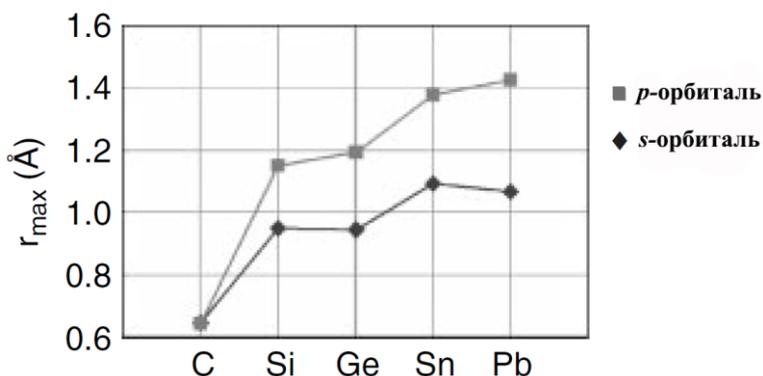


Рисунок 1.3. Размеры валентных ns и np атомных орбиталей элементов 14-ой группы.

Таким образом, можно сказать, что вниз по группе энергетическое расстояние и размер s- и p-орбиталей увеличиваются, что, конечно, влияет и на химическое поведение их соединений. С учетом пограничных орбиталей для свойств тетриленов это означает следующее: энергия неподеленной пары уменьшается с увеличением порядкового номера атома, и соединения становятся менее нуклеофильными, а электрофильный характер приобретает все большее значение.

Эффекты заместителей. На энергетические положения неподеленной пары и вакантных орбиталей, имеющих решающее значение в химическом поведении тетриленов, также влияют заместители при у низковалентного атома. Для тетриленов характерна следующая качественная тенденция: увеличение электронацепторных свойств заместителей при атоме тетрилена приводит к понижению энергии ВЗМО и, как следствие, уменьшению нуклеофильных свойств тетрилена. Этот эффект сравнительно ясно описывается полярностью связи X-E (X = O, N; E = элемент 14-ой группы) [22].

При переходе в группе от углерода к свинцу, длина связи X – E (E= C[40, 41], Si[42-44], Ge [45, 46], Sn[47, 48], Pb[49]) существенно увеличивается. Это наглядно можно продемонстрировать на ряде тетриленов с идентичной структурой замещения (Схема 1.3). В

циклических соединениях типа $(R_2N)_2E$ **C1-C9** увеличение длины связи N - E также оказывает влияние на геометрию гетероцикла. Из чисто геометрических соображений: в одной и той же планарной гетероциклической системе увеличение размера атома тетрилена неизбежно приводит к более острому X-E-N углу (Схема 1.3).

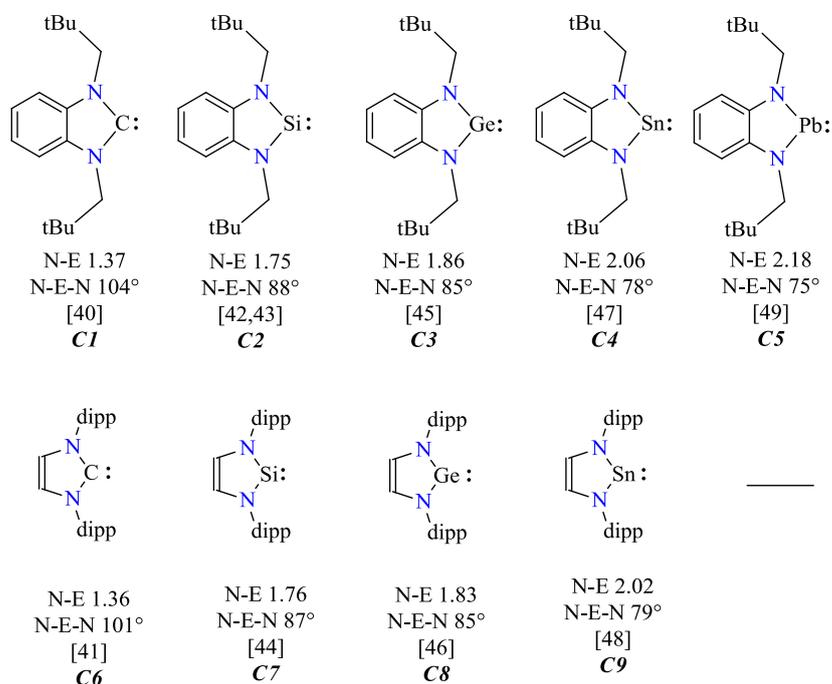


Схема 1.3. Выборка NN- и ON-гетероциклических тетриленов, демонстрирующая различия в длинах связей X - E (Å) и их углах N - E - X (X: O или N).

Анализ энергетического положения ВЗМО и НСМО индивидуальных N-гетероциклических тетриленов с помощью квантово-химических расчетов, позволяет исследователям предсказывать и количественно определять реакционную способность [23, 50, 51]. На сегодняшний день существует только один полный гомологический ряд соединений, которые различаются только своим атомом комплексообразователя (Схема 1.3, строка 1). Различие углов X-E-N оказывает прямое влияние на энергетическое положение НОМО и LUMO орбиталей тетриленов. В большинстве остальных случаев чаще всего известны только три наиболее устойчивых гомолога, но эта тенденция также прослеживается. В случае углеродных соединений соотношение между углом и s/p-компонентом в соответствующих связях углеродного атома карбена можно интерпретировать с помощью правила Бента - электроотрицательные заместители уменьшают валентные углы [52]. Для более тяжелых аналогов карбенов, для которых концепция гибридизации почти не применима, это соотношение плохо подходит для прогнозирования строения. Таким образом, предсказывать реакционную способность тетрилена становится достаточно проблематично.

Эффекты циклизации (ароматичность). При наличии гетероатомов с неподеленными электронными парами в окружении атома тетрилена появляется возможность его сопряжения с гетероциклическими фрагментами. Понятно, что конъюгация заместителя с атомом металла вызывает повышение энергии НСМО и снижение электрофильности соединения. Однако труднее количественно определить, когда такая конъюгация может быть эффективной для стабилизации структуры, а когда нет.

Гетероциклические карбены и их тяжелые аналоги могут рассматриваться с точки зрения концепции ароматичности. Ароматичность – явление делокализации электронов в закрытых циклах или в трехмерных клетках, которое приводит к понижению энергии и множеству необычных химических и физических свойств. Эти свойства включают тенденцию к выравниванию длин связей, химическое поведение с сохранением структуры, характерные магнитные и спектральные свойства. Ароматичность является очень многогранным качеством системы, которое довольно легко распознать, но трудно напрямую измерить. Степень ароматичности, как количественную ее характеристику, определяют для той или иной системы путем применения критериев ароматичности, как экспериментальных, так и теоретических. Диаминокарбены и их аналоги могут дополнительно стабилизироваться за счет эффектов, связанных с циклизацией. Например, включение двухвалентного атома E в ненасыщенные имидазольные или бензимидазольные кольцевые системы (Схема 1.4, типы II и III соответственно) обеспечивает их дополнительную термодинамическую стабилизацию.

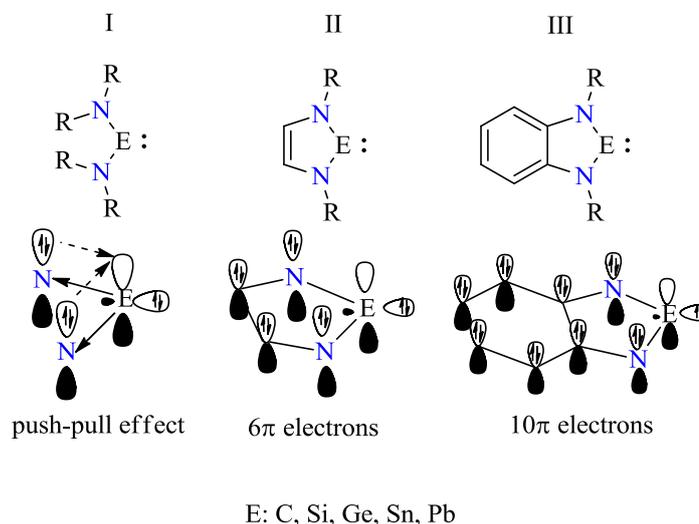


Схема 1.4.

Различные теоретические [53-58] и экспериментальные [59] исследования, проведенные для неаннелированных циклов типа II, содержащих двухвалентный атом E, продемонстрировали делокализацию 6 π-электронов. Этот эффект играет важную, но не решающую роль в стабилизации этих гетероциклов, что подтверждается выделением насыщенных имидазолидин-

2-илиденов [60]. Замена ненасыщенного фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ в II на группу $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ приводит к дестабилизации гетероцикла на 27.4 ккал/моль для $E = \text{Si}$ и на 32.1 ккал/моль для $E = \text{Ge}$ [61].

Влияние бензо-, нафто- и пиридоаннелирования на стабильность и свойства карбенов и их более тяжелых аналогов обсуждалось авторами [45, 62]. Был сделан вывод, что бензо- и нафтоаннелирование имеют стабилизирующий эффект. Это контрастирует с ситуацией, обнаруженной для пиридоаннелированных карбенов и их более тяжелых аналогов, где несимметричная 10 π -электронная система приводит к понижению кинетической стабильности, тогда как термодинамическая стабильность остается сравнимой с таковой у бензаннелированных соединений типа III [63]. Пиридо [b] -аннелированные аналоги карбенов с узловой плоскостью проходящей через атом азота пиридина и симметричной плотностью π -заряда в ВЗМО менее дестабилизированы. На сегодняшний день не было выделено ни одного примера аналогов карбена с пиридо[c]-аннелированием из-за их кинетической нестабильности. Орбитальные корреляции, основанные на спектроскопических данных, показывают обратный порядок n - и π -орбиталей для ННС-карбенов по сравнению с их более тяжелыми аналогами. Этим объясняются различия в активности, наблюдаемой в реакциях, контролируемых орбиталью пиридоаннелированного N-гетероциклического соединения, содержащего двухвалентный атом 14-ой группы [64].

Эффекты димеризации. Как отмечалось выше, на поведение тетриленов оказывает влияние эффект димеризации. В зависимости от различных заместителей или атомов тетриленов металлены в твердом состоянии часто являются димерными (Схемы 1.5, 1.6). Формирование димеров может происходить по нескольким механизмам: формирование двойной связи $E=E$ или формирование донорно-акцепторных взаимодействий E -гетероатом соседней молекулы.

Реакция димеризации является типичной для диалкилкарбенов, при этом формируется классическая двойная связь $\text{C}=\text{C}$. Первые диалкилсилилен, и силилен, представляющие интерес с точки зрения димеризации, обнаружены авторами [65]. Особого внимания заслуживает циклический силилен **C10** [66]. В растворе мономер и димер находятся в равновесии друг с другом. При этом как мономер, так и димер этого силилена удалось выделить в качестве сокриталлизата и исследовать методом рентгеноструктурного анализа. Примечательной структурной характеристикой димерного дисилилена является большое межатомное расстояние $\text{Si}=\text{Si}$ (2.252(3) Å) с углом закручивания 22.6°. Данная длина связи попадает в интервал зарегистрированных расстояний $\text{Si}=\text{Si}$ (2.13217–2.28917 Å), но оно значительно короче чем у структурно подобного трициклического тетраалкилдисилена (2,2687(7) Å) [67]. Длины связей $\text{Si}-\text{C}$ в дисилилене значительно удлинены по сравнению с таковыми в мономерном производном.

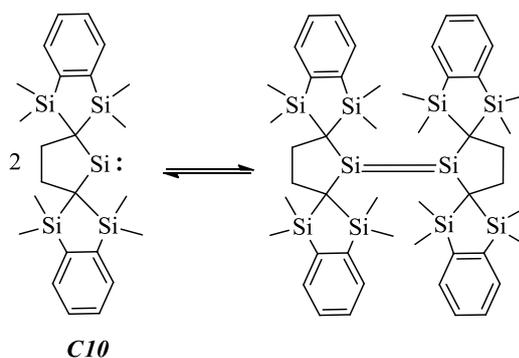


Схема 1.5. Циклический диалкилсилилен **C10**, находящийся в растворе в равновесии с соответствующим дисиленом [66].

Металлены $[(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}]_2\text{Ge}$ **C11** и $[(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ **C12** (Схема 1.6.) даже с объемными заместителями в кристаллическом состоянии находятся в димерной форме. При этом формируется связь, которую можно описать как двойная $\text{E}=\text{E}$. При растворении данных соединений в циклогексане или бензоле наблюдается диссоциация данной связи и в растворе надежно идентифицировано присутствие мономерной формы данных соединений. При этом азотсодержащие аналоги **C14-C16** [68-70] этих металленов димеров в кристалле не образуют. Это очевидно связано с дополнительной стабилизацией, вызванной сопряжением неподеленных пар электронов атомов азота и вакантной р-орбитали элемента 14-ой группы.

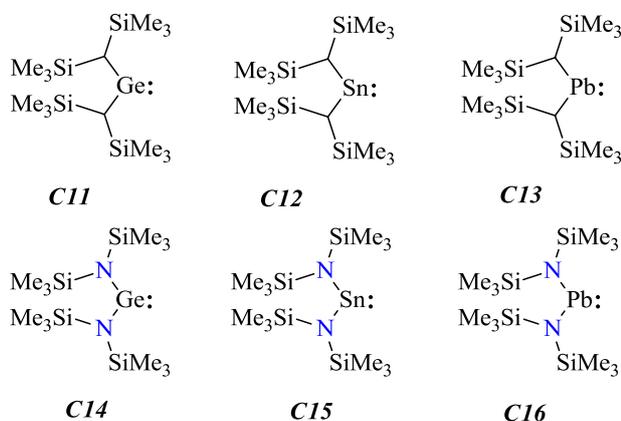


Схема 1.6. Ациклические тетриланы с заместителями (т.н. тетриланы Лапперта), $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ или $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ [68-70].

В отличие от продукта димеризации (R_2CCR_2) двух триплетных карбенов (R_2C) [71] имеющего плоское строение (Рис 1.4. слева) [72], продукт димеризации его тяжелых аналогов - **C11-C13** имеет не плоское строение. Связи $\text{E}=\text{E}$ существенно отличаются от связи $\text{C}=\text{C}$, и могут быть разрушены в полярных растворителях. В данных димерах атомы заместителей при тетриленах наклонены в противоположных направлениях относительно двойной связи.

Образование двойной связи осуществляется путем симметричного взаимодействия между неподеленной электронной парой одного тетрилена и вакантной р-орбиталью другого атома тетрилена (схематически на рис. 1.4, справа)

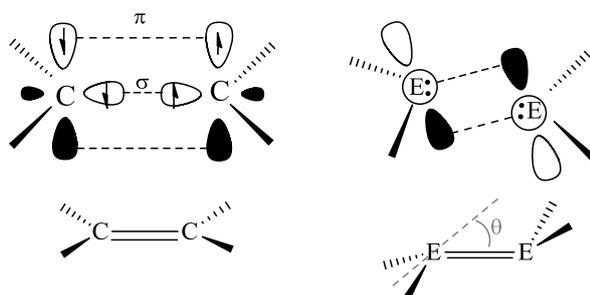


Рисунок 1.4. Схематическое изображение формирования двойной связи при димеризации карбенов и их тяжелых аналогов [23, 73].

Экспериментальные данные о кристаллическом строении силилена, аналогичного серии *C11-C13* отсутствуют, а аналогичное производное свинца *C13* демонстрирует только слабый контакт $Pb \cdots Pb$ (Данные плюмбилена не хранятся в базе данных CCDC, однако эта связь кратко обсуждается в [74]). Для простых молекул, таких как $H_2E=EH_2$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) выполнены подробные квантово-химические расчеты для димерных молекул [23, 75]. Совокупность полученных данных позволяет выделить общую тенденцию. Угол изгиба θ увеличивается с ростом атомного номера.

В настоящем обзоре мы в меньшей степени будем рассматривать такое обширное направление как, тяжелые аналоги карбенов на основе кремния, которые подробно обсуждаются в целом ряде обзоров, посвященных $NHSi$ [76-81], моноанионным негетероциклическим металленам [82-88], и расчетным работам [21, 89-91].

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ

Существует несколько подходов к синтезу низковалентных производных элементов 14-ой группы. Классический и наиболее распространенный путь получения гетероциклических металленов включает в себя литирование подходящего лиганда, в роли которого могут выступать диамины, диимины, хиноны, аминифенолы, и др. с последующей реакцией литийорганического соединения с ECl_2 (Схема 1.7). Альтернативным методом синтеза двухвалентных производных 14-ой группы является реакция трансаминирования между диамином или аминифенолом и силилаамидом $E[N(SiMe_3)_2]_2$. Менее популярным считается восстановительное дегалогенирование соединений $E(IV)$ [92].

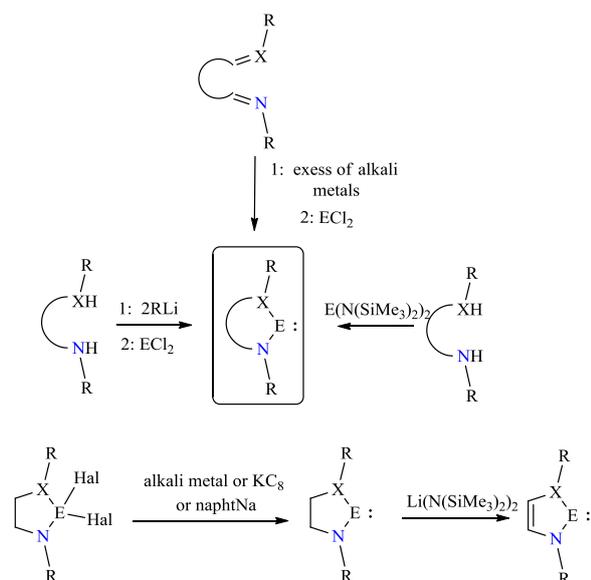


Схема 1.7. Методы получения тяжелых аналогов карбенов

На данный момент известно большое количество работ, посвященных изучению устойчивых комплексов низковалентных металлов 14-ой группы как с бидентатными, так и с полидентатными лигандами (Рис 1.5). Они являются одними из наиболее популярных классов низковалентных соединений, которые обладают перспективой применения в качестве катализаторов органических процессов, а также в качестве вспомогательного лиганда для переходных металлов и более тяжелых элементов главных групп.

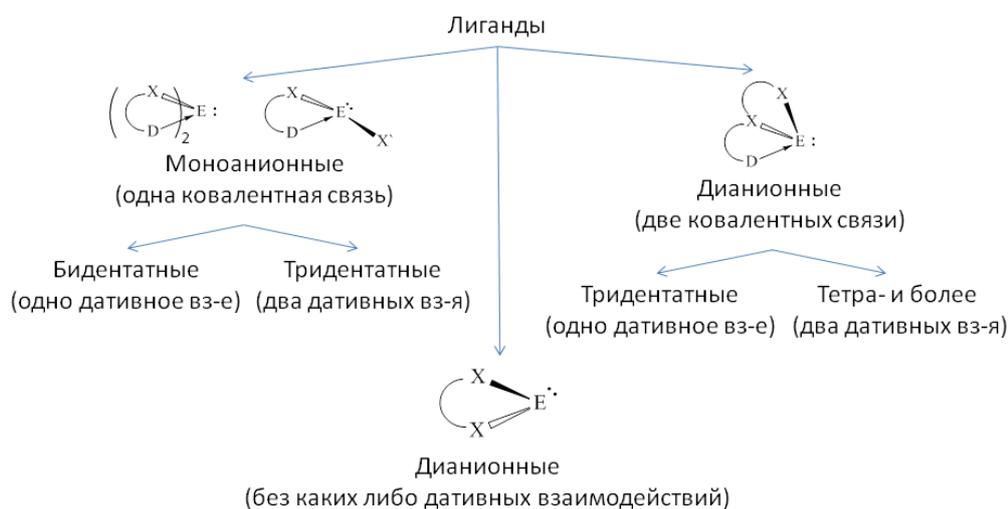
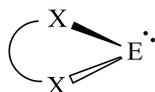


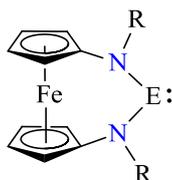
Рисунок 1.5.

Многие из представителей тяжелых аналогов карбенов - координационно ненасыщенные соединения, обладающие схожими кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, общая реакционная способность которых сильно зависит от комбинации электронных и стерических факторов.

1.2. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЕНЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ



В продолжение работ [93-96] в области изучения металлени с объемными ферроценильными лигандами авторами были представлены первые примеры редокс-активных мономерных тяжелых аналогов карбенов *C17-C18* на основе ферроцена [97].



E: Ge *C17^R* (R: Np, TMS, Mes)

E: Sn *C18^R* (R: TMS, Mes)

Схема 1.8.

Интересными представляются некоторые различия в поведении гермилена *C17^{Np}* и станнилена *C18^{Np}* на основе ферроцена с неопентильными заместителями при атомах азота. Ни переаминирование, ни метатезис солей не привели к выделению мономерного станнилена. Во всех случаях из реакционных смесей был выделен аналог тетраамида олова (IV). Авторы предполагают неустойчивость *C18^{Np}* и его склонность к разложению путем β -элиминирования атома водорода. В случае гермилена *C17^{Np}* проблем со стабильностью не возникает.

Одноэлектронное окисление тяжелых аналогов карбена *C17-C18* дает соответствующие катионы феррициния. И напротив, соответствующие окисленные NHC являются делокализованными катионами, со спиновой плотностью, поровну распределенной между атомами железа и углерода карбена. При переходе от электронно-богатых диаминоферроценов типа RH_2 к RSn , RGe и RC плотность заряда неподеленной электронной пары на атоме азота отводится от ферроценильного фрагмента двухвалентным атомом тетрилена через π -сопряжение. Электрохимические данные подтверждают, что этот электронный эффект наименее выражен в этой серии для RSn из-за несоответствия энергетических уровней орбиталей между элементами пятого (олово) и второго (азот) периодов.

Группа ученых [98] продемонстрировала, что *C17^{Mes}* (Схема 1.9) может быть использован в качестве редокс-управляемого лиганда для комплексов d-металлов. Строение гетерометаллических комплексов родия и иридия в растворе подтверждено спектроскопическими методами, комплексы молибдена и вольфрама стабильны и охарактеризованы структурно.

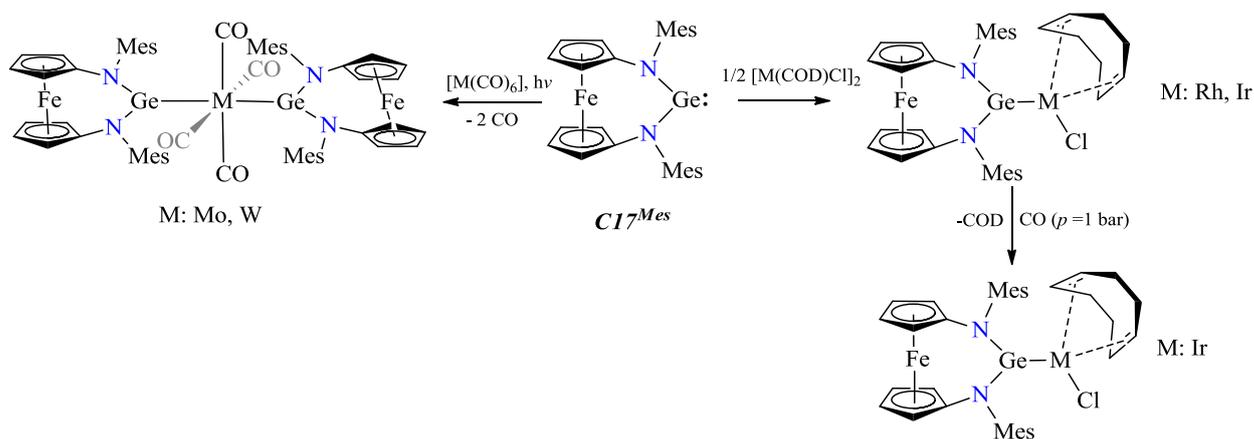


Схема 1.9.

Предполагается, что соединения данного типа будут обладать богатыми возможностями в координационной химии и перспективой использования тетриленов на ферроценильных лигандах в окислительно-восстановительном катализе.

О более детальном изучении химического поведения металлеленов *C17-C18* было сообщено в [99]. Показано, что вторым реакционным центром в соединениях данного типа является низковалентный атом металла, способный к участию в реакциях окислительного присоединения с элементарной серой, селеном, а также с PhSeSePh (Схема 1.10).

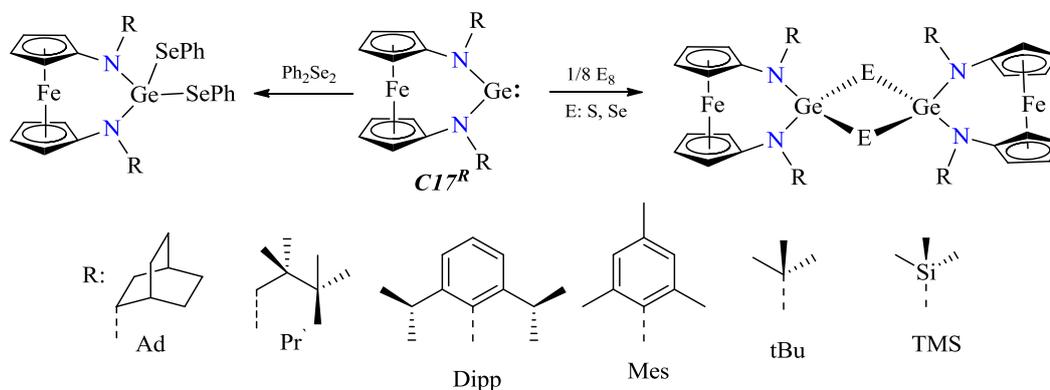


Схема 1.10.

Реакции с дифенилдиселенидом давали продукты присоединения типа $C17^R(SePh)_2$ с высокими выходами, несмотря на значимые стерические ограничения, обусловленные объемными заместителями у атома азота. Реакции с серым селеном, не протекают, что авторы связывают это с его низкой растворимостью. Взаимодействие же с красным селеном Se_8 и с Se_8 давали продукты типа $[C17^R(\mu-E)]_2$, очистка и спектроскопическая характеристика которых были серьезно затруднены из-за их низкой растворимости. Однако разветвленный N-1,1,2,2-тетраметилпропильный заместитель оказывает для димерных халькогенидов выраженный сольбилизирующий эффект. Согласно PCA в структурах алкилзамещенных соединений

$C17^R(SePh)_2$ и $[C17^R(\mu-E)]_2$ (R: Ad, Pr, tBu) наблюдаются внутримолекулярные контакты $CH \cdots Se$, схожие по природе с водородными связями.

Авторам [100] удалось синтезировать схожий N-гетероциклический плюмбилен **C19** (Схема 1.11), который в растворе он находится в равновесии с димерной формой.

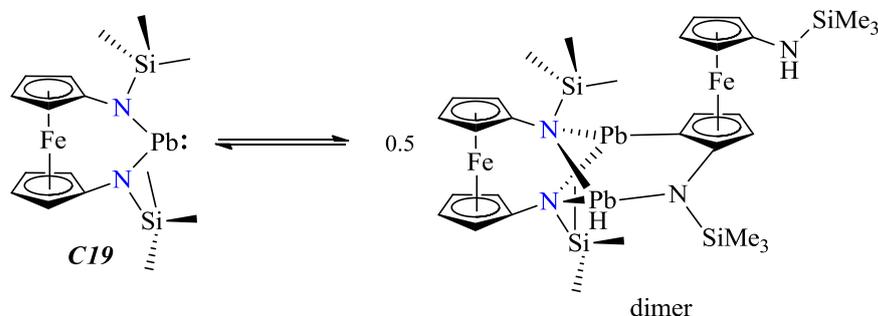


Схема 1.11.

Формирование димера сопровождается расщеплением сильной связи C-H, и образованием связей Pb-C и N-H по пути электрофильного ароматического замещения. Это сильно отличается от координационной агрегации, наблюдаемой для диаминоплюмбиленов и их более легких родственных соединений. Такие соединения могут использоваться для синтеза планарно-хиральных производных диаминоферроцена, которые на сегодняшний день недоступны обычными способами синтеза. Плюмбилен с более объемными силилаמידными заместителями $C19^{Si(tBu)Me}_2$, в свою очередь, не проявляет эффект димеризации, но компенсирует свою электрофильность за счет образования внутримолекулярной связи Fe-Pb. Это подтверждается не только данными РСА, но и значительным сдвигом в область сильного поля сигнала ^{207}Pb в ЯМР спектре.

Координация оснований Льюиса сопровождается выраженным удлинением интерметаллического расстояния с 3.27 Å до приблизительно 4,0 Å (Схема 1.12).

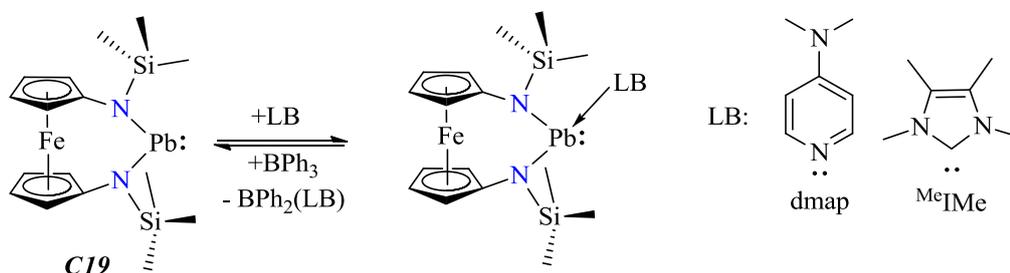


Схема 1.12.

Недавно был получен гермилен **C20** (Схема 1.13) на основе борагуанидинатного лиганда, который проявляет типичную реакционную способность по отношению к различным субстратам, таким как диены, галогены или дифенилдиалькогениды [101], а также способен

присоединяться к связи P–Cl [102]. Наиболее интересным представляется его взаимодействие с органическими азидами, изотиоцианатами и изоцианатами [103].

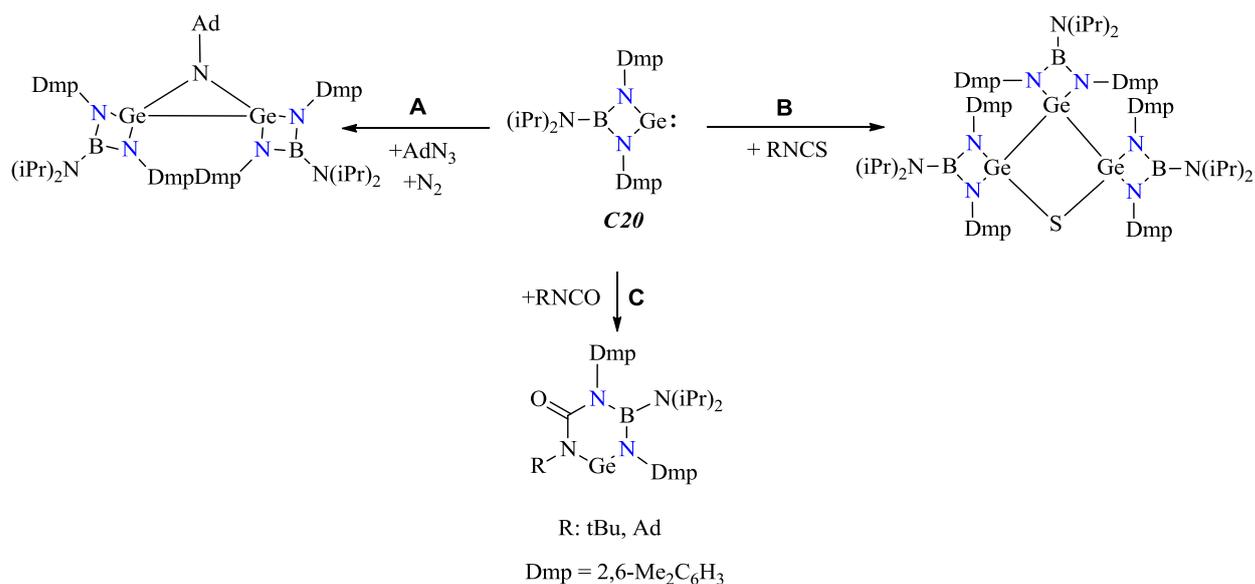


Схема 1.13.

В реакциях с органическими азидами и изотиоцианатами (Схема 1.13) происходит формирование азадигермилидена с трициклом Ge₂N (A) и моносulfида с циклом Ge₃S (B). Причем строение продуктов реакции не зависит от стехиометрии исходных компонентов и заместителя у атома азота в изотиоцианате. В случае реакции с изоцианатом (C) гермилена ведет себя совершенно иначе – реакция протекает с сохранением степени окисления металлоцентра. Изоцианаты присоединяются по одной из связей Ge–N, расширяя, таким образом, исходное четырехчленное кольцо (GeNBN) до шестичленного (GeNBNCN). В шестичленном кольце взаимодействие Ge–N более эффективно из-за увеличения угла NGeN. Соответственно, полная энергия донорно-акцепторных взаимодействий N–Ge, рассчитанная с помощью подхода NBO, изменяется, соответственно, от 378,2 до 416,5 ккал/моль. Таким образом, согласно расчетам, наблюдается дополнительная стабилизация гермиленового центра в шестичленном кольце.

Одним из интересных представителей семейства металленов является амино(фосфанилиден-σ⁴-фосфоран)гермилена **C21**, где металлоцентр включен в шестичленное гетероциклическое кольцо, содержащее два атома фосфора. Так называемый N,P-гетероциклический гермилена (Схема 1.14) обладает слабой π-связью Ge=P и высокой π-донорной способностью, это объясняет особенные свойства по сравнению с классическими NHGe [104].

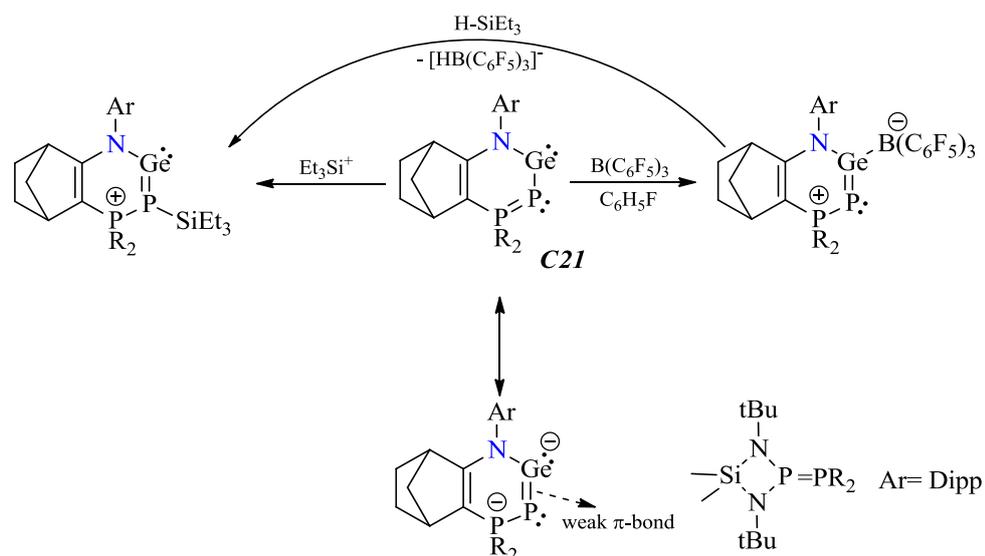


Схема 1.14.

Еще одной особенностью гермилена **C21** является наличие, так называемых, «frustrated lewis pairs», т.е. групп донора и акцептора одновременно. Это позволяет одновременно активировать несколько молекул, что делает их хорошими кандидатами для осуществления сложных каталитических процессов. Таким образом, помимо низковалентного атома германия он имеет два реакционных центра: слабую Ge=P π -связь и нуклеофильный атом фосфора (Схема 1.14). Из комплекса **C21** с легкостью можно получить его донорно-акцепторный аддукт с $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$, где неподеленная электронная пара атома германия координирована на атом бора. Согласно расчетам формирование комплекса с контактом Ge-B энергетически более выгодно, чем образование соединения со связью P-B. Однако в реакции с силанами реализуется обратная ситуация – превалирует реакция по фосфорному центру, не смотря на то, что между Ge-замещенным и P-замещенным аддуктами нет существенной разницы в энергиях. Примечательно, что комплексы **C21**- $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ и **C21**- SiEt_3 проявляют себя как катализаторы гидросилилирования CO_2 в присутствии триэтилсилана с выходами до 82% [105].

Реакционным центром тяжелого аналога карбена так же может являться редокс-активный лиганд в его скелете. Окислителями в реакциях одноэлектронного окисления могут выступать различные субстраты: соли ртути HgHal_2 (где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), AgOTf , стабильные радикалы. Станнилен **C22** вступает в реакцию с нитроксильным радикалом TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) [106] (Схема 1.15).

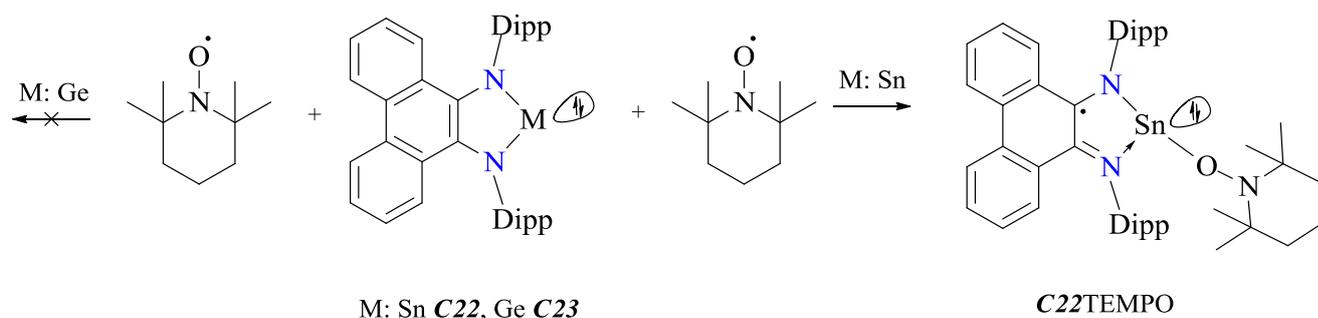


Схема 1.15.

Парамагнитный комплекс двухвалентного олова *C22*TEMPO был однозначно идентифицирован при помощи ЭПР спектроскопии. Сигнал от парамагнитной частицы можно наблюдать только в узком температурном диапазоне около 230К, а при повышении температуры до 250К сигнал исчезает. Стоит отметить, что при окислении аналогичного гермилена *C23* парамагнитных продуктов обнаружить не удалось. При этом в случае окисления *C22* и *C23* феноксильным радикалом парамагнитные частицы удастся обнаружить как для олова(II), так и для германия(II).

Парамагнитные тяжелые аналоги карбенов доступны не только при окислении редокс-активного лиганда, но и при восстановлении гермиленхлоридов нафтаденидами щелочных металлов [107] (Схема 1.16).

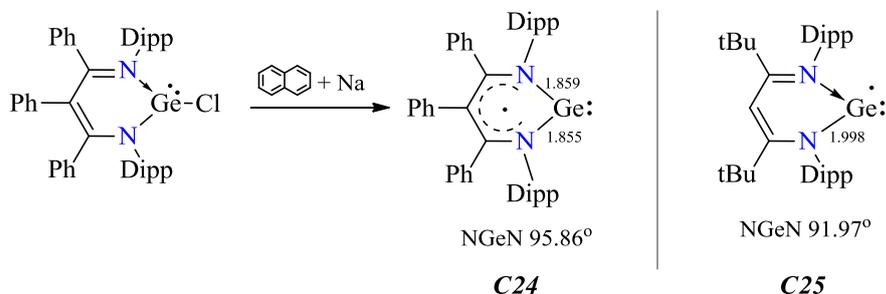


Схема 1.16.

Исходя из результатов PCA, ЭПР, а также расчетов DFT следует вывод о том что, радикальный β-дикетиминатогермилен *C24* имеет существенные отличия по сравнению с радикалом *C25* (Схема 20). Индуктивный эффект трех фенильных групп приводит к тому, что основа лиганда становится более электронодефицитной, и поэтому однократно занятая молекулярная орбиталь (SOMO) радикала в *C24* расположена в основном на делокализованной в гетероцикле π-антисвязывающей орбитали. Это приводит к тому, что связи N-Ge короче примерно на 0.14 Å, а связи C-N длиннее примерно на 0.1 Å по сравнению с теми, которые наблюдаются в родственном *C25*. Таким образом, радикальный β-дикетиминатогермилен

представляет собой двухкоординированный гермилен, стабилизированный N-гетероциклическим радикальным лигандом.

Стабилизировать радикальную форму станнилена удалось при использовании конформационно-жесткого BIAN-лиганда [108] в ходе его реакции с пятикратным избытком SnCl_2 и K_2S_8 . По результатам исследований методом РСА атом галогена в парамагнитном станнилене **C26** расположен ортогонально к плоскости анион-радикального дииминового лиганда, как предполагалось в более ранних работах на основании данных спектроскопии ЭПР [109, 110].

Сочетание стерически объемного, сложного тетраизопропил *o*-фенилендиамидо лиганда и иона олова(II) позволило образовать редокс-активный комплекс **C27**, который активен в отношении химического окисления нозилазидами [111]. Исходный редокс-активный комплекс олова(II) активен также в отношении химического окисления органическими азидами [112]. Реакция **C27** с серией нозилазидов (NsN_3) при низкой температуре позволила осуществить одноэлектронный перенос с фенилендиамидной единицы на органический азид с образованием реакционно-способных радикальных комплексов олово(II)-нитрен путем элиминирования азота (Схема 1.17). Комплексы превращают ксантен и 9,10-дигидроантрацен до амина и антрацена, соответственно. Трисилазид (TrsN_3) при этом был преобразован в сульфам в присутствии полностью восстановленного комплекса **C27**.

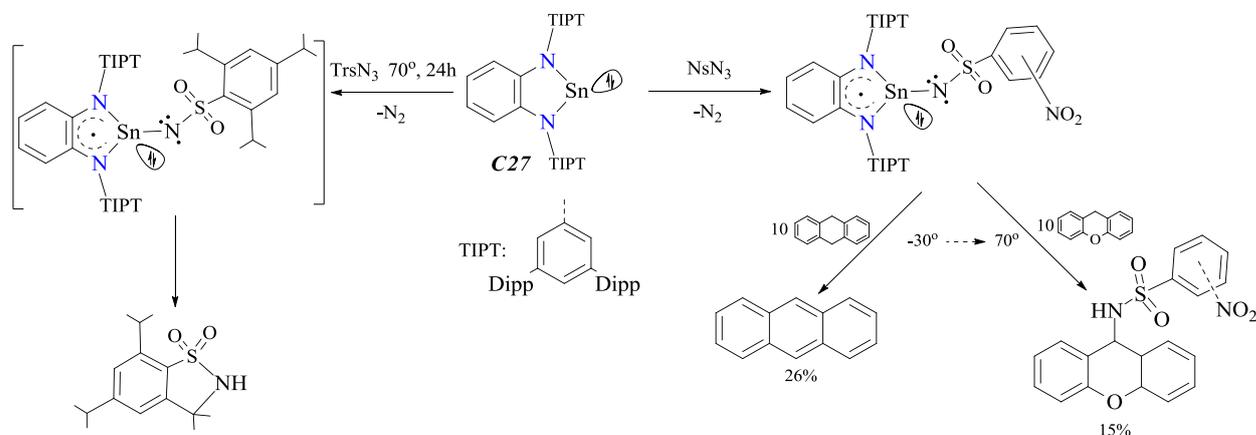


Схема 1.17.

С целью создания электроно- и стерически насыщенных металлоцентров подробно рассматриваются лиганды с диаборольными группами $[(\text{HC}^{\text{Dipp}}\text{N})_2\text{B}]$ ($\text{Dipp} = 2,2\text{-iPr}_2\text{CH}_3$) в качестве заместителей в ациклических лигандных системах [113-117]. Подобные борильные группы можно использовать в качестве N-связанного заместителя в насыщенных N-гетероциклических металленах **C28-C29**. Гермилены и станнилены на лигандах подобного рода были получены группой авторов [118] (Схема 1.18).

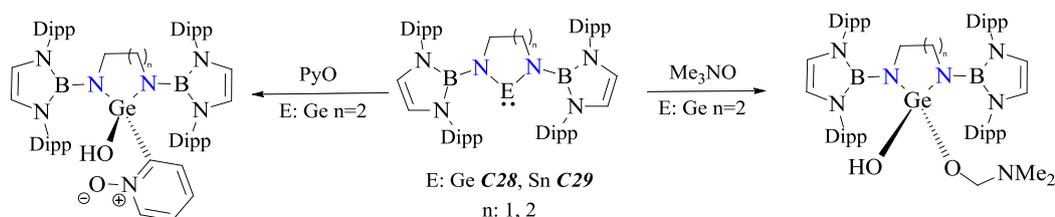


Схема 1.18.

Металлены **C28-C29** проявляют реакционную способность по отношению к переносчикам кислорода, таким как Me_3NO и пиридин оксид. Реакция протекает в соотношении 2:1. При этом на первой стадии происходит образование германона, который затем посредством активации СН связей взаимодействует со второй молекулой субстрата.

Существует несколько примеров металленов ионного строения, металлоцентр которых обладает слабым взаимодействием с положительно или отрицательно заряженным противоионом и проявляющих интересную химическую активность [119, 120]. В N-гетероциклическом гермилене [120] на основе N-метизил замещенного оксаламидинового каркаса, π -сопряжение в мостиковом оксаламидиновом фрагменте увеличивается, а π связь $n(\text{N})-p(\text{Ge})$ ослабевает при координации родия ко второй паре атомов азота (Схема 1.19). Дальнейшее ослабление связи Ge-N происходит при координации трифлата к низковалентному атому. При этом гермилен **C30** ведет себя как двухэлектронный донорный лиганд и в реакции с $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ формирует гетеробиметаллический комплекс.

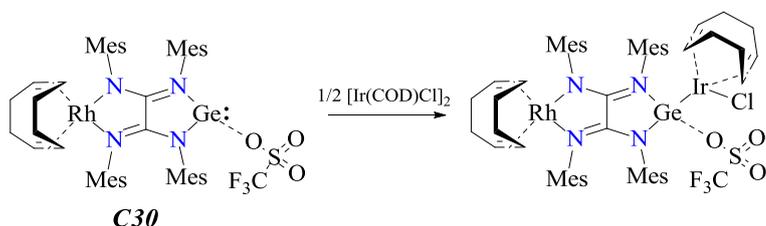


Схема 1.19.

Ионные комплексы, содержащие атом олова или германия в низкой степени окисления можно получать также по пути восстановления NH группы щелочным металлом в аминометалленах **C31-C32** [119]. Однако в случае оловянного производного **C31** реакция восстановления протекает не по аминогруппе, а по низковалентному центру с последующим осаждением свободного металла. Иную картину можно наблюдать в случае использования наиболее электронодефицитного лиганда на основе дибромфенилендиамина в комплексе **C33**. В этом случае реакционный центр переходит с атома Sn на лиганд и удается получить 5,6-дибромбензимидазолин-2-Sn.

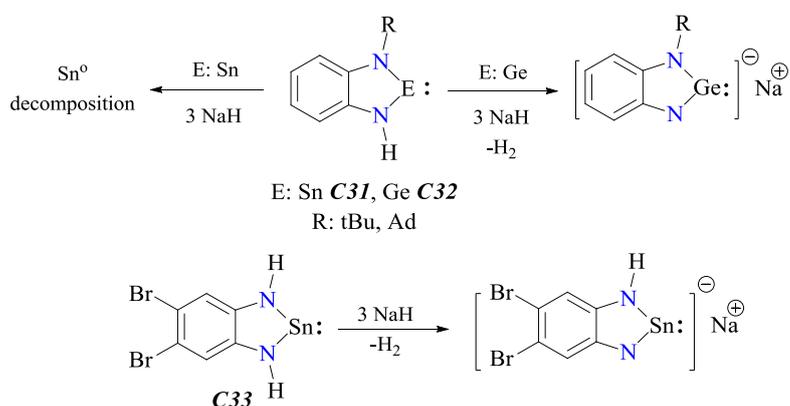


Схема 1.20.

Серия низкокоординированных комплексов стабилизированных бисимидодисилаксановыми NONR-лигандами (R=tBu, Ph, Dmp, Dipp) *C34-C35* [121] показывают структурные особенности схожие с O,N-гетероциклическими производными олова [122]. Комплексы германия *C34^{Ph}*, *C34^{Dmp}* и *C34^{Dipp}* являются мономерными. Комплексы *C35^{Ph}*, *C35^{Dmp}* и *C35^{tBu}* являются димерными в твердом состоянии, причем *C35^{Ph}* образует связь через мостиковые N-атомы, *C35^{Dmp}* связан через Sn...Ag контакты, а *C35^{tBu}* образует первый дистаннен (со связью Sn-Sn), несущий два амидо лиганда. И напротив, *C35^{Dipp}* в твердом состоянии является мономерным. Комплексы свинца *C36^{Ph}* и *C36^{Dmp}* изоструктурны с аналогичными комплексами олова, а *C36^{tBu}* мономерен в твердом состоянии. Данные спектроскопии ЯМР свидетельствуют о том, что все соединения *C34-C35* являются мономерными в растворе.

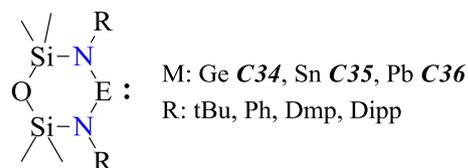


Схема 1.21.

При использовании более объемных азотных заместителей лиганды достаточно экранируют металл, что позволяет выделять мономерные гетероциклические гермилены, станнилены и плюмбилены.

Льюисова основность неподеленной электронной пары у атома тетрилена в комплексах с бидентатными лигандами зачастую оказывается достаточно низкая, что влияет на их реакционную способность и не позволяет получить широкий спектр координационных соединений. Дополнительно повысить нуклеофильность низковалентного центра можно путем создания дополнительных внутри- или межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий.

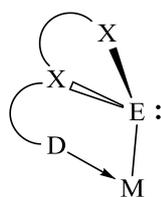


Схема 1.22.

Первые примеры таких работ были опубликованы в [123]. Был синтезирован гермилен на основе диаминового лиганда **C37** с двумя фосфановыми $PL=CH_2P^{tBu}$ хелатирующими группами. При этом в кристаллическом состоянии было обнаружено лишь слабое дальнее взаимодействие между атомами P и Ge. Атом низковалентного металла склонен к участию в реакциях внедрения по связи переходный металл-галоген, а не замещения группы COD. При этом формируются гетерометаллические комплексы в которых хелатные фосфиновые группы дополнительно координируются на переходный металл (Схема 1.23). Авторам удалось добиться координации обоих фосфиновых фрагментов на атом Rh, путем замещения COD на CO. В реакции с карбонилем кобальта также протекает окислительное присоединение с замещением карбонильных групп у атома переходного металла.

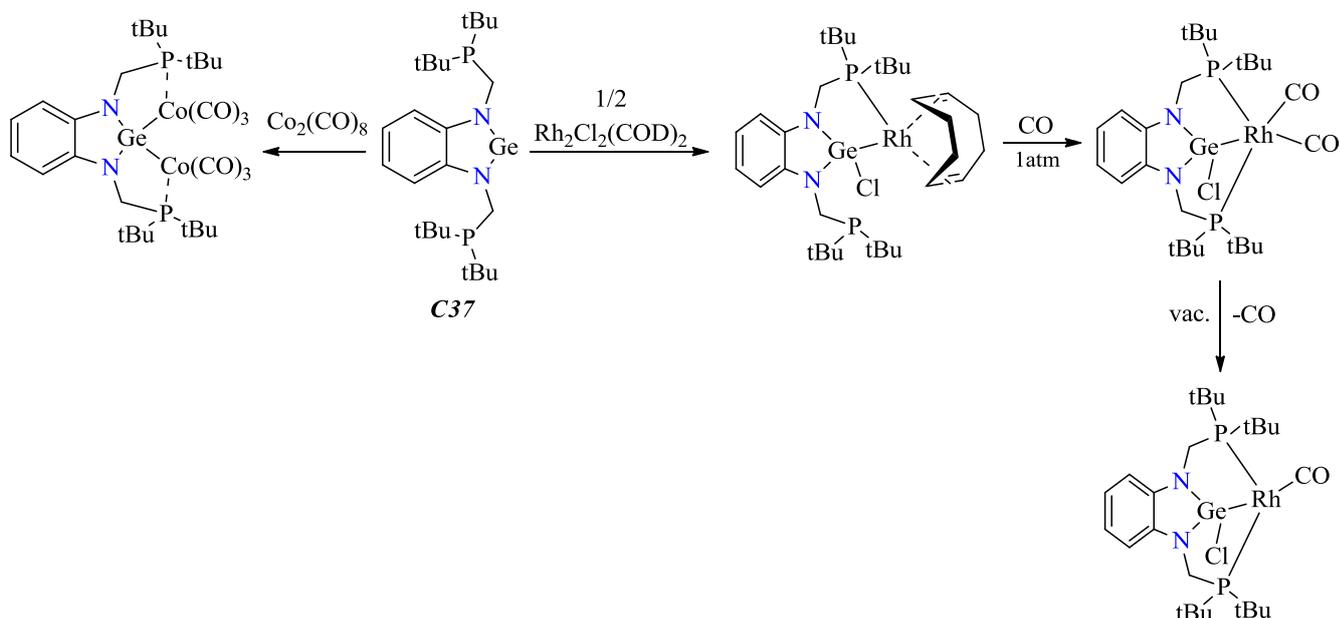


Схема 1.23.

В реакции **C37** с серией дихлоридов переходных металлов одновременно происходит внедрение Ge по связи M-Cl, и вытеснение координирующего растворителя фосфиновыми группами (Схема 1.24).

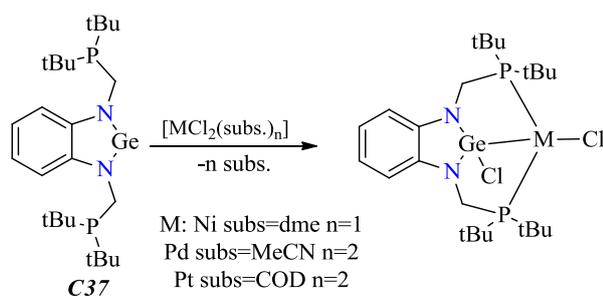


Схема 1.24.

Производные платины и палладия были выделены в индивидуальном состоянии и структурно охарактеризованы, однако комплекс никеля оказался гиперчувствительным к следовым количествам воды. Структурно охарактеризовать удалось лишь продукт его гидролиза.

Известно, что тетрилены с ненасыщенным гетероциклом термически нестабильны [124, 125], по сравнению с их насыщенными аналогами [126]. Последние способны демонстрировать интересные координационные взаимодействия, включая более высокую склонность к формированию мостиковых фрагментов [127]. В 2020 году был продемонстрирован пример стабилизации NN-гетероциклического станнилена **C38** за счет η^2 координации пятичленного кольца (Схема 1.25) [128]. Комплекс **C38** представляет собой классическое соединение низковалентного олова на основе лиганда с двумя достаточно объемными заместителями (диизопропилфенил и 3-пропил-1H-инденом), который в кристаллическом состоянии представляем собой димер образованный двумя донорно-акцепторными взаимодействиями Sn-N. При последовательном добавлении силиламида лития и краунэфира происходит разрушение димерной структуры и депротонирование инденидного мотива, который связывается с низковалентным атомом олова через диметиленовый линкер.

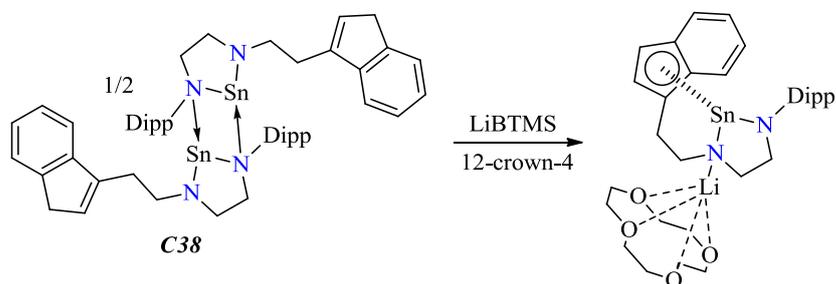


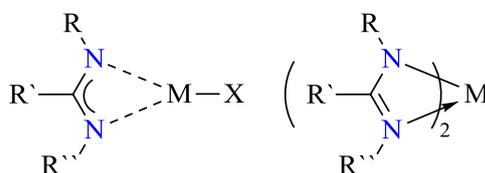
Схема 1.25.

1.3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЕНА СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЛИГАНДАМИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Принципиально новым направлением становится получение тяжёлых аналогов карбенов, молекулярное строение которых формируется с пинцерными, би- и полидентатными хелатирующими лигандными системами за счёт введения дополнительных функциональных группировок в боковые цепи их органических фрагментов. Это позволяет дополнительно повысить нуклеофильность тетриленового центра и соответственно модифицировать реакционную способность, а также, увеличить стабильность тяжёлых аналогов карбенов. Как было показано выше, широкую выборку лигандных систем обладающих акцессорными донорными центрами, можно классифицировать (рис. 1.5) по количеству формируемых ковалентных и дативных взаимодействий на несколько групп. Рассмотрим отдельно семейства гетероциклических тетриленов с каждым типом хелатирующих систем.

1.3.1. Металлены с моноанионными, бидентатными лигандами.

Одними из ярких представителей этой группы являются комплексы низковалентных элементов 14-ой группы с амидинатными, гуанидинатными и аминопиридинатными лигандами. Атом металла может быть связан с алкильным или амидным заместителем (X) и хелатирован одним лигандом, либо хелатирован сразу двумя лигандами.



Амидинатный силилен **C39** в реакциях с $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ и $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ при комнатной температуре претерпевает активацию С-Н связи мезитилметильной группы [129] (Сх.1.26 А).

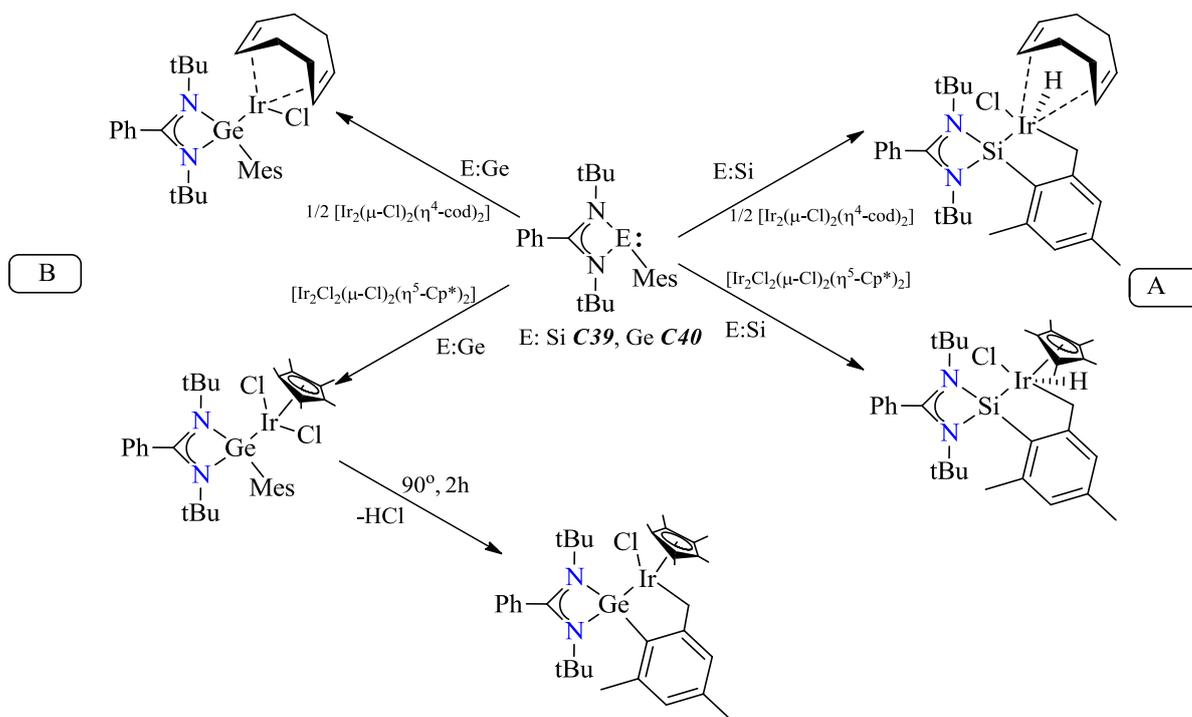


Схема 1.26.

Аналогичная реакция с участием идентичного гермилена **C40** приводит к нециклометаллированным комплексам [130] (Схема 1.26 В). Только термолиз **C40**-Ir(η^5 -Cp)Cl₂ при 90 °С позволил выделить продукт активации СН-связи, в мезитиленовом заместителе. По всей видимости, это связано с более сильной электронодонорной способностью силилена по сравнению с аналогичным гермиленом. При замене алкильного заместителя на амидный, гермилена **C41** и силилена **C42** в реакциях с галогенидами индия (Схема 1.27) демонстрируют идентичные свойства, выступая в роли оснований Льюиса [131].

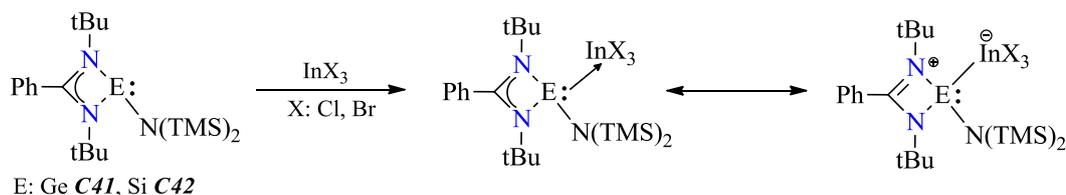


Схема 1.27.

Связь Si-In или Ge-In может быть интерпретирована либо как классическая донорно-акцепторная связь между In(III) и силиленом или гермиленом, либо как ионная пара, состоящая из катиона силила или гермила с одинарной связью Si-In или Ge-In.

Низковалентный тетриленовый центр может быть стабилизирован двумя моноанионными бидентатными лигандами, что придает иную геометрию металлоцентру и позволяет расширить спектр возможных доступных превращений [132]. Различия в реакционной способности

исходного бисамидината олова(II) **C43** с серией различных 1,2-дионов (1,2-бисиминов) и 1,3-дионов показывают важность взаимного расположения групп CO и наличия легко удаляемого атома водорода (Схема 1.28).

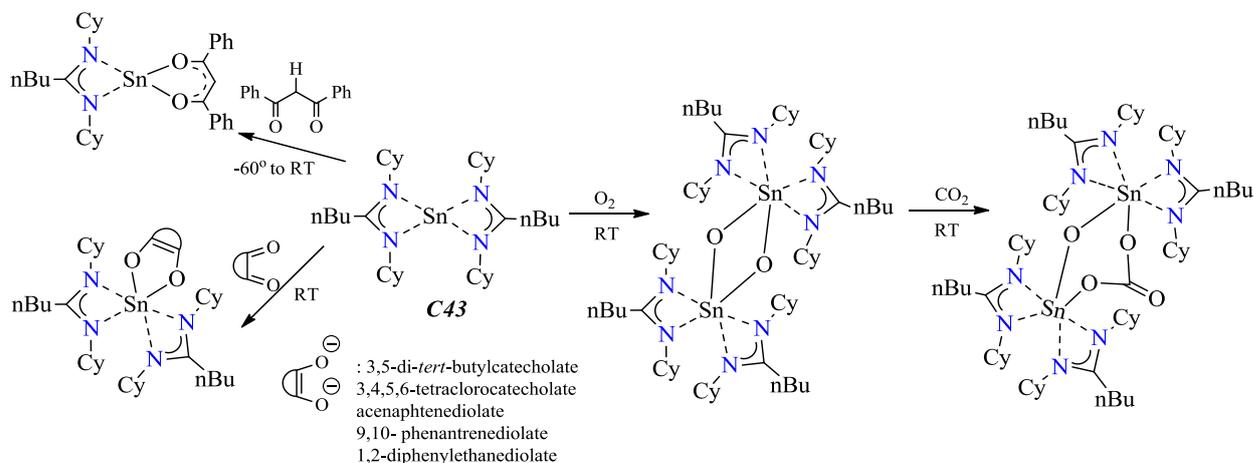


Схема 1.28.

Формально 1,2-дионы подвержены реакции (4 + 1) окислительного циклоприсоединения (типа Дильса-Альдера), где **C43** играет роль диенофила. Наличие "более бедного электронами" амидинатного лиганда, по сравнению с гуанидинатом [133] (заряд NBO на атоме Sn меньше для амидината), обеспечивает способность успешно реагировать с аценафтенхиноном, чего не наблюдается в случае бисгуанидината олова(II). Реакции с молекулой кислорода приводит к биядерному станноксану олова(IV), который впоследствии подвергся межмолекулярному присоединению молекулы газообразного диоксида углерода по одинарной связи Sn-O (активация CO₂) в мягких условиях.

Наблюдаются существенные различия между станниленами, обусловленные присутствием различных лигандов - гуанидинатных против амидинатных, а также алифатических заместителей против ароматических. В то время как НОМО орбиталь в гуанидинатных производных соответствует π-орбитали, расположенной на заместителях rTo1, высшая занятая орбиталь в амидинатных комплексах отвечает s-орбитали на Sn(II). При взаимодействии бисамидинатного станнилена **C43** с серией различных катехолатов и диолатов реализуется процесс окислительного присоединения, и формируются гексакоординированные смешаннолигандные амидинатодиолаты олова(IV) обладающие неупорядоченной псевдооктаэдрической геометрией атома олова. УФ спектры, по сравнению с моделированными результатами TDDFT, амидинатодиолатов олова(IV), а также их кето-функционализированных предшественников подтвердили электронные переходы, отраженные в изменении цвета между исходными компонентами. В случае фенантренидиолатов олова(IV) и дифенилэтандиолатов

олова(IV) полосы поглощения слегка гипохромно сдвинуты, в то время как комплекс с аценафтендиолатом (интенсивно фиолетовый) обнаруживает сильный батохромный сдвиг.

Циклические полихалькогенидные соединения можно получать реакцией окислительного присоединения халькогенов к станниленам **C44** [134]. Реакции Sn(II) с элементарными халькогенами обычно непредсказуемы и могут привести к целому ряду систем, включая комплексы, содержащие мостиковые и терминальные [Ch²⁻] фрагменты, а также [Ch₂²⁻] и [Ch₄²⁻] группы. Так при взаимодействии станнилена **C44**^{Cy} с порошкообразными серой или селеном, атом олова оказывается вовлечен в пятичленный халькогенидный цикл (Схема 1.29).

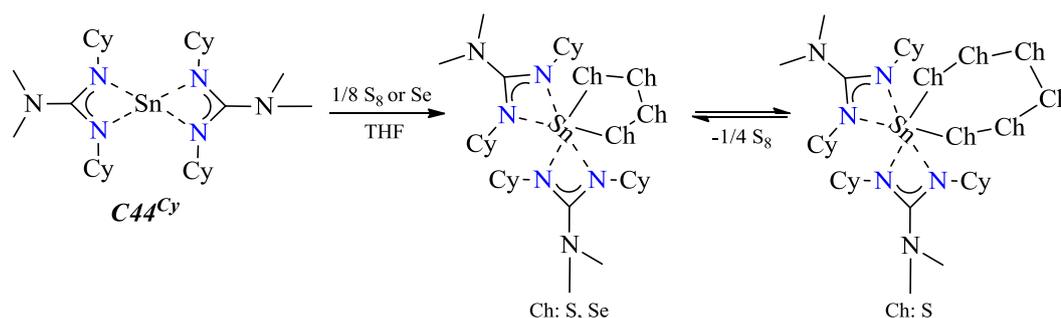


Схема 1.29.

Примечательно, что тиапроизводное **C44**^{Cy}-S₄ является не основным продуктом в этой реакции, в системе существует равновесие между гексатиапроизводным и тетраатиапроизводными олова(IV), причем равновесие смещено в сторону формирования S₆²⁻. Реакция с элементарным теллуром приводит к формированию пятикоординатных монотеллуросоединений со связью Sn=Te. Чтобы получить моно- и селено- системы [Sn=Ch], комплексы (RNC(NMe₂)NR)₂Sn были протестированы в реакциях одноатомного переноса с пропиленсульфидом и триэтилфосфинселенидом соответственно (Схема 1.30).

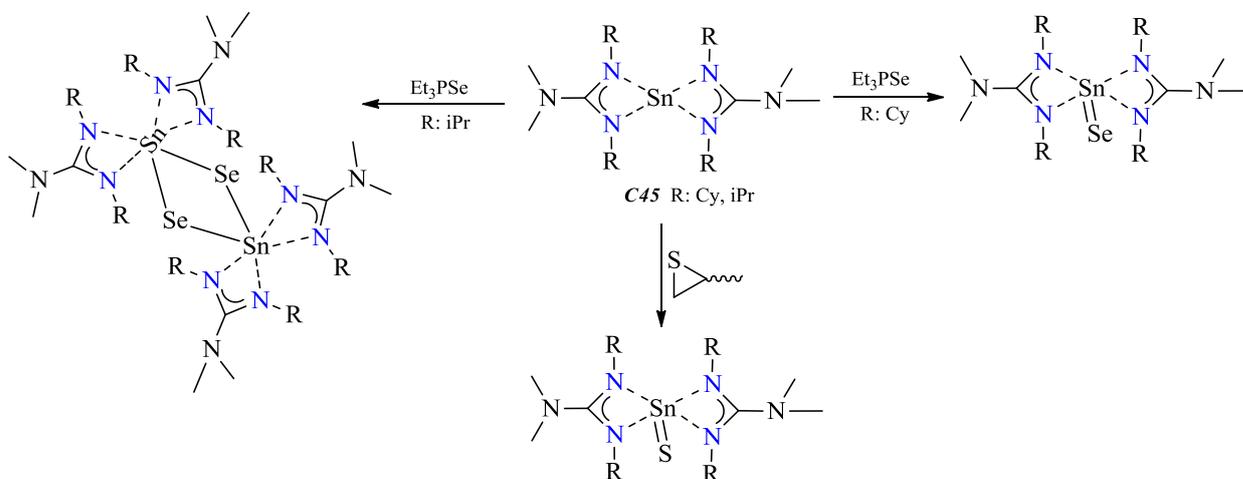


Схема 1.30.

При этом образуются соединения с желаемым соотношением S:Sn, с эмпирической формулой $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{NCy})_2]_2\text{Sn}=\text{S}$. Подобная реакция C45^{iPr} с пропиленсульфидом не приводит к образованию моносульфидного комплекса, вместо этого при повышенных температурах станнилен подвергается разложению.

Прямая реакция гуанидинатного комплекса C45^{Cy} с дифенилхалькогенидами протекает с внедрением низковалентного центра по связи халькоген-халькоген, и с образованием новых псевдооктаэдрических комплексов Sn(IV) [135] (Схема 1.31).

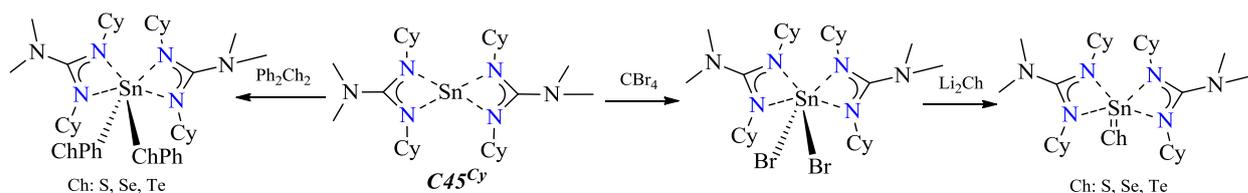


Схема 1.31.

Еще одним альтернативным методом получения монохалькогенидных производных является двухстадийный процесс, заключающийся в окислительном присоединении бромалкана CBr_4 к станнилену C45^{Cy} . Дибромобис-гуанидинатный комплекс вступает в реакцию с Li_2S , Li_2Se или Li_2Te , что соответственно приводит к новому эффективному синтезу комплексов монохалькогенидных производных со связью $\text{Sn}=\text{Ch}$.

Все халькогенидные гуанидинатные комплексы олова являются потенциальными прекурсорами для формирования халькогенидно-оловянных нанокристаллов. Дифенилхалькогенидные прекурсоры $\text{C45}^{\text{Cy}}(\text{ChPh})_2$ не образуют желаемых материалов SnE из-за неполного разложения на начальных стадиях реакции. Напротив, монохалькогенидные прекурсоры, как оказалось (по данным EDX - Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и PXRD - Порошковая рентгеновская дифрактография), образуют желаемые SnE материалы. В случае прекурсора со связью $\text{Sn}=\text{S}$ анализ PXRD не смог однозначно подтвердить наличие кристаллического SnS. В случае прекурсоров со связями $\text{Sn}=\text{Se}(\text{Te})$ было подтверждено получение SnSe и SnTe. Кроме этого для теллуритного прекурсора анализ PXRD указывает на возможное присутствие дополнительного гексагонального Te в нанокристаллическом продукте.

В случае стабилизации атома низковалентного металла в комплексах C46 , C47 с двумя аминопиридинатными лигандами происходит образование структур подобных описанным выше. Однако в случае замещения только одного атома галогена в SnCl_2 на лиганд, станнилен стабилизируется не внутримолекулярным, а межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием с пиридиноподобным атомом азота (Схема 1.32). За счет этого станнилены имеют димерное строение [136].

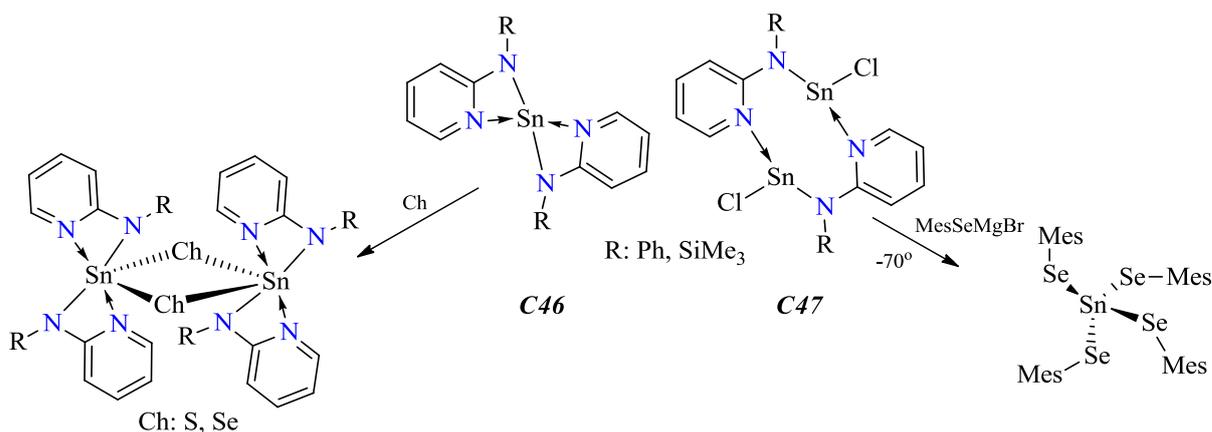


Схема 1.32.

Комплексы **C46** взаимодействуют с элементарными серой и селеном с образованием соединений с четырехчленным циклом Sn₂E₂ (E = S и Se) и соотношением халькоген-тетрилен 1 к 1. Реакция бисхлорстанниленов **C47** с MesSeMgBr приводит к окислению металлоцентра Sn(II) и образованию тетразамещенного мезитилтетраселенового производного олова.

Наличие в составе хелатирующих лигандов нескольких функциональных групп, способных к формированию межмолекулярных контактов способствует возникновению эффектов полиморфизма в кристаллах комплексов тетриленов. Интересный случай полиморфизма (Схема 1.33) наблюдается для станнилена **C48** на основе 3-амино-2-пиразинкарбоновой кислоты [137]. В различных гидротермальных условиях и процессах кристаллизации формируются два новых моноядерных соединения Sn(II) (1 и 2) общей формулы C₁₀H₈N₆O₄Sn (L = 3-амино-2-пиразинкарбоксилат), монокристаллический рентгеноструктурный анализ показал, что они являются полиморфами, один кристаллизуется в моноклинной C_{2/c} пространственной группе, а второй - в моноклинной P_{21/c}.

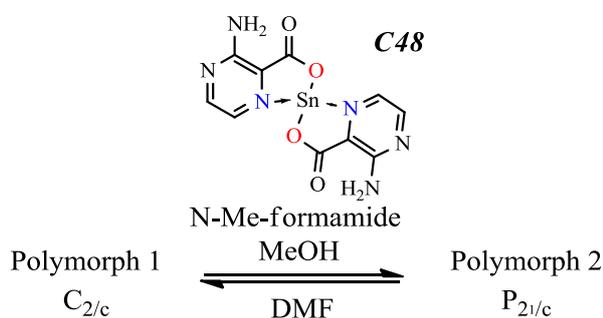


Схема 1.33.

Анализ поверхности Хиршфельда показывает, что супрамолекулярные особенности обеих форм определяются Sn---O и Sn---N контактами, а также сильными N-H---O и N-H---N водородными связями, которые различают упаковку в двух формах. Полиморф 1

демонстрирует одномерную сеть водородных связей, тогда как второй полиморф - двумерную (формируются бесконечные двумерные зигзагообразные листы) сеть водородных связей. Эти полиморфы взаимопревращаемы при перекристаллизации в подходящем растворителе или смеси растворителей.

Еще одним интересным примером моноанионных бидентатных лигандов представляются amino-, amino(эфир)- и amino(краун-эфир)-фенолятные лиганды. В их окружении низковалентный металлоцентр существует в мономерном трехкоординационном состоянии **C49-C50** [138] (Схема 1.34).

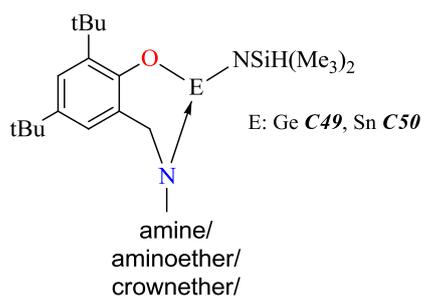


Схема 1.34.

Тот факт, что металлы в этих соединениях находятся в 3-координационном окружении, позволяет получать гетеробиметаллические комплексы **C51-C52** путем включения солей лития в краун-эфирное боковое звено лиганда [LO₃]- (Схема 1.35), по крайней мере, с германием(II) и оловом(II), для которых связь металл-*o*-фенолят достаточно ковалентна. До сих пор для этой цели с успехом использовался только LiOTf, но при увеличении размера краун-эфира можно получить несколько других комплексов (с такими как Cu, Au, Ag, Fe, Co и др.). Включение Li⁺ (имеющего тесный контакт с трифлат-анионом) в макроцикл не оказывает влияния на координационную сферу двухвалентного элемента.

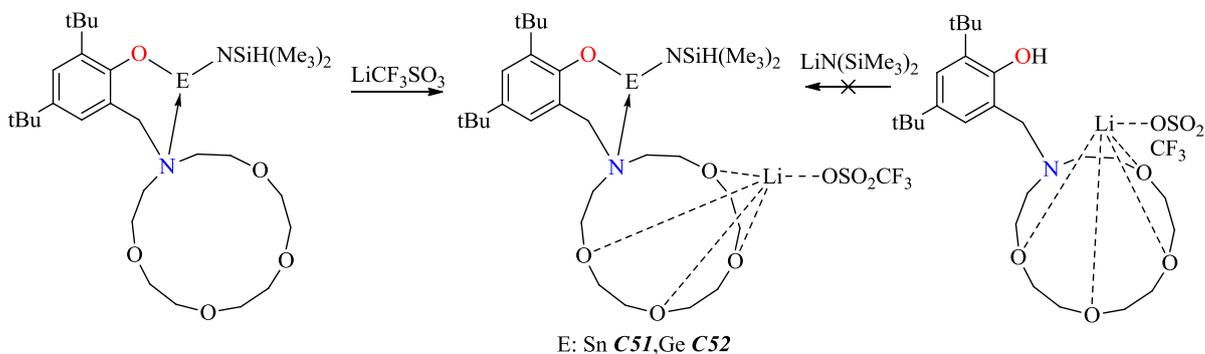


Схема 1.35.

В присутствии *i*PrOH вышеуказанные гермилены и станнилены катализируют контролируемую полимеризацию L- и рацемического лактида. Активность линейно возрастает в соответствии с Ge(II) \ll Sn(II) \ll Pb(II). При этом простые гермилены являются слабыми катализаторами, но активность значительно повышается, если вместо них использовать гетеробиметаллический комплекс **C52**. С другой стороны, при использовании 10-25 эквив. *i*PrOH плюмбилены дают высокоактивные бинарные катализаторы, контролируемо преобразующие 1000 или 5000 эквив. мономера при 60 °С в течение 3 или 45 мин, соответственно.

β -Кетоиминатные и β -дикетоиминатные (известные как «паспас») лиганды также относятся к моноанионным, способным бидентатно хелатировать металлоцентр. Многочисленные вариации лиганда паспас в отношении заместителя при атомах азота представлены обширной серией металлических комплексов низковалентных металленов. Знаковые примеры этих соединений, стабилизированных с помощью паспас-лигандов, представлены в обзоре Lucía Álvarez-Rodríguez [139]. По сравнению с β -дикетоиминатами, класс β -кетоиминатных лигандов не вызвал большого интереса из-за сниженного стерического окружения вокруг металлоцентра. В этом контексте мы уделим большее внимание недавно полученным комплексам **C53**, **C54** с использованием N,O-кетоиминатных лигандов [140, 141] (Схема 1.36).

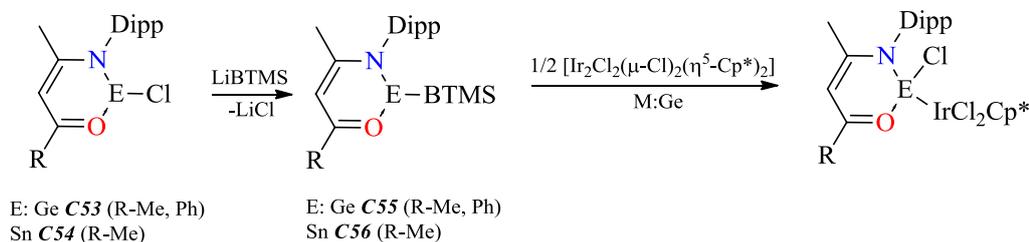


Схема 1.36.

Хлорогермилены **C55** проявляют свойства основания Льюиса и вступают в реакцию с димером $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$, образуя аддукты с донорно-акцепторной связью Ge-Ir. Аналогичная реакция с родиевым димером не протекает.

β -Кетоиминат германия **C55^{Me}**, в отличие от **C56**, вступает в реакцию и с родиевым и с иридиевым димером, давая продукты циклометаллирования - комплексы Rh(III) и Ir(III) (Схема 1.37). Этот процесс протекает через взаимодействие неподеленной электронной пары металлоцентра с переходным металлом, с последующим элиминированием галогена и стадией депротонирования-металлирования, более подробно механизм описан в работе [141]. Очевидно, что замена одной из метильных групп в лиганде на фенильную обеспечивает другое стерическое окружение и как следствие – другую реакционную способность.

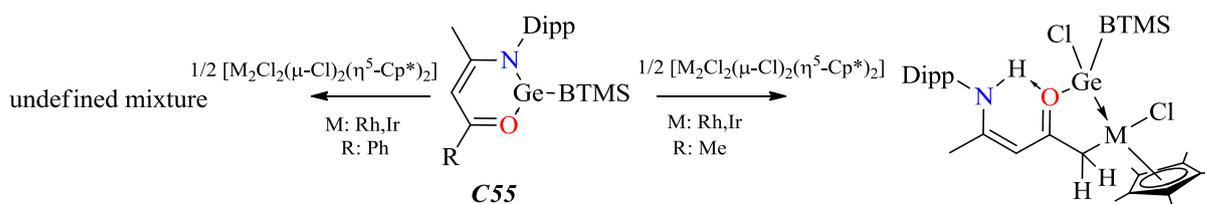


Схема 1.37.

Кетоиминатные гермилены **C53** были протестированы в реакциях с $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_4]$, однако вместо циклометаллирования происходит вытеснение металла. А в случае взаимодействия с TaCl_5 (Схема 1.38) протекает процесс трансметаллирования с образованием $\text{DippNC}^{\text{Me}}\text{CHCO}^{\text{R}}\text{TaCl}_4$ и элиминирование хлорида германия. Аналогичная ситуация наблюдается при взаимодействии β -кетоиминатного станилена **C54** с хлоридом тантала [142].

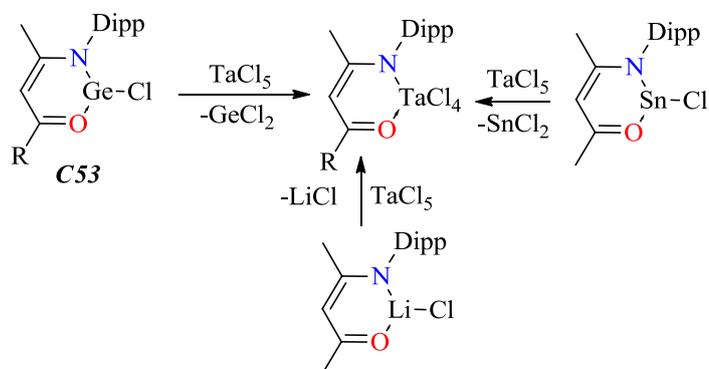


Схема 1.38.

Диазфосфолиды германия и олова **C57**, **C58** достаточно легкодоступны по реакции метатезиса (Схема 1.39) в одну стадию, при этом между ними есть существенные различия. Для **C57** в растворе характерна динамическая $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ таутомерия депротонированного диазфосфолидного лиганда, которая подтверждается двойным набором сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Что касается станилена **C58**, его строение подтверждено структурно, он содержит атом олова в степени окисления +2, который бидентатно хелатирован каждым из двух диазфосфолидных лигандов [143].

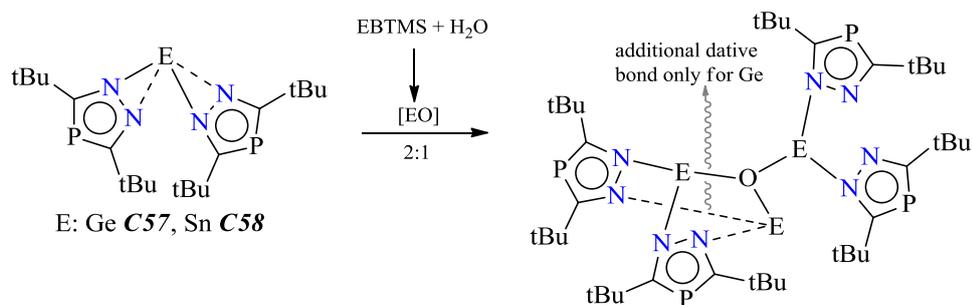


Схема 1.39.

Как известно, металлены могут проявлять бифункциональность - кислота Льюиса и основание Льюиса - по отношению к электрофильным или нуклеофильным реагентам. Поэтому бис-лигандные **C57**, **C58** были использованы в качестве улавливающих реагентов для [GeO] и [SnO], которые генерировали *in situ* путем гидролиза $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Последующее добавление диазафосфолидов германия и олова в соотношении 1:2 привело к формированию блока [Ge₃O] двумя формальными $\eta^1(\text{N})$ -гермиленовыми молекулами через связи O-Ge и двумя дополнительными координациями N-Ge. Аналогично, блок [Sn₃O] получен при участии двух молекул **C58**. Атомы олова связаны двумя 1,2,4-диазафосфолидами в координационном режиме $\eta^1(\text{N})$, в отличие от координационного режима $\eta^2(\text{N},\text{N})$, наблюдаемого в случае германиевого производного.

На основе наиболее объемистого карборанильного лиганда удается получать два типа иминокорборанилгермилена: моно- **C59** и ди-замещенные **C60** [144] (Схема 1.40).

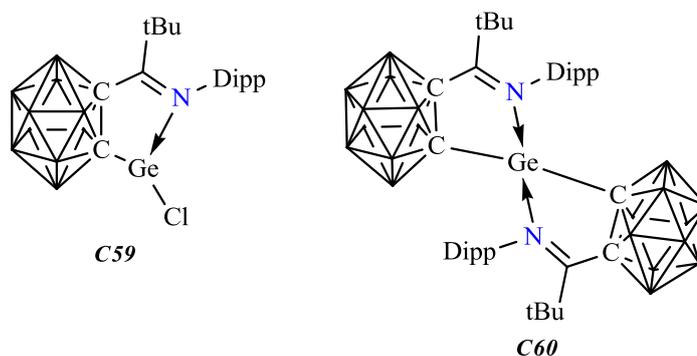


Схема 1.40.

Гермилены **C59** и **C60** имеют различную реакционную способность по отношению к триэтиламиноксиду. В случае моноиминокорборанилгермилена протекает реакция окисления с образованием μ -оксо димера, содержащий четырехчленное кольцо Ge₂O₂, вместо мономера с терминальной двойной связью Ge=O. Реакции между бисиминокорборанил гермиленом и Me₃NO₂ не наблюдается даже в жестких условиях. Халькогенидное производное с идентичным

строением и двумя μ -S мостиками получается в случае окисления гермилена элементарной серой (Схема 1.41). Образование мостиковых структур свидетельствует о том, что иминокарборановый лиганд не может стабилизировать получающиеся $LGe=S(O)$ частицы в мономерной форме. Вероятно, процесса димеризации можно будет избежать, используя лиганды на еще более пространственно экранированных карборанах. Заместить галоген на низковалентном атоме Ge можно путем взаимодействия с $K[CrFe(CO)_2]$, при этом формируется трехкоординационный гермилен имеющий пирамидальное строение, которое свидетельствует о сохранении степени окисления металлоцентра и соответственно неподеленной электронной пары.

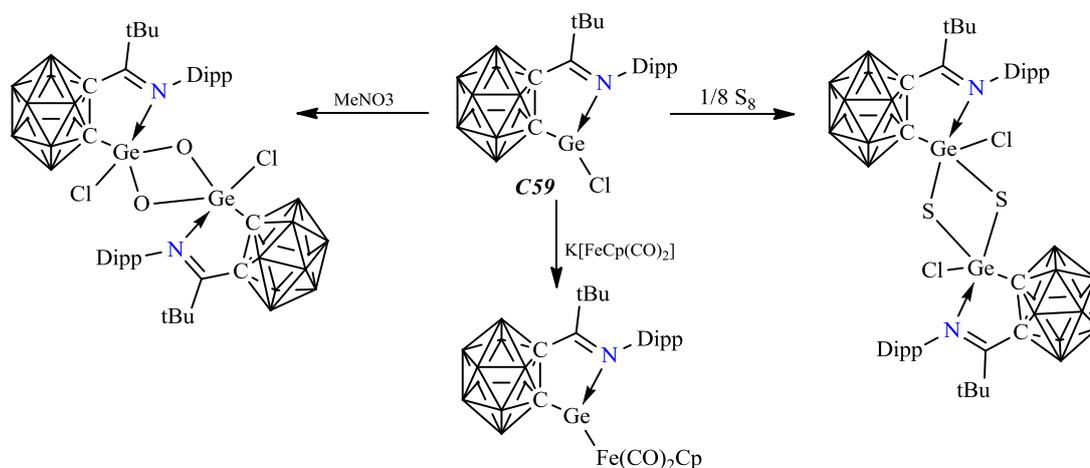


Схема 1.41.

Необычной электронной структурой с тремя неподеленными электронными парами, расположенными компланарно друг к другу, обладают дилидзамещенные тетрилениы [145]. В то время как обе сульфонильные группы симметрично связываются с оловянным центром в станилене **C62**, только одна из сульфонильных групп сильно взаимодействует с германиевым центром в аналогичном гермилене **C61** ($Ge-O = 2.299(1)$ и $3.269(4)$ Å), (Схема 1.42)).

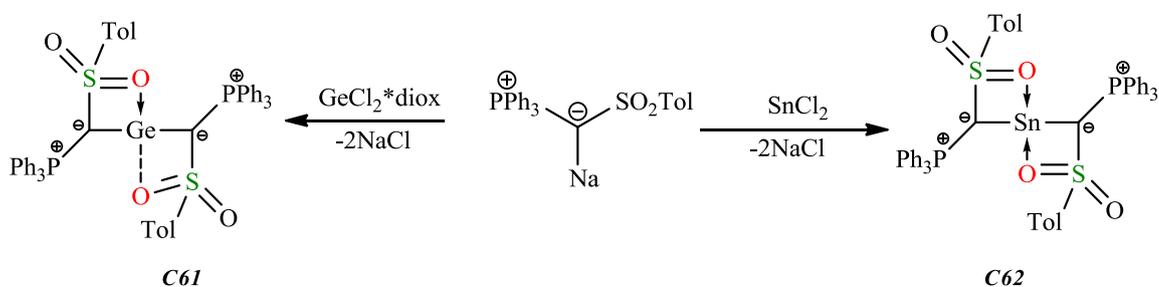


Схема 1.42.

Они демонстрируют необычное строение в твердом состоянии и в растворе. Эта особенность, касается расположения илидных групп относительно центрального С-Е-С фрагмента. В отличие от типичных π -донорных заместителей, илидные группы (плоскость Р-С-С) в обоих тетриленах расположены перпендикулярно к связи С-Е-С (рис. 1.7b, конформер 1). Это говорит о том, что π -донирование от илид-заместителей на пустую p -орбиталь в Ge/Sn невозможно и что неподеленные пары остаются локализованными на углеродных атомах илида. Это приводит к необычной ситуации связывания, в которой три неподеленные пары электронов находятся в плоскости и расположены рядом друг с другом (каноническая структура а, рис. 1.7). Это явно контрастирует с типичными диамино-тетриленами, в которых атомы азота донируют электронную плотность на вакантную p -орбиталь у центрального атома (конформер 2).

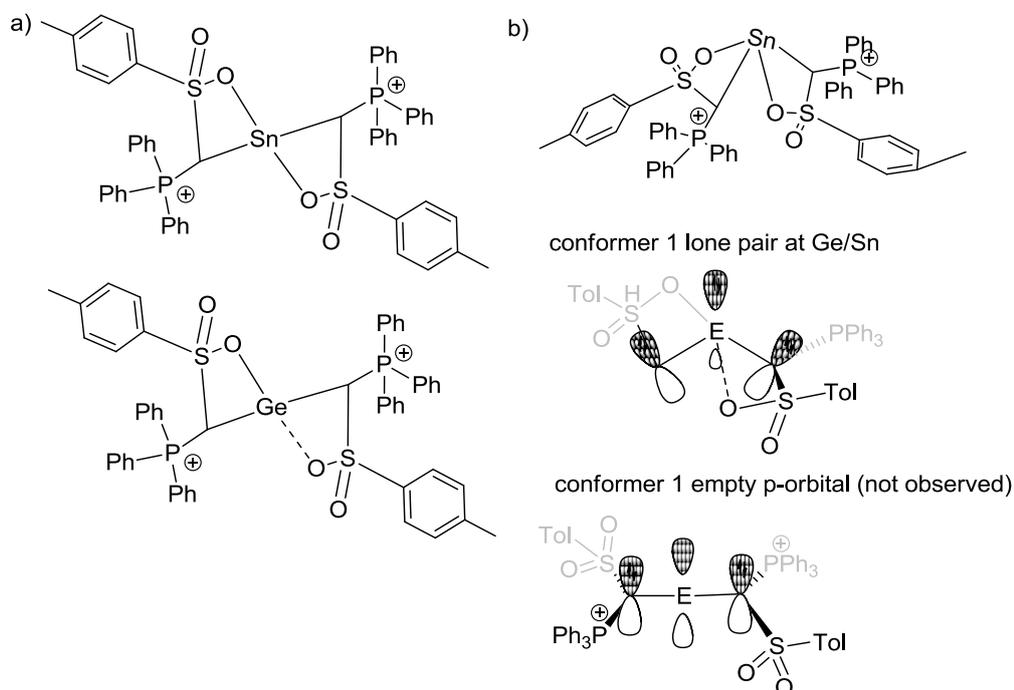


Рисунок 1.7.

Как показали DFT-исследования, такое расположение связи предпочтительнее типичного π -донирования электронной плотности от лигандов на пустую p -орбиталь металла из-за сильной анионостабилизирующей способности сульфонильных групп в основе илида и их дополнительной координации к металлу. Выравнивание трех одиночных пар приводит к значительному увеличению энергетических уровней НОМО и LUMO, и, следовательно, донорных сил тетриленов. Таким образом, **C62** и **C61** становятся более сильными донорами, чем их диамино- или диарил- аналоги, и сравнимы с сильными, с циклическими алкил(амино)карбенами. Их высокая реакционная способность подтверждается

внутримолекулярной реакцией активации С-Н через взаимодействие металл-лиганд. В то время как станнилен **C62** стабилен в растворе при комнатной температуре в течение нескольких дней без проявления реакций разложения, гермилен **C61** в THF медленно подвергается разложению в течение одной недели с образованием нового продукта вместе с эквивалентным количеством илида. Этот же продукт образуется в течение 1 ч при нагревании раствора **C61** в толуоле до 90°C. Анализ РСА показал, что новое соединение представляет собой цикло-тетрагерман, который предположительно образуется путем активации С-Н связи одной из фенильных групп PPh_3 , в результате чего образуется циклометаллированный гермилен, который илиминирует илидный лиганд и тетрамеризуется (Схема 1.43).

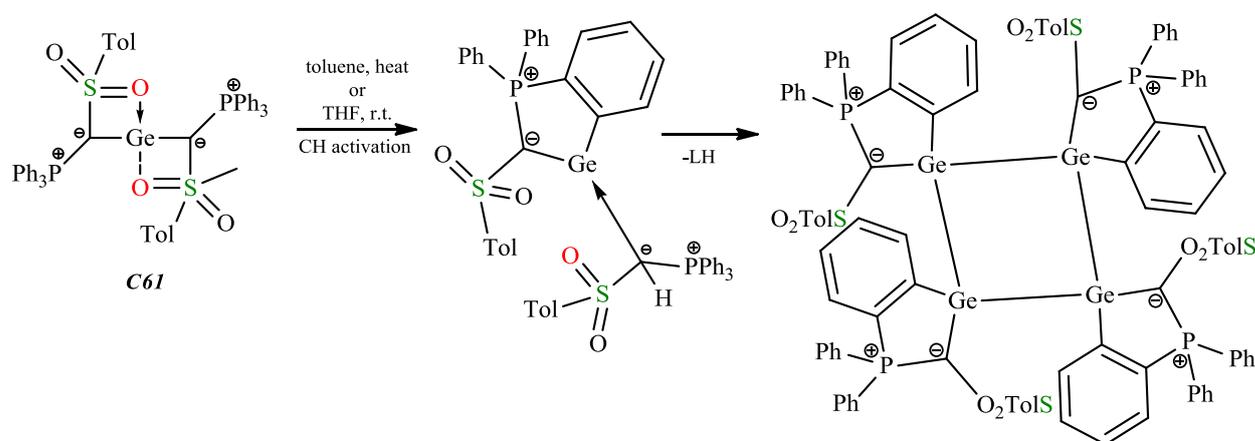


Схема 1.43.

Стабилизация низковалентных элементов 14-ой группы может быть обусловлена не только дополнительной координацией таких гетероатомов как кислород или азот. В 2018 году было показано, что два коротких внутримолекулярных контакта $\text{Fe(II)}\cdots\text{Sn(II)}$, имеют донорно-акцепторную природу и проявляют стабилизирующий эффект, в ациклическом ферроцил-аминозамещенном станнилене **C63** (Схема 1.44) [146]. Расчеты методом теории функционала плотности (DFT) подтверждают, что внутримолекулярное взаимодействие между атомами железа и олова не обусловлено эффектами упаковки. Были обнаружены четыре возможных конформера с одним или двумя взаимодействиями Sn-Fe, которые могут быть локализованы на гиперповерхности потенциальной энергии. Конформеры *a-c* с одним или двумя взаимодействиями Fe-Sn почти изоэнергетичны, и характеризуются двумя короткими контактами Sn---Fe, что соответствует молекулярной структуре $\text{Sn}[\text{N}(\text{Fc})\text{SiMe}_3]_2$ в твердом состоянии, в основном воспроизводя все структурные параметры. Однако четвертый изомер *d* без каких-либо контактов между Fe и Sn значительно дестабилизирован на 25 кДж/моль.

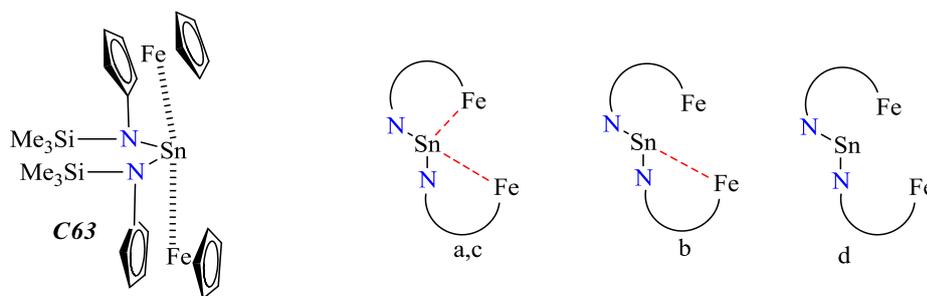


Схема 1.44.

1.3.2. Металлены с моноанионными, тридентатными лигандами.

Примеры моноанионных лигандов имеющих две дополнительные координации к атому тетрилена не так многочисленны. Станнилены и плюмбилены на основе 1,3-бис-диметилметанамин фенолинового лиганда **C64** (Схема 1.45) [147, 148] способны формировать простую комбинацию кислоты Льюиса (акцепторов электронов) и оснований Льюиса (доноров электронов), в которых стерические требования препятствуют образованию классических кислотно-основных Льюисовых аддуктов.

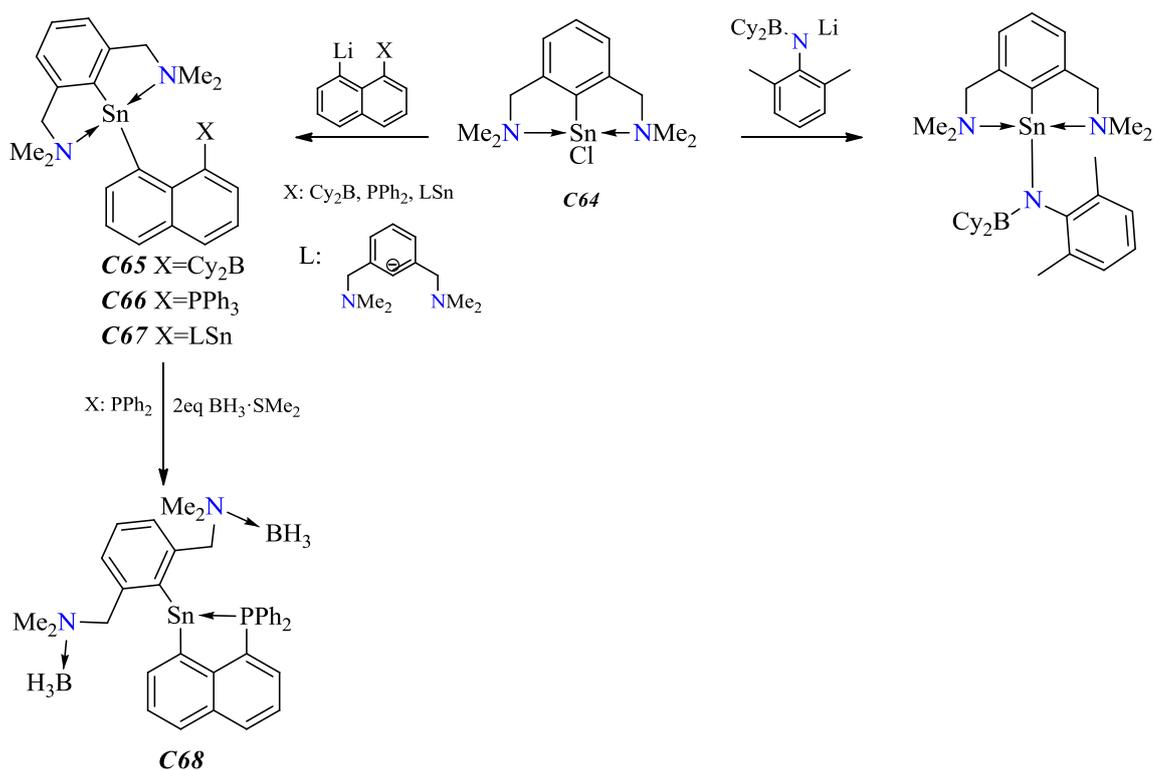


Схема 1.45.

Эти соединения позволяют изучить взаимодействие атома олова(II) в **C64** с фрагментами BCy_2 , PPh_2 . Экспериментально было показано, что атом олова может взаимодействовать с льюисовским кислотным центром BCy_2 , существование взаимодействия $Sn \rightarrow B$ было

продемонстрировано в **C65**. Напротив, присутствие в одной молекуле фрагмента LSn вместе с PPh_2 и LSn в качестве оснований Льюиса не приводило к эффективным взаимодействиям Sn/P или Sn/Sn . Отталкивание неподеленных электронных пар Sn/P или Sn/Sn обеспечивает сильную деформацию в нафталиновом фрагменте. Поэтому **C67** был постулирован как бис-станнилен без контакта олово-олово. Добавление внешней кислоты Льюиса (BH_3-SMe_2) к соединению **C66** с различными донорными атомами Sn/P неожиданно дало комплекс **C68**, где обе группы CH_2NMe_2 лиганда L были скоординированы на BH_3 , и, как следствие появилось взаимодействие $P \rightarrow Sn$. Расчеты DFT показывают наличие полярно-ковалентных связей $Sn-B$ и $Sn-P$ связей. Примечательно, что зарядовая ситуация в производных **C65** и **C68** обладает противоположными эффектами, что подтверждает формальное обозначение $Sn \rightarrow B$ и $Sn \leftarrow P$.

1.3.3. Металлены с дианионными, тридентатными лигандами

2,6-бисиминофенил потенциально может выступать в роли моноанионного лиганда с возможностью дополнительной стабилизации от двух периферических атомов азота, однако в комплексе **C69** происходит координация только одного атома на низковалентный атом германия [87, 149]. При восстановлении гермилена **C69** происходит восстановление не только металлоцентра, но и иминного скелета, с образованием промежуточного анион-радикала имина, который затем подвергается C-C сочетанию и элиминированию $LiCl$. За счет этого формируется бисгермилена **C70** каждый фрагмент которого бидентатно связан с атомом тетрилена, которые в свою очередь, дополнительно стабилизированы двумя внутримолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями.

Анализ длин связей указывает на то, что бисгермилена **C70** обладает резонансными структурами A и B, в результате чего образуются слабые связи $N_{amino}-Ge$ (Схема 1.46).

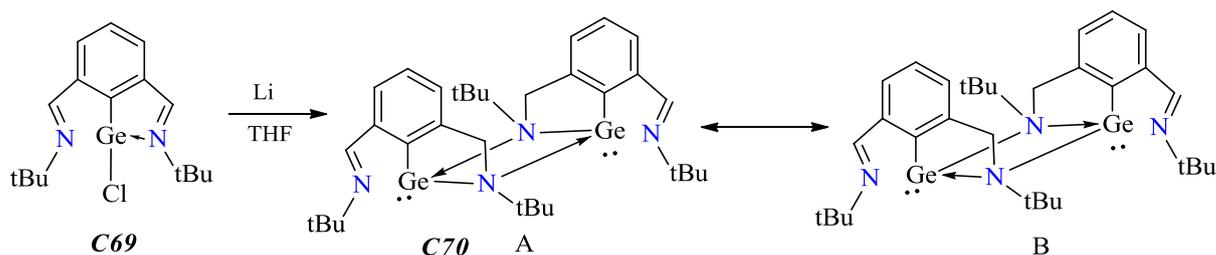


Схема 1.46.

При дальнейшем восстановлении гермиленахлорида **C69** или бисгермилена **C70** (Схема 1.47), четырьмя или двумя эквивалентами лития соответственно, параллельно протекает гомолитическое расщепление связи C-C с образованием чрезвычайно чувствительного гермилиденидного аниона $[LGeLi]_2$ **C71**. При этом атом Li η^1 -координирован с атомом N (удается задействовать второй хелатный атом азота), η^1 -координирован с атомом Ge и η^5 -

координирован с кольцом GeCCCN другой молекулы. Ge⁻ в **C71** стабилизируется за счет делокализации электронов в пятичленном кольце GeCCCN.

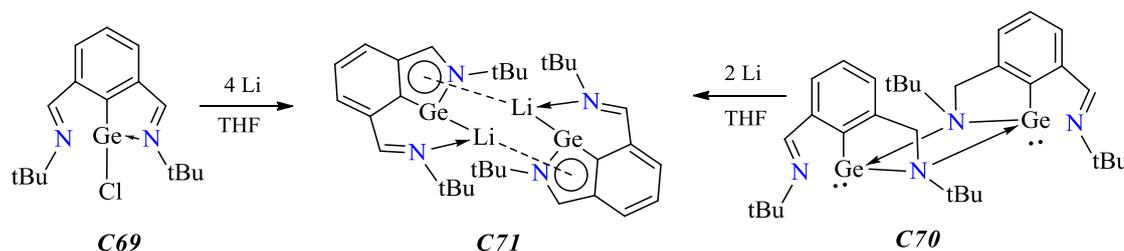


Схема 1.47.

Комплексы с тридентатными дианионными лигандами доступны не только по прямому взаимодействию лиганда с металлопрекурсором, но в том числе и по реакциям металленов на основе бидентатных дианионных лигандах с различными субстратами, в процессе которых лиганд повышает свою дентатность [111, 150]. Так например, при нагревании станнилена и плюмбилена на основе N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-*o*-фенилендиамин в присутствии азид мезитила (Схема 1.48) [111], который потенциально является двухэлектронным окислителем, происходит внедрение мезитилнитрена в бензильную С-Н связь. Новый вторичный амин образует дативное взаимодействие с комплексообразователем, повышая координационное число металлоцентра до трех в комплексах **C72** и **C73**.

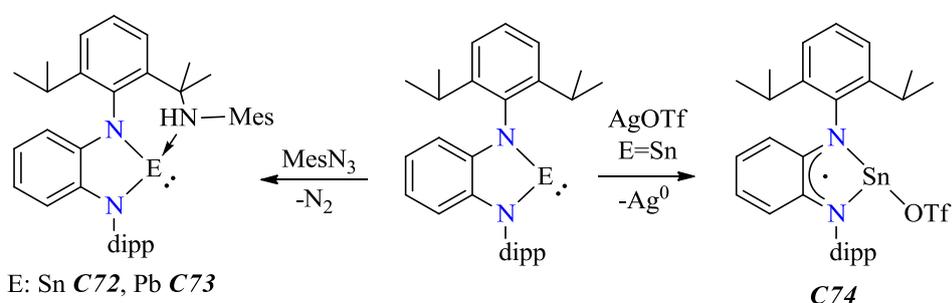


Схема 1.48.

Примечательно, что в случае станнилена реакция протекает за 24 часа, что в три раза быстрее по сравнению с более тяжелым аналогом - плюмбиленом. Устойчивый парамагнитный станнилен **C74**, был выделен из реакции одноэлектронного окисления с AgOTf.

Большую часть примеров тридентатных субстратов для стабилизации низковалентных производных 14-ой группы составляют системы, которые связываются с металлоцентром посредством разного числа таких гетероатомов как азот и кислород. Известно большое количество сложных и разнообразных лигандов такого плана. В 2016 году в группе Yile Wu показали, что трехкоординированный гермилен **C76**, синтезированный по реакции [4+2]

циклоприсоединения [150], является интермедиатом в реакции гидроборирования бензальдегида (Схема 1.49).

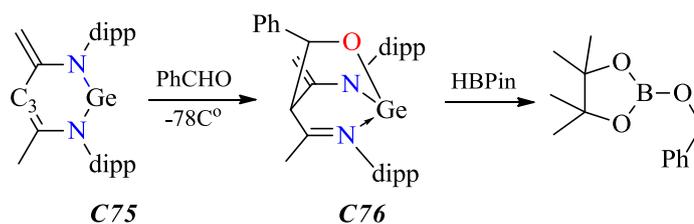


Схема 1.49.

Будучи диполярным гибридом, комплекс **C75** обладает нуклеофильным характером эндоциклического атома C₃ кольца GeN₂C₃ и электрофильным характером атома Ge. Гермилен **C75** имеет слабый кислотный льюисовский германиевый центр, это позволяет проводить реакции по полярной p-связи. **C76** представляет собой бицикло[2,2,2]октаноподобное ядро с трехкоординированным Ge(II) и мостиковым атомом C₃. И **C75** и **C76** активны в реакциях гидроборирования при загрузке катализатора от 10 до 2 мольных процентов. Реакции протекают с высокими выходами за 24 часа. **C75** также способен промотировать реакции широкого спектра ароматических альдегидов и кетонов. Механизм включает в себя следующие два основных этапа: (i) активация карбонильных соединений **C75** для образования каталитически активного вида **IC76** и (ii) перенос карбонильных соединений от **IC76** к HBPin с образованием продукта гидроборирования через переходное состояние четырехчленного кольца TS. Этот механизм отличается от предложенных для процессов с катализаторами на основе элементов основных групп. Как показано в квадрате на схеме 1.50, режим активации **C75** имитирует катализаторы переходных металлов, где сотрудничество Ge центра и лиганда играет такую же роль, как и в комплексах переходных металлов для активации карбонильных соединений.

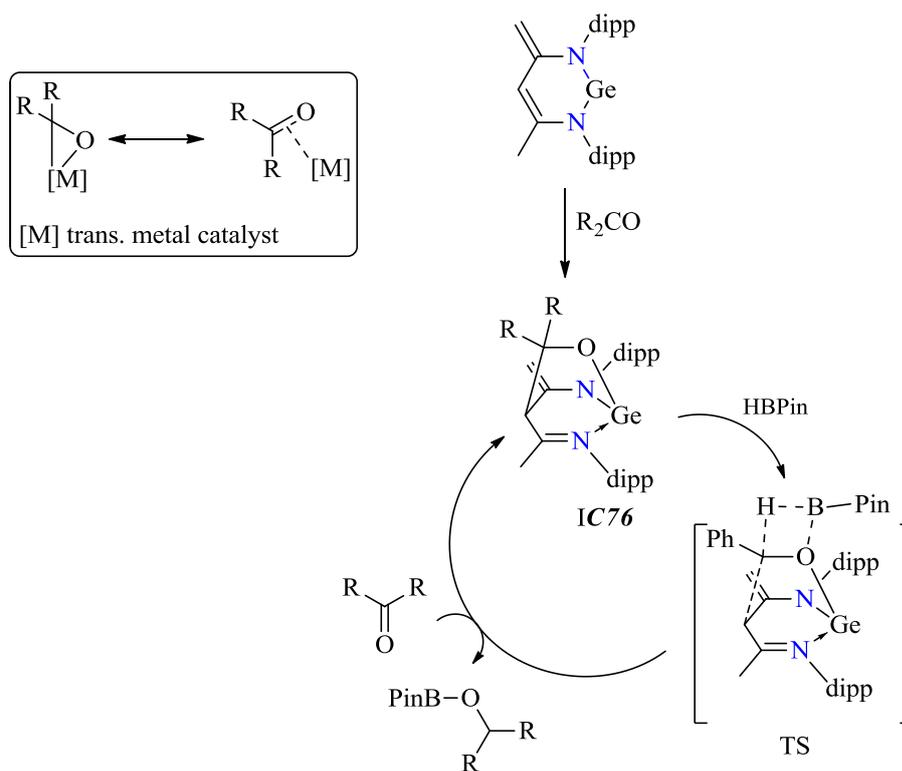


Схема 1.50.

Еще одним примером устойчивых металленов с тридентатными N,O лигандами, является станнилен **C77** поддерживаемый аминокалкоксидным фрагментом [151]. В кристаллическом состоянии он формирует димеры посредством донорно-акцепторных взаимодействий между металлоцентром и атомом кислорода в лиганде соседнего фрагмента. Аминокалкоксиол олова **C77** может вести себя по отношению к солям Pt(II) в качестве нейтрального донорного лиганда, или внедряться по связи Pt-Cl, либо участвовать в перегруппировках с образованием различных гетеробиметаллических продуктов и кластеров. Так в реакции станнилена **C77** с двумя эквивалентами дихлор(диметилсульфид)платиной (II) (Схема 1.51) происходит формирование цис-конфигурационного димера $[LSnPtCl_2(SMe_2)]_2$ посредством межмолекулярной координации O-Sn, давая четырехчленный Sn_2O_2 цикл, каждый атом олова в котором координирован на Pt. Авторы при помощи спектроскопии ЯМР доказали что внутримолекулярная координация N-Sn сохраняется в растворе, димер лабилен на временных шкалах ЯМР 1H и ^{13}C при температуре окружающей среды и, скорее всего, участвует в равновесии мономер-димер, при этом связь SnPt (2.49-2.50 Å) инертна.

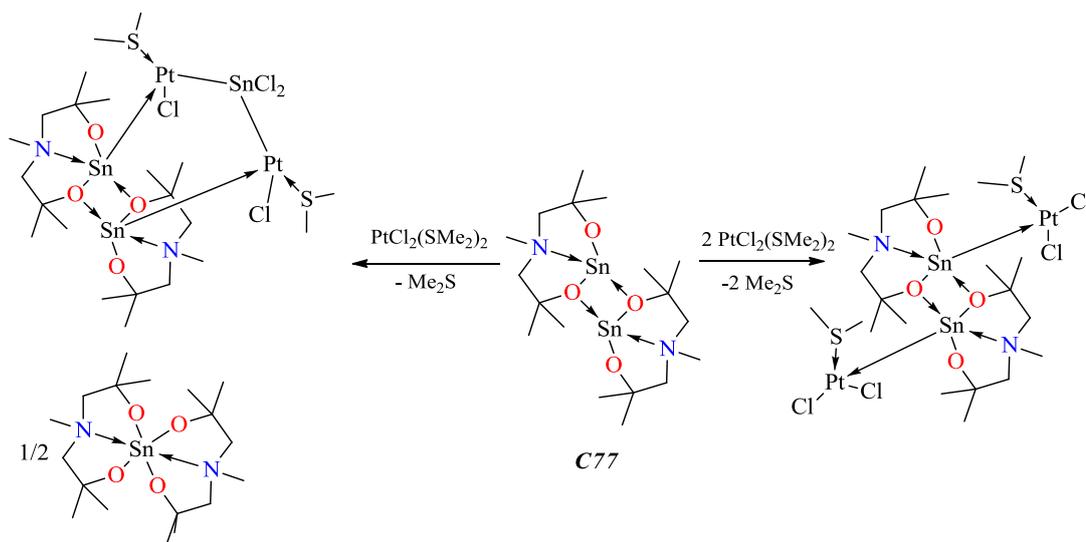


Схема 1.51.

Однако реакция **C77** с одним эквивалентом $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ дает смесь продуктов. Очевидно, что здесь реализуется несколько процессов: это образование $[\text{C77PtCl}_2(\text{SMe}_2)]_2$ в результате реакции аминоалкоксида олова(II) с двумя мольными эквивалентами дихлоридобис(диметилсульфида) платины(II) с выделением диметилсульфида. Далее окислительно-восстановительная реакция $[\text{C77PtCl}_2(\text{SMe}_2)]_2$ комплекса со вторым молярным эквивалентом станнилена протекает при межмолекулярной перегруппировке и генерирует фрагмент $[[\text{PtCl}(\text{SMe}_2)]_2\text{SnCl}_2]$ и соединение олова(IV) спиро- $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}$. Соединение $[\{\text{C77PtCl}(\text{SMe}_2)\}_2\text{SnCl}_2]$ является редким примером связывания Pt-SnCl₂-Pt. Такой фрагмент был реализован ранее путем окислительного присоединения SnCl₂ к связям Pt-Pt, координации SnCl₂ на платиновых сетках или окислительного присоединения комплексов платины к связям Sn-Cl трихлоридостаннилплатиновых комплексов [152].

Нетипичный четырехъядерный кластер **C78** как побочный продукт, был получен случайно (Схема 1.52), когда в реакцию с лигандом вступает смесь $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ и $\text{Sn}(\text{Cl})\text{OH}$. **C78** можно интерпретировать как две молекулы станнилена, которые координируют ранее неизвестный центральный фрагмент оксохлорида олова, ClSnOSnCl , посредством взаимодействий $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$.

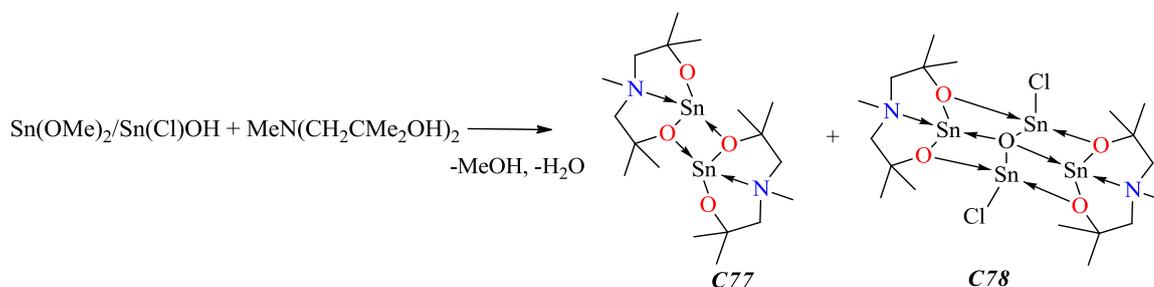


Схема 1.52.

Как описывалось выше, синтез низковалентных соединений 14-ой группы можно проводить несколькими путями (Схема 1.7), они сохраняют свою актуальность и для дианионных, полидентатных лигандов. Однако, как было показано в работе Крамера с сотрудниками, синтетически они могут быть неравнозначны [153]. Была получена серия N-гетероциклических тетриленов **C79-C81**, на базе 4,5-бис(2,6-диизопропилфенил-амино)-2,7-ди-*tert*-бутил-9,9-диметилксантена (Схема 1.53).

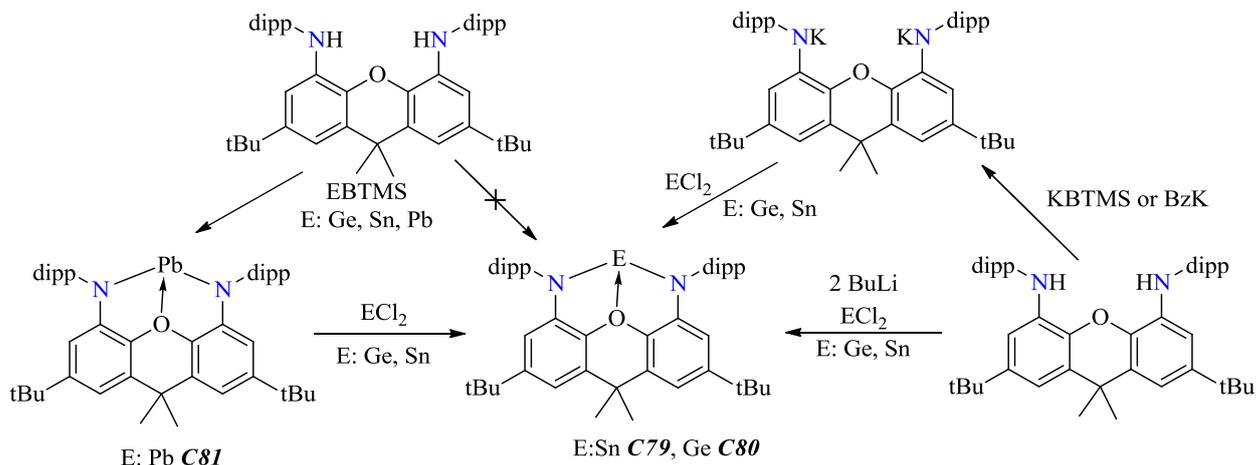


Схема 1.53.

Как показали исследования гермилен **C80** и станилен **C79** получаются путем металлирования известного диамина $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]_2$ с *n*-BuLi и дальнейшей реакцией обмена с MCl_2 , однако ЯМР анализ показал, что они не могут быть выделены в чистом виде этим путем. Похожая ситуация наблюдалась и в случае реакции трансаминирования между лигандом и $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) - реакция не протекает даже в жестких условиях (кипячение в толуоле в течение нескольких дней). Но плюмбилен **C81** удалось выделить при условии присутствия в реакционной смеси 5-10 мол. % $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, очевидно, что реакция лиганда с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ дает $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]\text{Li}_2$, за которой следует трансметаллирование до плюмбилена и повторное генерирование $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Таким образом, силиламид лития в данной реакции выступает в роли катализатора. Плюмбилен **C87** может быть использован в качестве прекурсора для дальнейшего получения **C79** и **C80**, по реакции обмена с SnCl_2 и GeCl_2 -диоксанатом, однако этот способ неудобен из-за чувствительности плюмбилена к влаге воздуха. Согласно РСА все три комплекса идентичны за исключением молекул сольватных растворителей, и обладают донорно-акцепторным взаимодействием М-О и двумя ковалентными взаимодействиями между металлоцентрами и атомами азота диметилксантенового лиганда. Наиболее пригодным способом для синтеза $[(\text{dippNON}^{\text{dipp}})\text{Ge}]$ и $[(\text{dippNON}^{\text{dipp}})\text{Sn}]$ оказалась реакция обмена дихлоридов олова и германия с калиевой солью $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]\text{K}_2$.

Квантово-химические исследования σ -донорной и π -акцепторной способности показали, что все металлены **C79-C81** характеризуются высокой донорной и акцепторной силой по сравнению с родственными модельными системами. Для изучения донорных свойств данных металленов были проведены реакции с карбонилами переходных металлов $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Продукты реакций доказывают различия в реакционной способности NHTs- по сравнению с NHCs-фрагментов. Вместо простой координации к фрагменту $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$, станилен **C79** участвует в реакции внедрения по связи Rh-Cl (Схема 1.54), как в случае взаимодействия с половиной, так и эквивалентом $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. При этом сохраняется внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между металлоцентром и атомом кислорода лиганда.

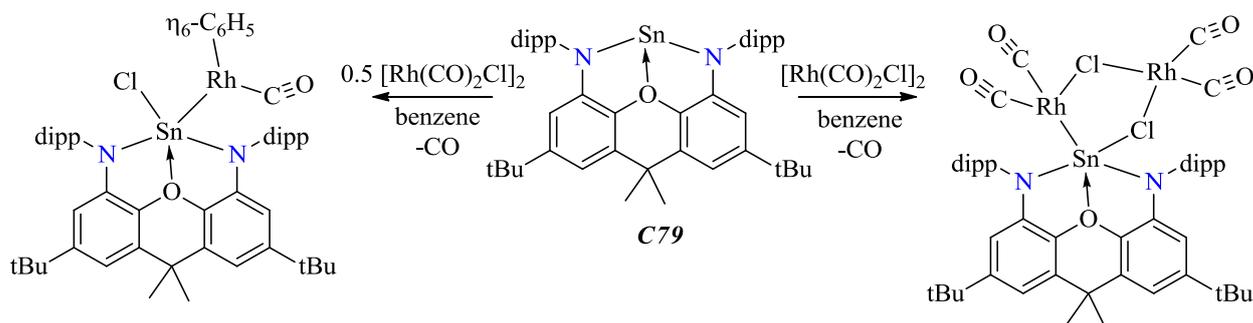


Схема 1.54.

Реакции внедрения предотвращаются путем отказа от галогенированных предшественников переходных металлов, так в реакции с карбонил никеля гермилен **C80** демонстрирует "классические" координационные свойства (Схема 1.55), образуя комплекс с $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$.

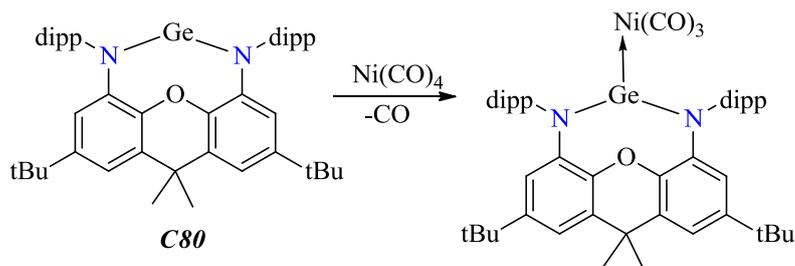


Схема 1.55.

При этом наблюдаются существенные изменения в координационном окружении германиевого центра: укорочение связей Ge-N на 0.09 Å при отсутствии контакта с атомом кислорода в лиганде.

В российской группе исследователей [154] активно занимаются синтезом низковалентных производных 14-ой группы на основе три- и тетрадентатных лигандных узлов различной природы: *ONO-Лиганды* (диалканоламины, (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины),

аминобис(фенолы), 2,6-пиридинобис(фенолы)); *ONNO-Лиганды* ((2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины), (6,6'- бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин), (иминофенолы)); *NNN-Лиганды* (диалкилентриамины); *OONO-Лиганды* (четырёхдентатные лиганды включают триэтаноламин и два трис(фенола)). Все эти координационные соединения проявляют высокую и умеренную активность в качестве инициаторов объемной полимеризации ϵ -капролактона, которая приводит к синтезу высокомолекулярных полимеров с относительно узким молекулярно-массовым распределением. В 2019 году был опубликован самообзор посвященный тетриленам с три- и тетрадентатными лигандами [154]. Здесь мы уделим большее внимание относительно недавним работам этой группы ученых.

Для синтеза тетриленов на основе NNO-алканолдиаминовых лигандов [155], отличающихся заместителями в CR_2OH группе (Схема 1.56) использовался метод прямого взаимодействия с бистриметилсилиламидами металлов 14-ой группы.

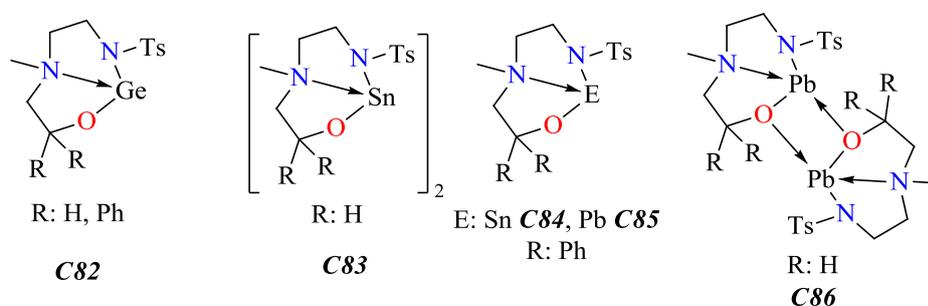


Схема 1.56.

При этом в кристалле $C82^H$ и $C82^{Ph}$ мономерны и дополнены внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием N-Ge, координационный полиэдр атома Ge представляет тетраэдр. Пломбилен **C86** на основе незамещенного несимметричного лиганда $MeN(CH_2CH_2N(H)Ts)CH_2CR_2OH$ димерен и обладает помимо $Pb \leftarrow N$ контакта, еще и межмолекулярным $Pb-O$ контактом. Полученный на основе более объемного лиганда пломбилен **C85** в твердой фазе мономерен. Уменьшение координационного числа при переходе мономера к димеру приводит к ожидаемому укорочению длин связей.

Тетрилены на основе триаминов **C87**, **C88** (Схема 1.57) получены переаминированием тетриленов Лапперта соответствующими лигандами [156, 157]. Направление реакции определяется кислотностью N-H связей лиганда (кислотность выше в лигандах, содержащих акцепторные C_6F_5 и Ts-группы). Для мономерных станиленов установлено, что в растворе реализуется слабый контакт $Sn \dots F$, который подтверждается ЯМР спектроскопией.

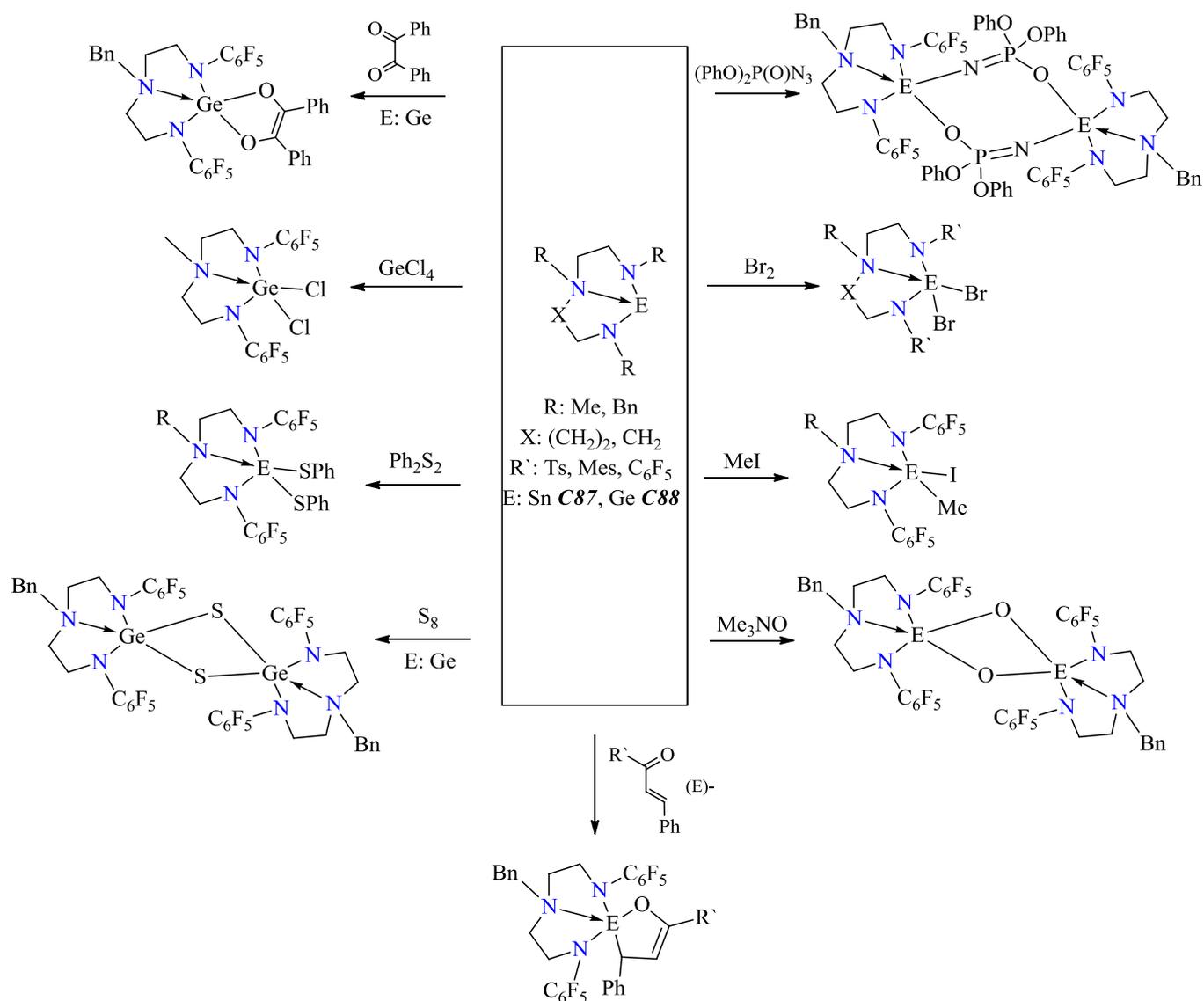


Схема 1.57.

Бромирование мономерных тетриленов приводит к ожидаемым продуктам окислительного присоединения содержащих E(IV). В качестве альтернативного галогенирующего (хлорирующего) агента можно использовать GeCl_4 . Реакция протекает в мягких условиях, движущей силой превращения является образование нерастворимого $[\text{GeCl}_2]_n$ и гиперкоординированного комплекса. При действии на мономерные гермилены и станилены алкилгалогенидами, например, метилиодидом в растворе толуола гладко протекает реакция внедрения низковалентного атома по связи галоген-углерод с формированием четырехвалентных производных. Мономерные тетрилены на основе NNN-лигандов взаимодействуют с Ph_2S_2 , давая продукты внедрения с хорошими выходами. Диэтилдисульфид в такие реакции не вступает.

В реакции мономерных тетриленов на основе NNN-лигандов с $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ получены соответствующие диоксетаны. Мономерный станнилен $\text{BnN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Sn}$ с серой также не взаимодействует, что отличает его от родственного гермилена. Такое различие можно объяснить бóльшей стабильностью соединений $\text{Sn}(\text{II})$.

Реакция мономерных $\text{BnN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}$, $\text{BnN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Sn}$ с $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ азидами дает восьмичленные циклические $(\text{E-N}=\text{P-O})_2$ продукты. Реакция циклоприсоединения мономерного гермилена с 1,2-дикарбонильными соединениями (бензилом) реализуется благодаря образованию двух прочных связей E-O. Мономерные гермилены вступают в реакцию с (E)-халконом и его ферроценильным аналогом (E)- $\text{FcCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$, давая продукты циклоприсоединения. Кроме того, халконы с мономерным $\text{BnN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Sn}$ станниленом не взаимодействуют. Это также можно связать с большей стабильностью $\text{Sn}(\text{II})$ по сравнению с $\text{Ge}(\text{II})$.

В реакции гермилена **C88** с *in situ* полученным $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ протекает ступенчатое замещение карбонильных групп. В этих условиях селективно получены моногермиленовые комплексы (Схема 1.58). Их можно использовать для селективного синтеза дигермиленовых производных, если обрабатывать их свободными гермиленами при УФ облучении.

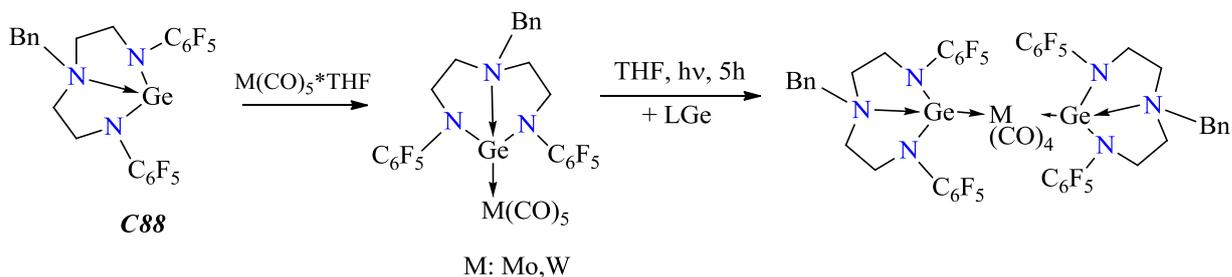


Схема 1.58.

Сравнение длин связей Ge-N в соответствующих свободных гермиленах и в комплексах указывает на их укорочение в комплексах с M, то есть атом Ge ведет себя как кислота Льюиса по отношению к диалканоламину или диэтилентриамину. По отношению к переходному металлу (Mo, W) гермилен выступает в роли основания (σ -донор), а его π -акцепторная способность низкая.

В реакции мономерного станнилена **C87** с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (соотношение 4:1) в результате обмена лигандов получен комплекс, содержащий в качестве лигандов четыре станнилена (Схема 1.59).

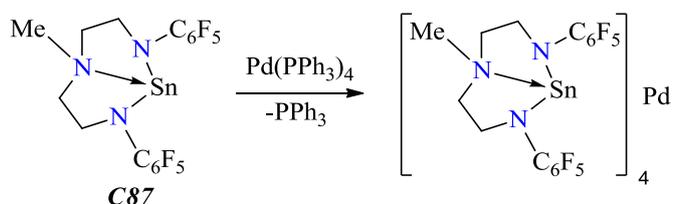


Схема 1.59.

Реакция станнилена с PdCl_2L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{MeCN}$) происходит как с замещением лиганда L , так и с восстановлением Pd(II) в Pd^0 , для чего требуется применять избыток тетрилена (5:1) (Схема 1.60). В результате образуется комплекс Pd^0 , содержащий 4 станнилена в качестве лиганда. При этом можно предположить, что станнилен при этом окисляется в четырехвалентное дигалогенпроизводное. Взаимодействие станнилена с Pd(OAc)_2 так же приводит к комплексу Pd^0 и соединению, содержащему атом Sn(IV) .

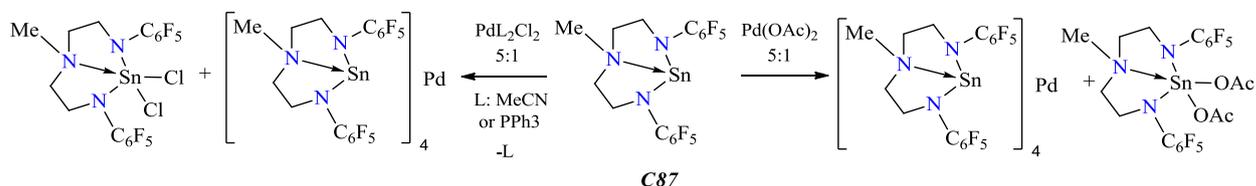


Схема 1.60.

Необходимо отметить, что изменение типа атома кислорода в ONO -лигандах при сравнении диалканоламинов и бис(гидроксиалкил)пиридинов с аминокислотами сопровождается уменьшением основных по Льюису свойств атома O благодаря сопряжению с ароматическим кольцом, что отражается в синтезе мономерных комплексов **C89-C91** (Схема 1.61) [158, 159]. По данным РСА в гермилене **C89** окружение атомов германия можно описать как искаженный тетраэдр, где одно из координационных мест занимает неподеленная электронная пара атома германия. Напротив, в аналогичном станнилене **C90** ($\text{Sn} \leftarrow \text{N} 2.3192(15), \text{Sn} \leftarrow \text{NPy} 2.7059(17) \text{ \AA}$) реализуется внутримолекулярная координация атома Sn с якорным Py заместителем, что можно объяснить, как бóльшим размером атома олова, так и более электроположительным характером его по сравнению с германием. Координационный полиэдр атома олова представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода и NPy и неподеленной парой атома олова, а NAlk является аксиальным заместителем. Мономерные тетриленины **C89** способны вступать в реакцию с бромистым аллилом, причем реакция происходит только при нагревании ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), что указывает на высокую стабилизацию E(II) центра под действием полидентатного ONO -лиганда.

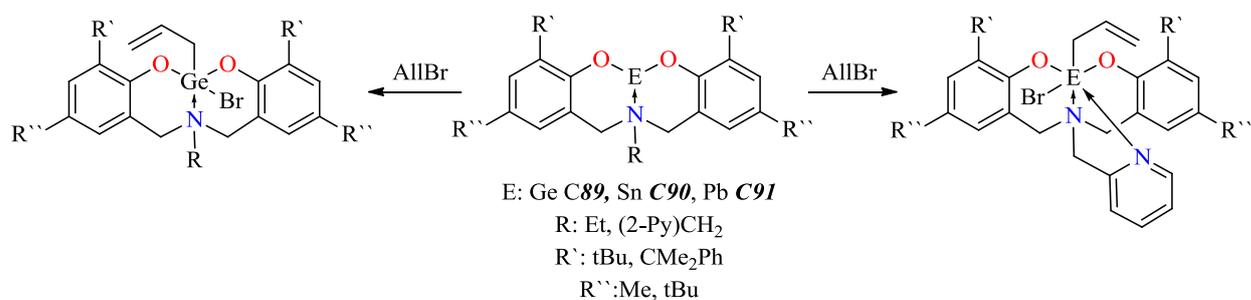


Схема 1.61.

Для синтеза тетриленов использовали пиридинобисфенолы с различными заместителями в α -положении к фенольной группе (стерический объем, $\text{H} < \text{Me} < \text{tBu}$). При проведении реакции в стандартных условиях (соотношение реагентов 1:1) установлено, что структура лиганда определяет тип продукта. При взаимодействии дизамещенного лиганда с тетриленами Лапперта получены бис(лигандные) алкоксиды E(IV) **C92-C93**, а при использовании более объемных лигандов получены ожидаемые тетрилены E(II) **C94-C95** (Схема 1.62). В случае дизамещенного лиганда тетрилены получающийся *in situ*, благодаря повышенной кислотности фенольных групп участвует в дальнейшей реакции с лигандом быстрее, чем тетрилен Лапперта, давая **C92** и **C93**. Движущей силой этой реакции, вызванной отсутствием стерических препятствий, является выделение газообразного водорода и образование комплекса элемента 14-ой группы, в котором атом E гексакоординирован.

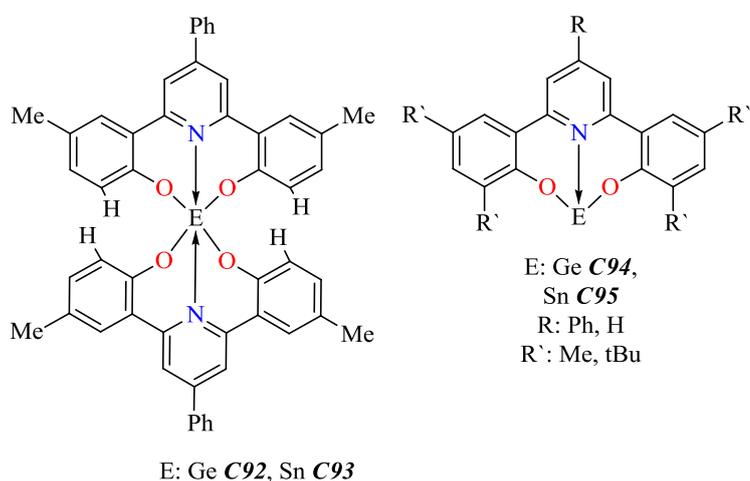


Схема 1.62.

1.3.4. Металлены с дианионными, тетраденатными лигандами

Лиганды, образующие две ковалентные и две координационные связи способны в значительной степени стабилизировать низковалентное состояние элементов 14-ой группы. Однако примеры металленов на основе подобных лигандов ограничиваются на данный момент

всего несколькими типами скелетов. В группе российских исследователей получен ряд низковалентных комплексов 14-ой группы **C96**, **C97** на основе различных диолов фенантролинового ряда (Схема 1.63) [160]. Все полученные тетриланы на основе этого лиганда мономерны.

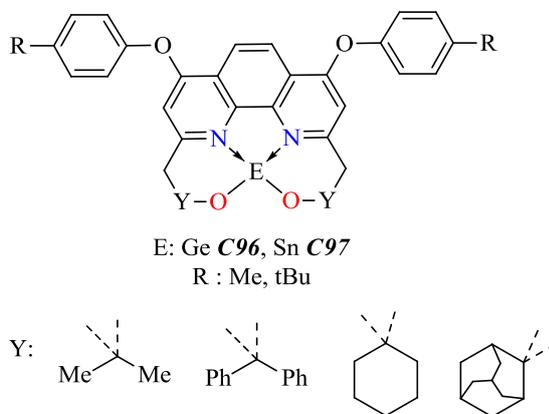


Схема 1.63.

1.4. ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ.

Наряду с фундаментальным интересом к низковалентным производным элементов 14-ой группы, растет их прикладное значение. металлоорганические и координационные соединения олова и германия, имеют большое значение в связи с их уникальным применением в электронике. Высокая прозрачность и способность оксида олова(IV) отражать ИК-излучение привели к различным применениям, таким как энергосберегающие окна для зданий, датчики газа, и прозрачные проводящие электроды в тонкопленочных солнечных элементах [161-163]. За последние несколько десятилетий был достигнут огромный прогресс в осаждении пленок Ge и SnO_x методом атомно-слоевого осаждения (ALD) [164-167]. Прекурсорами для получения оксида олова могут быть гомолептические комплексы низковалентного олова, отличающиеся простотой синтеза и масштабируемостью. Все чаще применяется новый процесс химического осаждения из раствора (CSD), который отличается низкой стоимостью при внедрении в технологические приложения. Так, пленки, приготовленные данным методом Хастером и Джорджем из β-кетоиминатов и N-алкоксикарбоксамидов элементов 14-ой группы, были признаны перспективными для применения в качестве сенсорных материалов [164-167]. Другой многообещающей особенностью производных низковалентных тетриланов является их применение в катализе. Существует множество примеров таких катализаторов для полимеризации лактида, цианосилилирования или гидроборирования карбонильных соединений [137, 168-170].

Катализ переходными металлами долгое время затмевал органокатализ для различных превращений. Однако из-за токсичности, меньшей распространенности и более высоких затрат химии-синтетики переключают свои интересы на более экономичные, экологичные, легкодоступные и распространенные катализаторы в качестве альтернативы катализаторам из переходных металлов для аналогичных органических превращений. Есть несколько сообщений о N-гетероциклических карбенах, действующих исключительно как органокатализаторы или стабилизирующих переходные металлы в качестве вспомогательного лиганда [14, 20, 90, 170, 171]. Тем не менее, границы каталитических возможностей тяжелых гетероциклических тетриленов, а именно гермилена и станнилена, находятся на стадии активного изучения.

1.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

В целом, в представленном обзоре подробно обсуждается современное состояние (2016-2022) области химии тяжелых аналогов карбенов: синтез, реакционная способность, применение органических производных Ge(II), Sn(II) и Pb(II). Рассматриваются вопросы связывания тяжелых тетриленов и то, как распределение электронной плотности или наличие вакантных p-орбиталей приводит к амбифильной природе более тяжелых аналогов карбенов. Для получения индивидуальных мономерных тяжелых тетриленов необходим оптимальный стерический и электронный баланс, поэтому было использовано множество стратегий, начиная от хелатирования с помощью лигандов пинцера типа и заканчивая гомоконъюгацией. Низковалентные производные элементов 14-ой группы обладают уникальной реакционной способностью из-за меньшего зазора HOMO-LUMO и могут осуществлять реакции, аналогичные переходным металлам, например, активацию малых молекул по механизму окислительного присоединения. Недавно соединения этого типа нашли свое применение в качестве органокатализаторов для различных процессов. В заключение следует отметить, что захватывающая химия, демонстрируемая металленами, открывает новые возможности для их использования в различных областях химической науки.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Синтез и особенности строения гермиленов и плюмбиленов на основе бидентатных N-замещенных *o*-аминофенолов [172-176].

Для синтеза *o*-амидофенолятных гермиленов и плюмбиленов R^EAPe (где E = Ge, Pb) было апробировано несколько синтетических подходов (Схема 2.1).

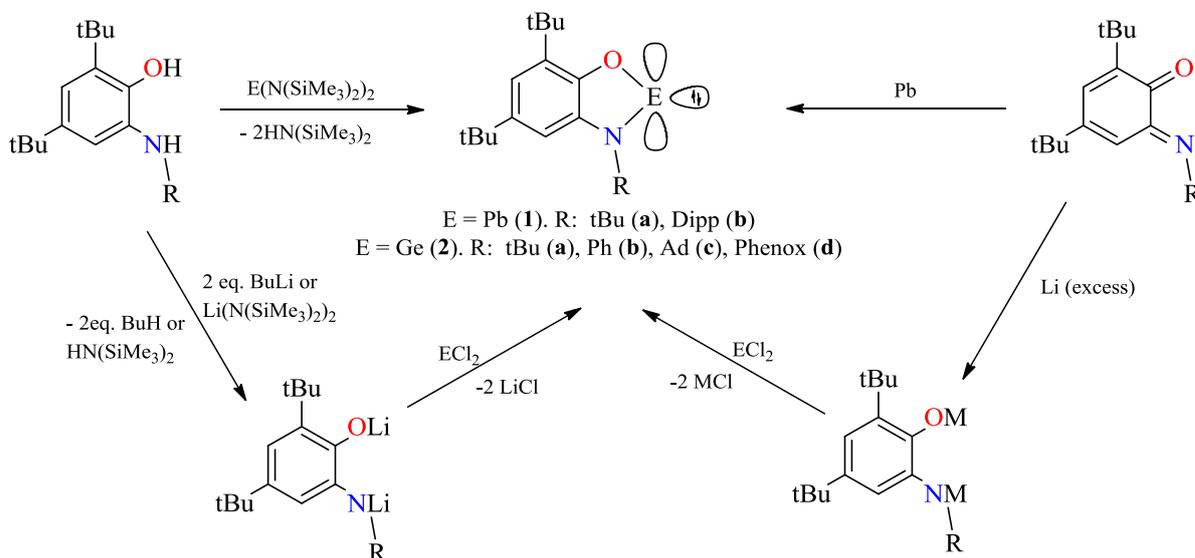


Схема 2.1.

Реакция элиминирования амина между соответствующим N-алкил(арил)-замещённым *o*-аминофенолом и бис-(бис(триметилсилил)амидом)элемента(II) является универсальным методом для получения производных германия и свинца. Взаимодействие реагентов заканчивается в течение часа при 25°C в Et₂O и приводит к образованию целевых продуктов с высокими выходами (>80%). Второй синтетический подход, связанный с металлизацией аминофенола *n*-бутиллитием в THF с последующей обменной реакцией полученной дилитиевой соли с дихлоридом элемента, более предпочтителен для синтеза соединений свинца. Для обеспечения максимальных выходов в данном случае необходимо использовать свежеприготовленный и тщательно высушенный PbCl₂. Этот способ, однако, не теряет актуальности и для получения комплексов низковалентного германия. Выбор метода синтеза в каждом конкретном случае так же зависит от природы исходного лиганда. Так, для получения комплекса свинца **1b** был предложен *третий* путь, а именно прямой синтез плюмбилена по реакции металла с соответствующим 3,5-ди-*трет*-бутил-(N-2,6-ди-изопропил-фенил)-*o*-иминохиноном (^{dipp}ImQ) (Схема 2.1). Синтез гермилена **1d** осуществляли восстановлением 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она (^{Phenox}ImQ) щелочными металлами, с последующей реакцией обмена между дилитиевой соли с дихлоридом диоксидом германия (GeCl₂·diox). Все комплексы низковалентных элементов 14-ой группы с *o*-амидофенолятными лигандами

крайне чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Все шесть комплексов низковалентных германия и свинца были выделены с высокими выходами (от 67% и до 81%), и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Молекулы плюмбиленов R_4APb **1a** и **1b** димеризуются в кристаллическом состоянии посредством сильных межмолекулярных $Pb \cdots N$ или $Pb \cdots O$ взаимодействий (Рисунок 2.1).

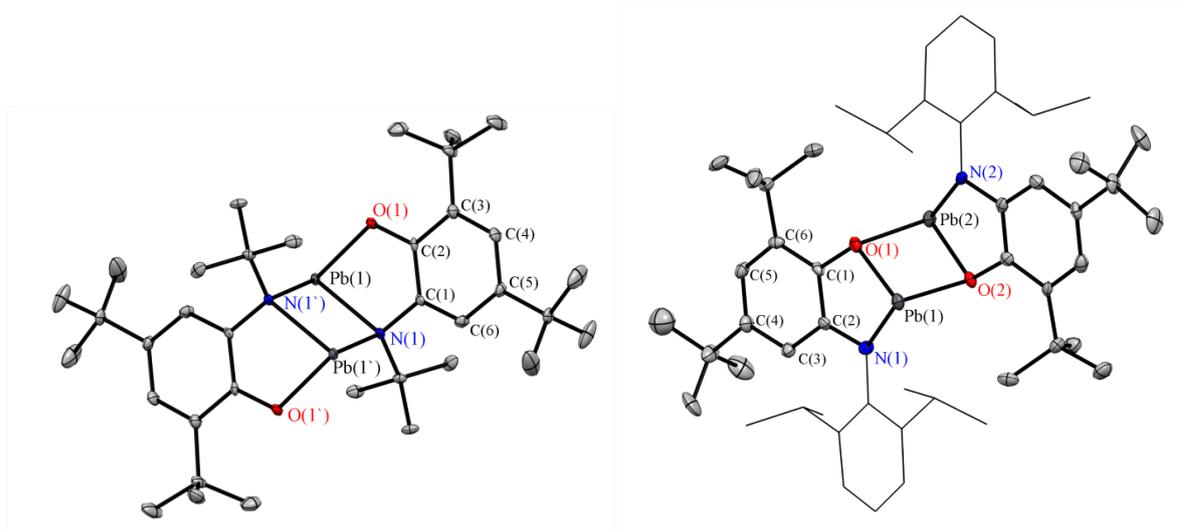


Рисунок 2.1. Молекулярное строение димерных плюмбиленов **1a** (слева) и **1b** (справа). Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности.

Примечательно, что димер **1a** подобно опубликованному станнилену $t^{Bu}APSn$ [177] образуется за счет двух сильных $Pb \cdots N$ контактов ($2.422(3) \text{ \AA}$), которые значительно длиннее ковалентных $Pb(1)-N(1)$ связей ($2.317(3) \text{ \AA}$). Напротив плюмбилен **1b**, по аналогии сродственным ему производным олова(II) [178], благодаря сильно стерически загруженному азотному центру, димеризуется посредством $Pb \cdots O$ взаимодействий ($2.350(4)-2.358(4) \text{ \AA}$). Атом металла в плюмбилене имеет искаженное тригонально-пирамидальное окружение, образованное атомами O(1), N(1), N(1A) в **1a** и O(1), N(1), O(2) и O(2), N(2), O(1) для атомов Pb(1) и Pb(2) в **1b** соответственно. В вершинах пирамид располагается стереохимически активная неподеленная пара электронов низковалентного металла. Амидофенолятные лиганды в димере **1a** параллельны друг другу или образуют диэдральный угол 4.23° в **1b**. Атомы свинца в **1b** удалены от плоскостей хелатных лигандов на 0.625 \AA для Pb(2) и 0.649 \AA для Pb(1). Такое отклонение вызвано отталкиванием между атомами свинца, которые отделены друг от друга на $3.4626(3) \text{ \AA}$. Это расстояние значительно меньше двойного Ван-дер-Ваальсова радиуса для свинца (4.6 \AA).

В отличие от более тяжелых аналогов, синтезированные O,N-гетероциклические гермилены R_4APGe в кристаллическом состоянии мономерны и не образуют межмолекулярных донорно-

акцепторных E-O и E-N контактов, характерных для димерных производных свинца и олова [177, 178]. Молекулярное строение соединений **2a-d** представлено на рисунках 2.2-2.5 соответственно.

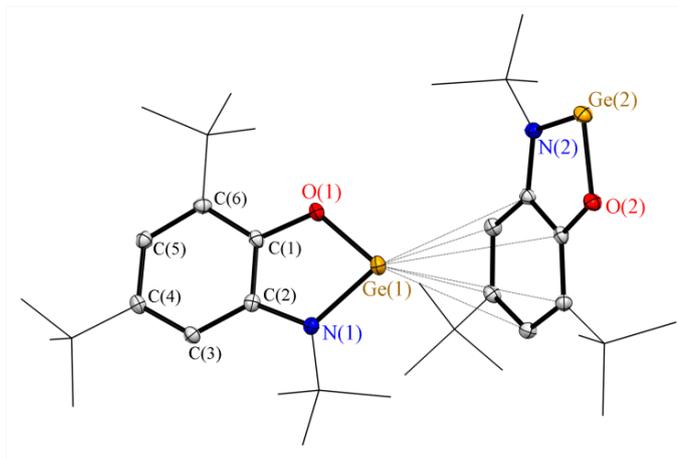


Рисунок 2.2. Молекулярное строение гермилена ^tBuAPGe **2a**. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности.

Тем не менее, в кристаллической ячейке соединений ^tBuAPGe **2a** и PhAPGe **2b** отчетливо наблюдается формирование межмолекулярных взаимодействий Ge-η⁶-арил. В гермилене **2a** это взаимодействие осуществляется между атомом германия и ароматической системой амидофенолятного лиганда соседней молекулы (рис.2.2). В результате такого контакта в кристалле образуются бесконечные цепи. Детальный анализ данных РСА соединения **2b** демонстрирует наличие многочисленных межмолекулярных контактов, определяющих его кристаллическую упаковку. По крайней мере, три различных типа взаимодействий способствуют формированию двухрядных цепей (рис.2.3).

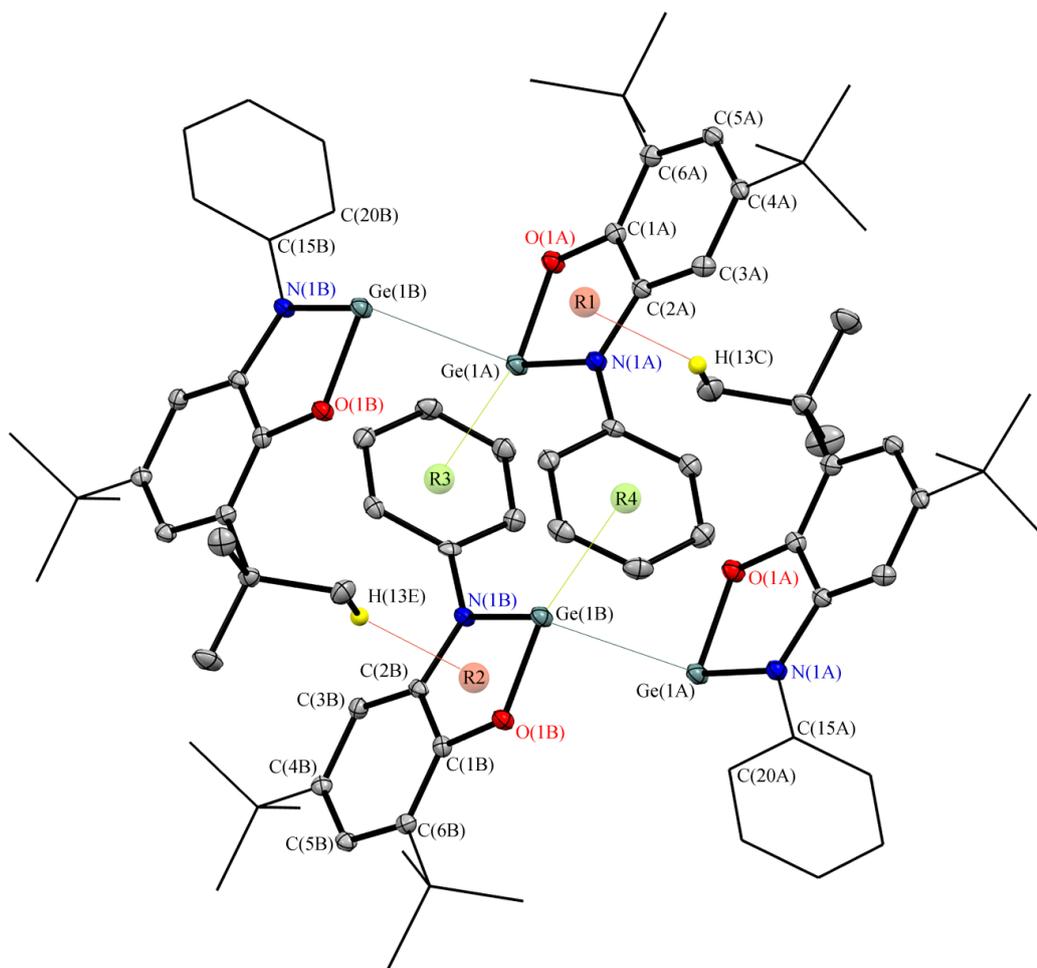


Рисунок 2.3. Изображение фрагмента кристаллической упаковки **2b**. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности, за исключением H(13A) и H(13B) .

Цепочки в кристаллах гермилена **2b** образуются за счет $\text{C-N}_{\text{Me}} \dots \pi$ -хелатных взаимодействий. Расстояния $\text{H}(13\text{C}) \dots \text{R1}_{\text{centroid}}$ и $\text{H}(13\text{E}) \dots \text{R2}_{\text{centroid}}$ (рис. 2.3) составляют 2.59(5) и 2.68(4) Å соответственно (расстояния $\text{C}(13\text{A}) \dots \text{R1}_{\text{centroid}}$ и $\text{C}(13\text{B}) \dots \text{R2}_{\text{centroid}}$ составляют 3.471(4) и 3.503(3) Å) и удовлетворяют условиям существования этого типа связей [179]. Контакты этого типа все чаще подвергаются тщательному анализу, так как вносят значительный вклад в кристаллическую упаковку соединений с хелатированными атомами металлов 14-ой группы [180]. Ряды внутри цепочек связаны взаимодействиями типа $\text{Ge} \dots \pi$ -арил и $\text{Ge} \dots \text{Ge}$. Первые хорошо известны для соединений низковалентных элементов 14-ой группы [181, 182]. $\text{Ge}(1\text{A}) \dots \text{R3}_{\text{centroid}}$ и $\text{Ge}(1\text{B}) \dots \text{R4}_{\text{centroid}}$ (рис. 2.3) составляют 3.379(2) и 3.437(2) Å соответственно. По-видимому, в результате этого взаимодействия арильные заместители в молекулах А и В по-разному ориентированы относительно плоскости металлоциклов: торсионные углы $\text{C}(2\text{A})\text{N}(1\text{A})\text{C}(15\text{A})\text{C}(20\text{A})$ и $\text{C}(2\text{B})\text{N}(1\text{B})\text{C}(15\text{B})\text{C}(20\text{B})$ составляют $-57.4(4)^\circ$ и $61.4(4)^\circ$

соответственно. Также наблюдается слабый контакт между двумя металлоцентрами соседних молекул соединения **2b** с расстоянием Ge(1A)...Ge(1B) 3.1518(4) Å, который приводит к образованию бесконечных цепей в кристалле гермилена ^{Ph}APGe **2b**. Необходимо отметить, что эти расстояния Ge-Ge значительно превышают двойные ковалентные радиусы атома Ge(II) (2.5 Å [183]) и существенно короче двойных ван-дер-ваальсовых радиусов (4.0 Å). Такие взаимодействия Ge...Ge довольно редки, но они могут играть важную роль, например, при формировании полупроводниковых материалов на основе халькогенидов германия [184]. В дополнение к вышеупомянутым контактам, в кристаллической упаковке **2b** реализуются слабые взаимодействия C_{Me}...π-арил (C_{Me}...π-арил_{centroid}: 3.740(4) Å; H_{Me}...π-арил_{centroid}: 2.92(5) Å) и C_{aryl}...π-арил (Т-образный π-стекинг; C_{aryl}...π-арил_{centroid}: 3.682(4) Å, H_{aryl}...π-aryl_{centroid}: 2.91(5) Å) между молекулами соседних цепей.

На рисунке 4 представлены поверхности Хиршфельда. Контакты с расстояниями, равными сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, представлены как белые области, а контакты с расстояниями меньше и больше ван-дер-ваальсовых радиусов представлены красным и синим цветами, соответственно. Большая область, обозначенная как 1 на рис. 2.4, представляет собой контакт Ge...Ge, приписываемый взаимодействию Ge(1A)...Ge(1B). Красное пятно, помеченное как 2, характеризует C_H...π-хелат, а красные области, помеченные 3, отвечают Ge...π-арильным. Перечисленные выше взаимодействия определяют связывание молекул в двухрядные цепи. C_Haryl...π-aryl контакты (рис.2.4, метки 4) отвечают за Т-образное π-стекинг взаимодействие между цепями в кристалле.

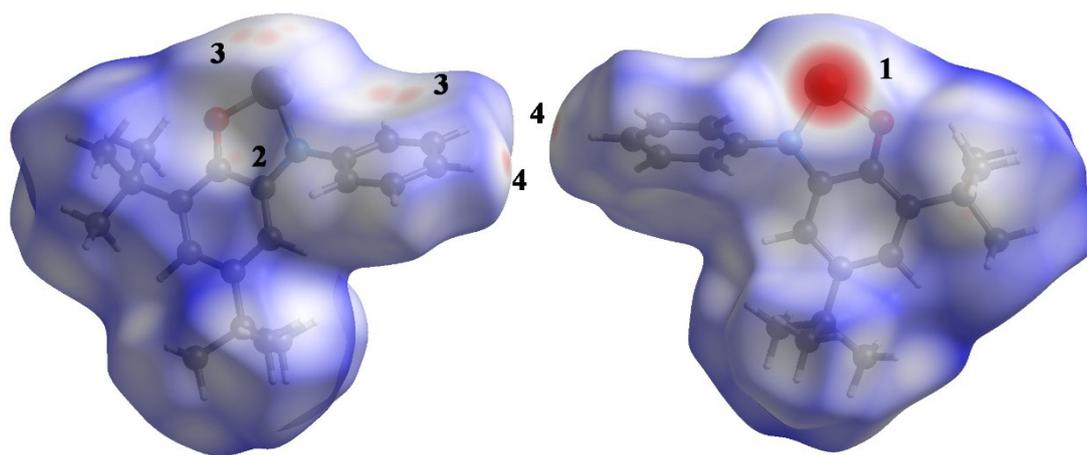


Рисунок 2.4. Поверхность Хиршфельда **2b** (молекула А), отображенная в двух ориентациях: вид спереди (слева) и вид сзади (справа).

Наличие многочисленных межмолекулярных контактов отражается на появлении окраски кристаллической фазы соединения **2b**. Кристаллы гермилена **2b** интенсивно красные в отличие от его бесцветного *N-tert*-бутилзамещенного аналога ^{t-Bu}APGe **2a**. TD DFT расчеты

изолированной молекулы **2b** показали, что длинноволновый π - π^* переход должен наблюдаться при 345 нм. (рис. 2.5, линия b), что хорошо согласуется с экспериментальным электронным спектром для **2b** в гептane, где данная полоса наблюдается при 368 нм (рис. 2.5 и 2.6 линия a).

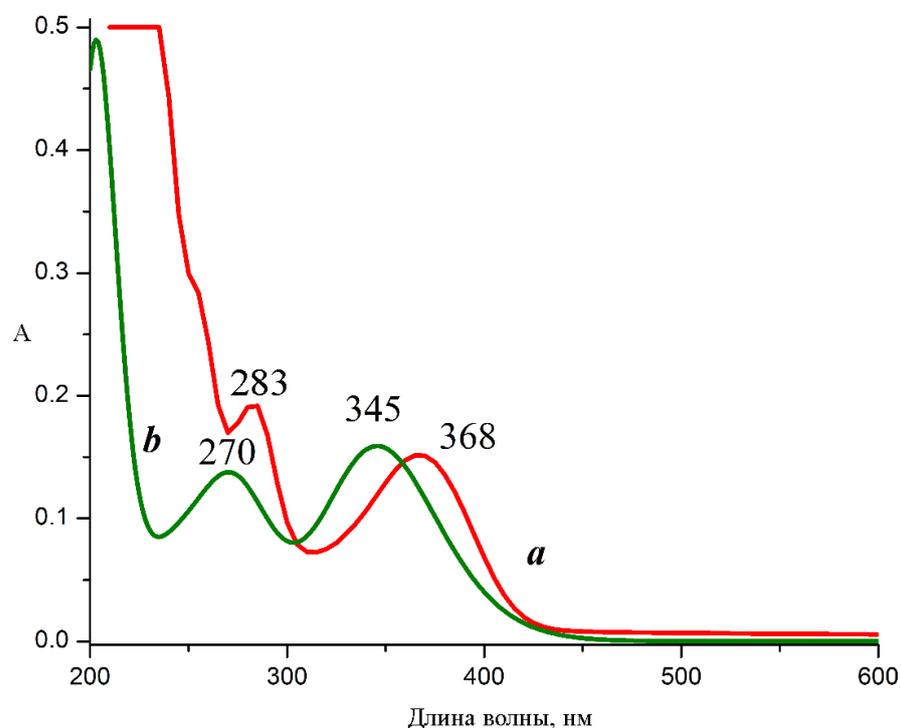


Рисунок 2.5. Сравнение экспериментального (a) в растворе гептана и теоретического TD-РВЕ0/Def2-TZVP (b) УФ-видимого спектра **2b**.

Подобный спектр получен и для раствора t -BuAPGe в гексане ($\lambda_{\max}=360$ нм [185]). Электронный спектр поглощения кристаллического образца **2b** демонстрирует широкую полосу при 462 нм с плечом при ~ 530 нм (рис. 2.6 линия b), что хорошо соответствует наблюдаемой красной окраске.

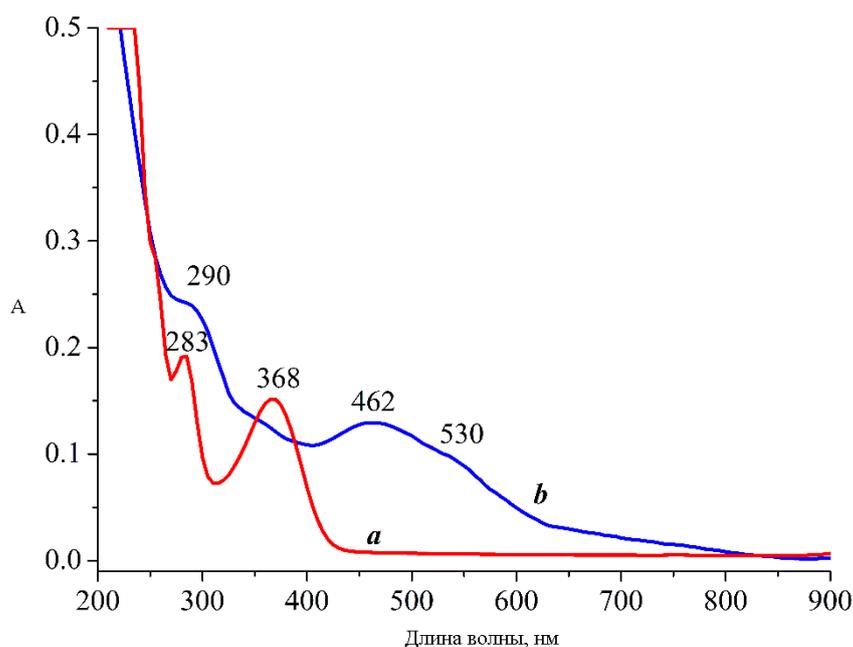


Рисунок 2.6. УФ-видимые спектры для кристаллического образца **2b** (*b*) и его раствора в гептане (*a*).

По всей видимости, межмолекулярные контакты (рис. 2.3), наблюдаемые в кристаллах **2b**, приводят к возникновению дополнительных электронных переходов и являются причиной значительного батохромного сдвига π - π^* перехода и появления окраски. В растворе такие слабые контакты разрушаются, и наблюдаемый электронный спектр соответствует теоретически рассчитанному.

Замена N-фенильного заместителя на стерически затрудненный насыщенный адамантил приводит к значительному уменьшению числа межмолекулярных взаимодействий, наблюдаемых в кристалле соединения **2c** по сравнению с **2b**. Тем не менее, анализ поверхности Хиршфельда выявил два типа значимых контактов в кристаллической упаковке **2c**. На рис. 2.8 представлена молекулярная структура гермилена **2c** и поверхности Хиршфельда. Область, обозначенная 1 на рис. 2.7, представляет Ge-Ge, а красные пятна, обозначенные 2, -CH(tBu)... π -aryl контакты. Контакт Ge-Ge существенно длиннее в **2c** (3.9670(4) Å) в сравнении с **2b** (3.1518(4) Å) и вносит вдвое меньший вклад (0.2 против 0.5%) в общую упаковку кристалла. Для сравнения, такие металлофильные контакты в оловоорганическом аналоге соединения **2c** и межмолекулярные связи олово-азот образуют бесконечные одномерные цепочки в кристалле [186].

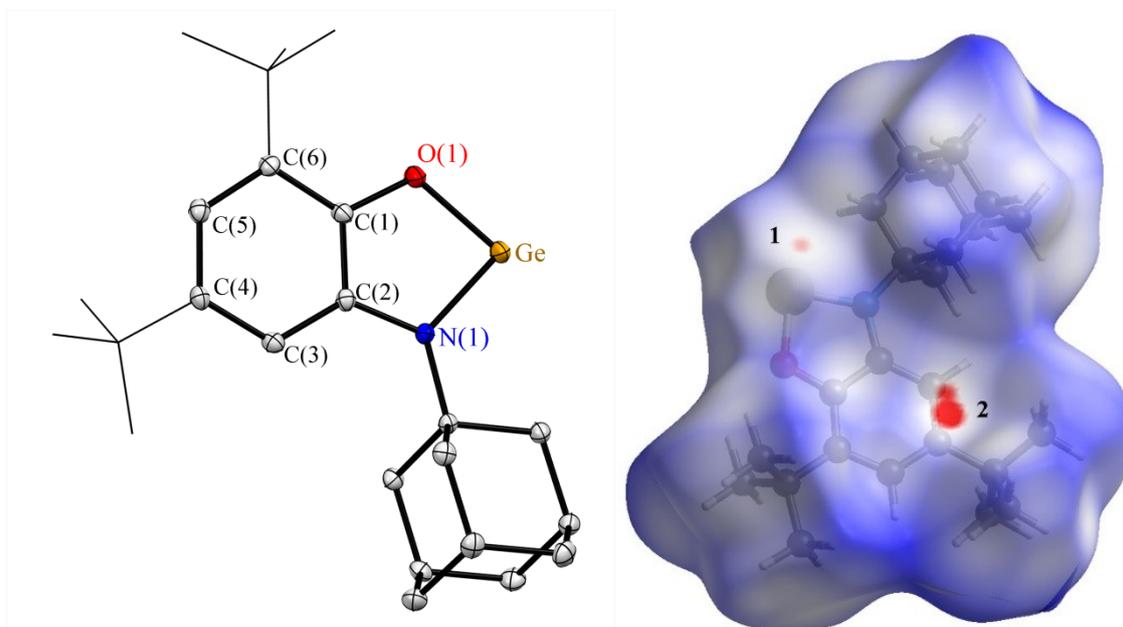


Рисунок 2.7. Молекулярное строение гермилена ^{Ad}APGe **2c**. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности. Поверхность Хиршфельда для **2c**, отображенная с помощью d_{norm} .

Молекулярное строение гермилена **2d** на основе 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она показано на рисунке 2.8. Он, как и гермилены на основе менее объемных лигандов, мономерен в кристаллическом состоянии и не образует межмолекулярных контактов Ge...O и Ge...N между соседними фрагментами. Значение угла NGeO ($86.00(5)^\circ$) характерно для соединений такого класса. Между соседними мономерными гермиленовыми фрагментами в кристалле реализуется взаимодействие Ge... $\pi_{арил}$ (3.25 \AA), за счет которого в кристаллической упаковке **2d** формируются соответствующие цепочки.

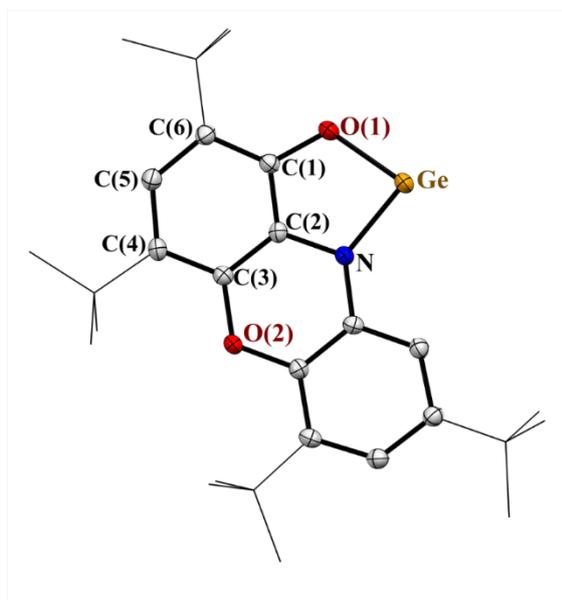


Рисунок 2.8. Молекулярное строение гермилена ^{PhenoX}APGe **2d**. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности.

Распределение длин связей в ароматических *o*-амидофенолятных циклах соединений **1-2** характерны для дианионной формы используемых редокс-активных лигандов[187] и полностью отвечают предложенным структурным формулам (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Избранные длины связей для серии тетриленов **1-2**.

Связь	^{tBu} APPb 1a	^{dipp} APPb 1b	^{tBu} APGe 2a	^{Ph} APGe 2b	^{Ad} APGe 2c	^{PhenoX} APGe 2d
	<i>d</i> , Å					
E-N	2.317(3)	2.195(6)	1.8670(12)	1.858(2)	1.8507(16)	1.8785(13)
E-O	2.161(3)	2.260(4)	1.8289(11)	1.833(2)	1.8197(13)	1.8297(16)
C(1)-O(1)	1.348(5)	1.385(7)	1.3602(18)	1.367(3)	1.360(2)	1.3501(19)
C(2)-N(2)	1.447(5)	1.397(8)	1.3993(19)	1.397(3)	1.406(2)	1.4011(12)
C(1)-C(2)	1.411(6)	1.416(9)	1.407(2)	1.409(4)	1.409(2)	1.3912(15)
C(2)-C(3)	1.389(5)	1.386(9)	1.404(2)	1.392(4)	1.396(3)	1.3983(15)
C(3)-C(4)	1.383(6)	1.406(9)	1.386(2)	1.388(4)	1.393(2)	1.4074(15)
C(4)-C(5)	1.398(6)	1.392(10)	1.406(2)	1.396(4)	1.395(3)	1.4052(16)
C(5)-C(6)	1.393(6)	1.390(9)	1.397(2)	1.400(4)	1.401(2)	1.3942(16)
C(6)-C(1)	1.417(6)	1.387(9)	1.403(2)	1.397(4)	1.398(2)	1.3954(15)
Угол	ω, град					
O(1)EN(1)	76.97(11)	73.68(18)	86.18(5)	85.95(9)	86.79(6)	86.00(5)

2.2. Реакционная способность металленов 14-ой группы на основе бидентатных N-замещенных *o*-аминофенолов.

o-Амидофенолятные производные, обсуждающиеся в данной работе, кроме классической реакционной способности, обусловленной наличием низковалентного металла (реакции окислительного присоединения, реакции с основаниями и кислотами Льюиса), характеризуются наличием редокс-активного лиганда, позволяющим расширить окислительно-восстановительные свойства комплексов и перенести реакционный центр с металла на лиганд (Схема 2.2).

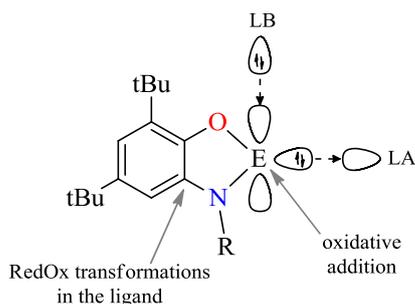


Схема 2.2.

Рассмотрим каждый тип реакций характерных для металленов 14-ой группы более детально.

2.2.1. Реакции окислительного присоединения [176, 186, 188].

Металлоорганические халькогенидные соединения элементов 14-ой группы являются хорошо известными прекурсорами для получения халькогенидно-тетриленовых нанокристаллов [134, 135] и кластеров, обладающих перспективными оптоэлектронными и полупроводниковыми свойствами [189-192]. В последние десятилетия было изучено большое разнообразие различного размера кластеров такого рода, содержащих дополнительно различные переходные и непереходные металлы или сочетающих и те и другие [193, 194]. Наиболее распространенным путем синтеза соединений со связью E-Ch являются реакции окислительного присоединения или окислительного внедрения низковалентного атома тетрилена к халькогенидным прекурсорам.

Так, было установлено, что O,N-гетероциклические гермилены **2a,c** активно реагируют с серой (Схема 2.3). Реакции протекают количественно в течение нескольких минут, при комнатной температуре и сопровождается окислением атома германия до четырехвалентного состояния. Взаимодействие с халькогенами не затрагивает окислительно-восстановительное состояние редокс-активного лиганда и приводит к образованию *o*-амидофенолятов германия(IV) **4a,b**.

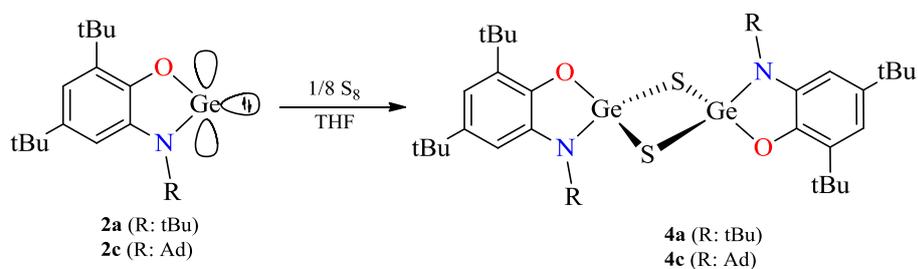


Схема 2.3.

Соединения **4a,c** представляет собой ярко-желтые кристаллические вещества, чувствительные к кислороду и влаге воздуха, плохо растворимые в большинстве органических растворителей. В отличие от реакции с серой, гетерогенное взаимодействие гермиленов с аморфным селеном не протекает даже при нагревании. По данным РСА молекула **4a** (рис 2.9.) представляет собой два амидофенолятных германиевых хелатных цикла, связанных между собой двумя сульфидными мостиками. Атомы германия имеют тетраэдрическое окружение, связи Ge(1)-S(1,2) и Ge(2)-S(2,1) не выравнены, попарно равны 2.211(2) и 2.242(2) Å соответственно и формируют прямоугольный четырехчленный цикл Ge₂S₂.

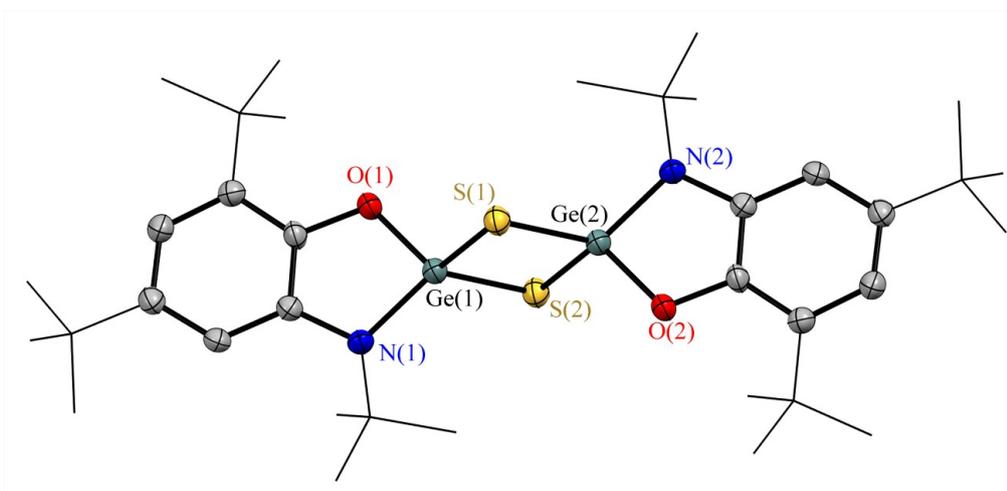
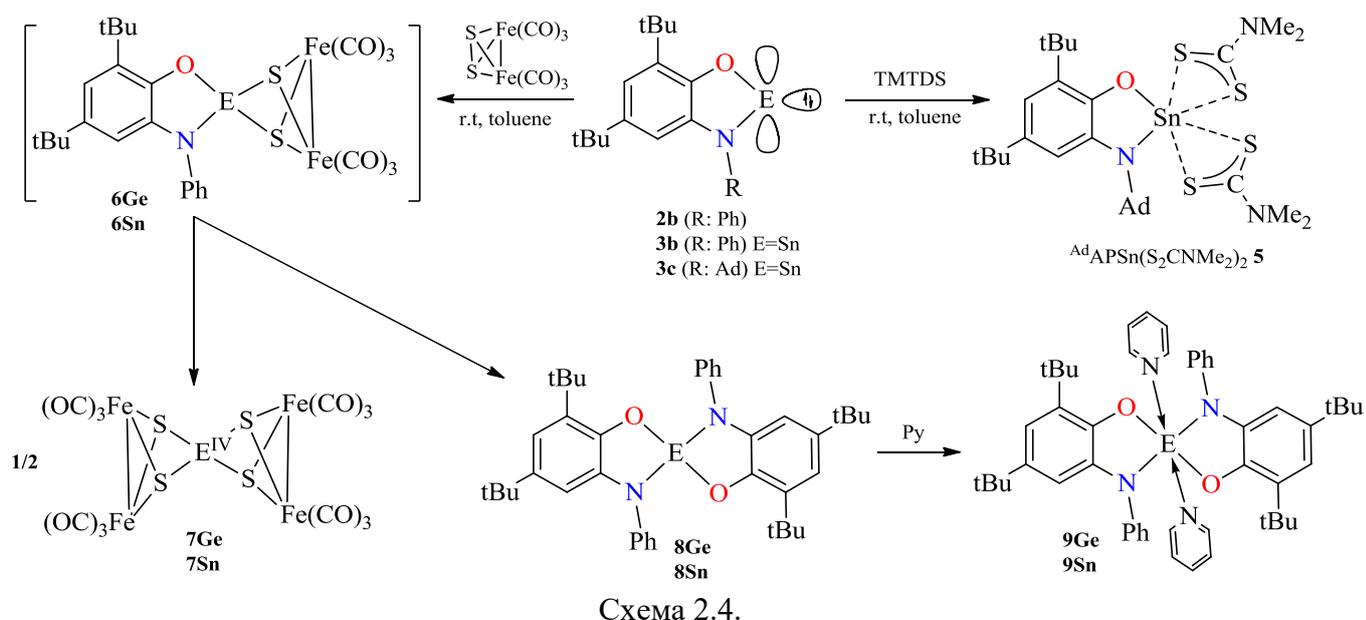


Рисунок 2.9. Молекулярная структура комплекса **4a**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Удобными реагентами для изучения реакций окислительного присоединения являются различные дисульфиды. Так, мы установили, что *o*-амидофеноляты металлов 14-ой группы **2b**, **3b,c** с легкостью вступают в реакции с тетраметилтиурамдисульфидом (TMTDS) и (μ_2 -дитио)-бис(трикарбонилжелезом) (Схема 2.4). Однако продукты внедрения низковалентного атома тетрилена по связи S-S различаются по своей устойчивости.



При взаимодействии станилена ${}^{\text{Ad}}\text{APSn}$ **3c** с TMTDS формируется фиолетовый кристаллический диамагнитный продукт $({}^{\text{Ad}}\text{AP})\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ **5**. Комплекс **5** представляет собой стабильный шестикоординированный дитиокарбаматный комплекс олова(IV) – продукт внедрения атома олова(II) по связи S-S. Молекулярное строение $({}^{\text{Ad}}\text{AP})\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ было определено методом РСА (рис 2.10). В независимой области кристаллической ячейки в **5** помимо молекулы комплекса содержится одна сольватная молекула толуола.

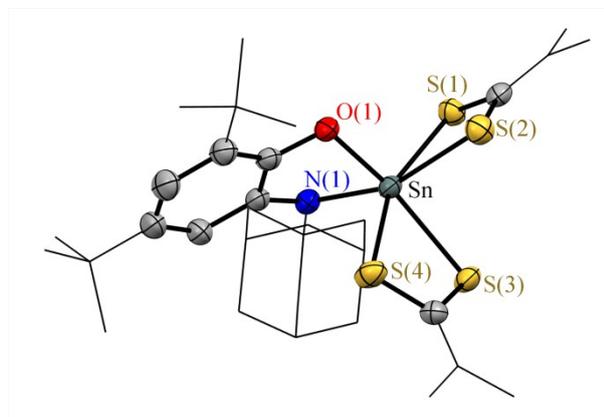


Рисунок 2.10. Молекулярная структура комплекса $({}^{\text{Ad}}\text{AP})\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ **5**. Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Координационное окружение атома металла в **5** – искаженный октаэдр. Длины связей Sn(1)–O(1) 2.034(2) и Sn(1)–N(1) 2.092(3) Å в соединении **5** меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.09 Å для Sn–O, 2.1 Å для Sn–N [183]) и близки к таковым в *o*-амидофенолятах олова(IV) [195]. Данные связи существенно короче наблюдаемых в исходном

станнилене **3c**, что хорошо согласуется с изменением степени окисления центрального атома олова(II) до олова(IV)[177].

Полученные метрические (величины связей C–O, C–N, C–C в шестичленном кольце) параметры указывают на дианионное состояние редокс-активного лиганда. Каждый дитиокарбаматный фрагмент бидентатно хелатирует металлоцентр, образуя четырехчленные циклы CS₂Sn. Углы SSnS (70.50(3)°, 70.79(3)°) в циклах близки к 70°. Длины связей Sn–S лежат в интервале значений 2.5279(8)–2.5930(8) Å. Расстояний C–S в дитиокарбаматных фрагментах близки между собой (1.718(3)–1.735(3) Å, средн. C–S = 1.728(6) Å) и указывают на значительную делокализацию заряда в рассматриваемом фрагменте [196].

Обработка растворов **2b** и **3b** в толуоле эквивалентным количеством Fe₂(μ-S₂)(CO)₆ (Схема 2.4) приводит к постепенному изменению первоначально оранжевой окраски на интенсивно красную и формированию плохо растворимых темно-красных кристаллических продуктов. Достаточно неожиданно эти кристаллические продукты были идентифицированы как неорганические тетраиолатные производные германия(IV) **7Ge** и олова(IV) **7Sn**.

Образование неорганических сульфидов **7Ge** и **7Sn** в данной реакции можно объяснить симметризацией нестабильных интермедиатов **6Sn** и **6Ge**, образовавшихся на первой стадии реакции в результате процесса внедрения (Схема 2.4). Другими продуктами их симметризации должны являться бис-*o*-амидофеноляты германия(IV) **8Ge** и олова(IV) **8Sn**. Они были выделены из реакционных смесей в виде пиридиновых аддуктов **9Ge** и **9Sn** соответственно. Все синтезированные соединения **7-9** оказались инертными по отношению к воздуху и влаге в кристаллическом состоянии. Следует отметить, что все попытки осуществить замещение карбонильной группы у атома переходного металла в Fe₂(μ-S₂)(CO)₆ или вовлечь в реакцию связь Fe–Fe не увенчались успехом. Изменение соотношения исходных реагентов не позволило получить другие продукты этого взаимодействия.

Структуры **7Ge** и **7Sn** были подтверждены рентгеноструктурным исследованием (рис. 2.11). Кристаллы комплекса **7Ge** впервые были получены и изучены в 1979 г. [197], но структура не была зарегистрирована в Кембриджской базе структурных данных. Неорганический дисульфид Ge[Fe₂(μ-S₂)(CO)₆]₂ впервые был синтезирован при взаимодействии Na₂S₂Fe₂(CO)₆ с хлоридом германия(IV) [198].

РСА исследование показывает, что **7Ge** и **7Sn** изоморфны. Два незамкнутых тетраэдрических фрагмента [Fe₂(μ-S₂)(CO)₆]₂, содержат две группы Fe(CO)₃, соединенные мостиковыми атомами серы, и ковалентную связь железо-железо. Эти фрагменты соединены через атомы S с центральным элементом (Ge или Sn), но не имеют прямых связей Fe–Ge(Sn) (рис. 12). Таким образом, центральный атом в этих соединениях четырехкоординирован и принимает искаженную тетраэдрическую геометрию с атомами халькогена в апикальных позициях с

$\tau_4(\mathbf{7Ge}) = 0,79$, $\tau_4(\mathbf{7Sn}) = 0,71$ (где $\tau = 1$ для идеального тетраэдра; $\tau = 0$ для плоского квадрата [199, 200]). Этот каркас типичен для соединений такого типа. Длины связей E-S находятся в узком диапазоне 2.222(2)-2.228(2) Å (**7Ge**) и 2.4147(4)-2.4221(4) Å (**7Sn**). Углы S(1)-ES(2) и S(3)-ES(4) равны 86.35(5), 86.00(5)° в **7Ge** и 79.70(2), 79.33(2)° в **7Sn**. В ИК-спектрах соединений **7Ge** и **7Sn** наблюдаются интенсивные колебания карбонильных групп в характерной области 2100 – 2000 см⁻¹.

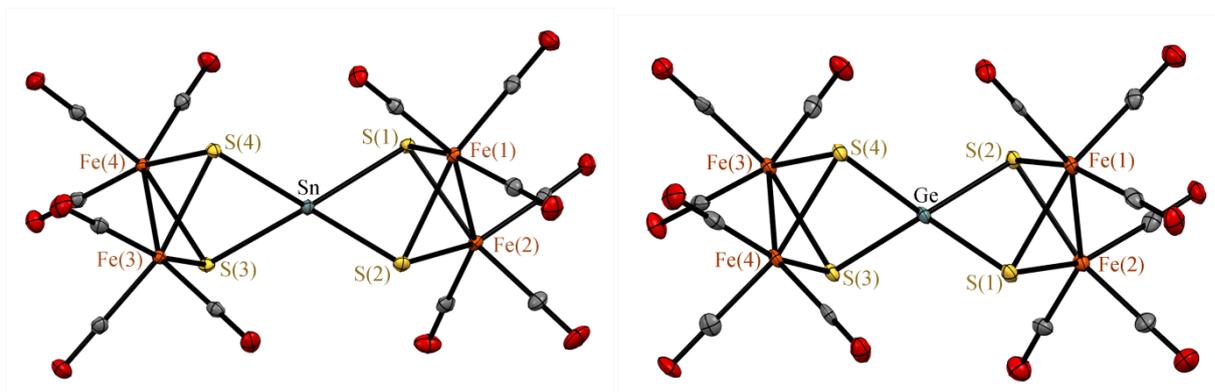


Рисунок 2.11. Молекулярные структуры комплексов $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6]_2$ **7Sn** и $\text{Ge}[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6]_2$ **7Ge**. Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью.

Атомы водорода не изображены для ясности.

Структура бис-*o*-амидофенолята германия(IV) (^{Ph}AP)₂GePy₂ **9Ge** и изображена на рисунке 2.12. Центральный атом в **9Ge** имеет почти идеальное октаэдрическое окружение с транс - расположением лигандов. Атом Ge в комплексе **9Ge** лежит в центре инверсии, поэтому оба фрагмента NCCO дианионных *o*-амидофенолятных лигандов находятся в одной плоскости. Геометрические параметры редокс-активных лигандов O(1)-C(1) 1,372(2), N(1)-C(2) 1,394(3) Å в **9Ge** лежат в диапазоне длин связей, характерных для дианионной формы *o*-иминобензохиноновых лигандов [187]. Необходимо отметить, что структуры **9Ge** и **9Sn** заметно отличаются от известных бис-*o*-амидофенолятных производных германия(IV) и олова(IV). Ранее было установлено, что соединение Ge(IV), содержащее два дианионных *N*-2,6-диизоприпилфенил замещенных *o*-амидофенолятных лиганда, имеет тетраэдрическую структуру [201] и никакие молекулы растворителя не могут координироваться на стерически затрудненный германиевый центр. Олово(IV) с двумя такими же лигандами образует пентакоординированный тетрагонально-пирамидальный комплекс с одной координированной молекулой растворителя [178]. *N*-*tert*-бутилзамещенный *o*-аминофенол позволяет получить гексакоординированный бис-*o*-амидофенолят олова(IV) $\text{Sn}^{(\text{tBu})\text{AP}}_2(\text{Py})_2$, который, однако, демонстрирует *цис*-расположение лигандов в координационной сфере металла [202], по сравнению с *транс*-расположением арилзамещенных лигандов в **9**.

Длины связей Ge-O (1.865(2) Å) и Ge-N (1.911(5) Å) в **9Ge** меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (Ge-O: 2,02 Å; Ge-N: 2,03 Å [183]) *N*-*трет*-бутилзамещенный *о*-аминофенол позволяет получить гексакоординированный бис-*о*-амидофенолят олова(IV) Sn(^tBuAP)₂(Py)₂, который, однако, демонстрирует *цис*-расположение лигандов в координационной сфере металла [201]. *N*-*трет*-бутилзамещенный *о*-аминофенол позволяет получить гексакоординированный бис-*о*-амидофенолят олова(IV) Sn(^tBuAP)₂(Py)₂, который, однако, демонстрирует *цис*-расположение лигандов в координационной сфере металла. Расстояния Ge-N_{Py} (2.179(2) Å) больше суммы ковалентных (2.03 Å [183]), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.5 Å [183]) соответствующих элементов, что указывает на донорно-акцепторный характер этого взаимодействия.

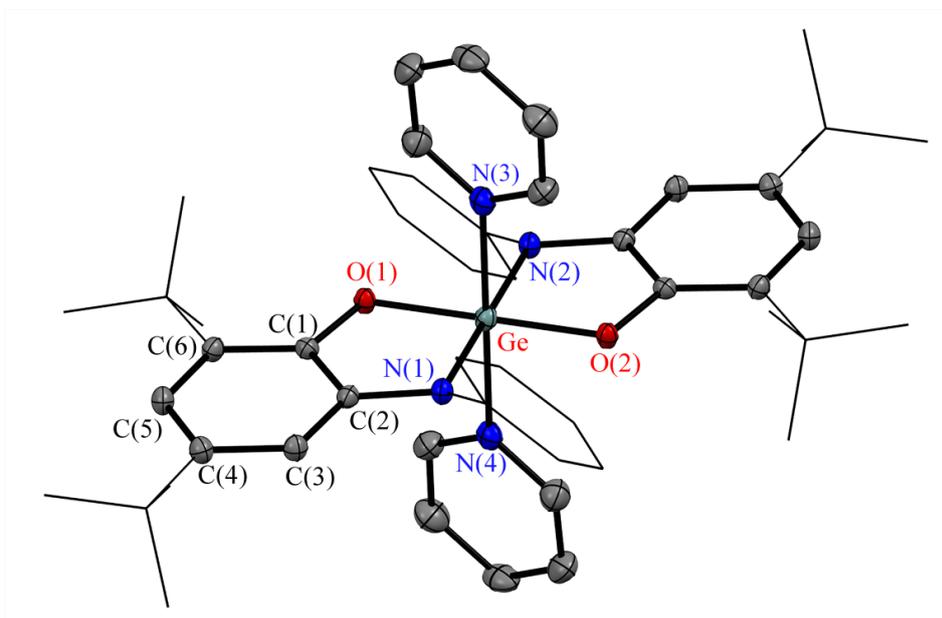


Рисунок 2.12 . Молекулярная структура комплекса (^{Ph}AP)₂GePy₂ **9Ge** для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

В ходе вышеописанных реакций восстановительная функция редокс-активного лиганда не была затронута. Это позволяет утверждать, что для металленов **2b** и **3b** в данных условиях преобладает восстановительная способность низковалентного центра. Интересно отметить, что недавно сообщалось о схожем поведении соединения германия(II) в реакции с [Fe₂(μ-S₂)(CO)₆]₂ на основе стерически загруженного 9,10-фенантрендиимина, однако в данном случае - симметризация первичного продукта внедрения германия по связи S-S не протекает и удается выделить и охарактеризовать смешенно-лигандный продукт окислительного присоединения [203].

Окислительное присоединение или внедрение низковалентных производных по связи элемент–элемент это достаточно надежный и распространенный способ для синтеза не только

производных со связью E-Ch, но и гетерометаллических производных со связью переходный металл–тетрилен [204, 205]. Мы обнаружили, что взаимодействие амидофенолята германия(II) **2b** с циклопентадиенилкарбонилами переходных металлов $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, n = 2$; $\text{M} = \text{W}, n = 3$) приводит к формированию новых биметаллических комплексов (**10a** и **10b**) с хорошими выходами согласно схеме 2.5. Реакция полностью заканчивается за 24 ч при комнатной температуре в растворе толуола. Конечные соединения были выделены в виде твердых кристаллических продуктов красно-коричневого цвета. Соединения **10a** и **10b** стабильны на воздухе в кристаллическом состоянии в течение нескольких дней, однако их растворы медленно разлагаются в аэробной атмосфере. Необходимо отметить, что реакция гермилена **2b** с участием соединения никеля $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ в аналогичных условиях не сопровождается видимым изменением цвета реакционной смеси. Нам не удалось выделить и охарактеризовать индивидуальные вещества из данной реакционной смеси.

Образование диамагнитных амидофенолятных комплексов **10a** и **10b** подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектры демонстрируют хорошо разрешенный спектр при комнатной температуре, в котором наряду с протонами *o*-амидофенолятного фрагмента наблюдается единственный дополнительный сигнал, отвечающий циклопентадиенильным заместителям. Спектр ЯМР ^{13}C в диагностической области карбонильных атомов углерода показывает только два пика для **10a** и три пика для **10b**. Это указывает на эквивалентность двух фрагментов с переходными металлами в координационной сфере атома Ge в растворах комплексов.

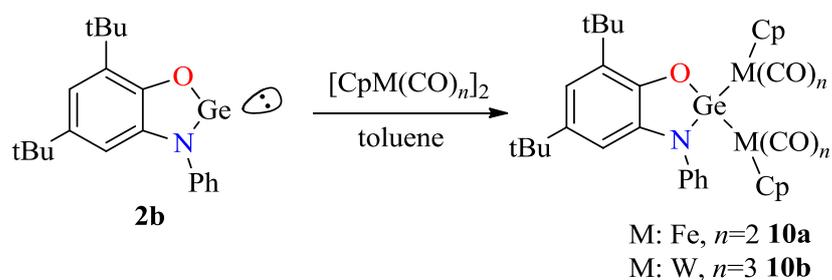


Схема 2.5.

Согласно полученным рентгеноструктурным данным, координационные полиэдры атомов германия в этих соединениях представляют собой искаженные тетраэдры. Молекулярные структуры **10a** и **10b** схожи между собой и представлены на рис. 2.13, соответственно, а избранные длины связей и величины углов в этих комплексах приведены в табл. 2.2.

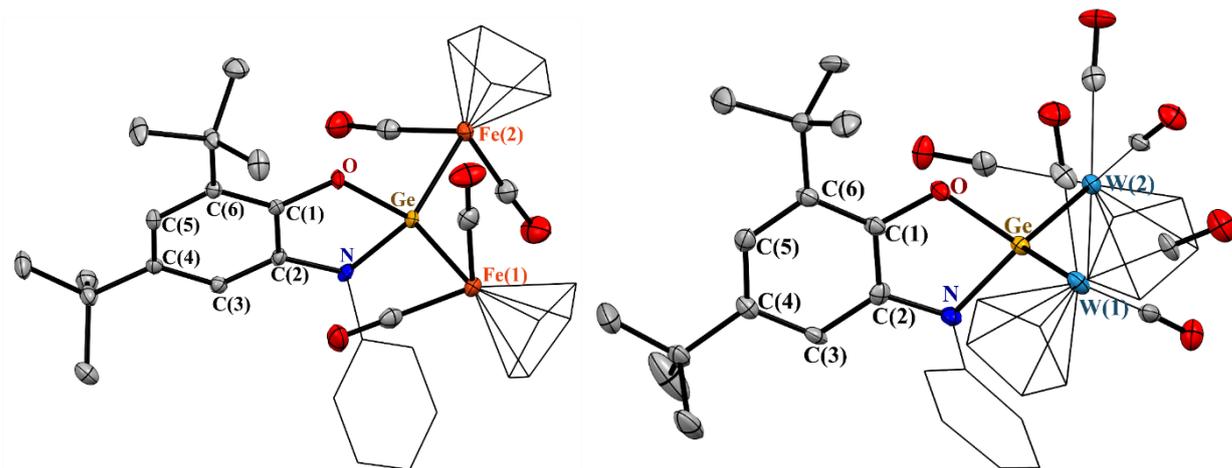


Рисунок 2.13. Молекулярные структуры комплексов $^{\text{Ph}}\text{APGeRu}_2$ **10a** и **10b**. Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

В каждом из этих комплексов амидофенолятный фрагмент $^{\text{R}}\text{APGe}$ связан с двумя фрагментами $\text{CrM}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$ для **10a**; $\text{M} = \text{W}$, $n = 3$ для **10b**) за счет связи $\text{Ge}-\text{M}$. Углы OGeN $87.09(8)^\circ$ (**10a**) и $86.4(2)^\circ$ (**10b**) типичны для подобных производных $\text{Ge}(\text{IV})$ [201] и лишь немногим больше аналогичного угла в исходном комплексе **2b** ($85.95(9)^\circ$). Длины связей $\text{C}-\text{O}$ $1.367(2)$ (**10a**), $1.371(7)$ (**10b**) и $\text{C}-\text{N}$ $1.414(3)$ (**10a**), $1.395(8)$ (**10b**) в амидофенолятных лигандах лежат в характерном диапазоне $1.35\text{--}1.42 \text{ \AA}$ и сопоставимы с аналогичными величинами в амидофенолятах четырехвалентных металлов. В целом геометрические параметры этого лиганда типичны для O,N -координированных амидофенолятных дианинов [195, 201, 202]. Угол WGeW $127.06(2)^\circ$ в **10b** несколько больше, чем FeGeFe $123.02(2)^\circ$ в **10a** и, по-видимому, обусловлен более высокой стерической нагрузкой координационной сферы германия за счет более объемных металлоорганических фрагментов $\text{CrW}(\text{CO})_3$ по сравнению с $\text{CrFe}(\text{CO})_2$. Длины связей $\text{Ge}-\text{Fe}$ в **10a** равны $2.3782(4)$, $2.3867(4) \text{ \AA}$. Расстояния $\text{Ge}-\text{W}$ ($2.6987(7)$, $2.7027(7) \text{ \AA}$) в **10b** лишь немногим отличаются от таковых в $[\text{CrW}(\text{CO})_3]_2\text{GeCl}_2$ [206].

Таблица 2.2. Избранные длины связей и углы для соединений **10a** и **10b**

Связь	10a	10b
	<i>d</i> , Å	
Ge-N	1.921(2)	1.909(5)
Ge-O	1.849(2)	1.854(4)
C(1)-O	1.367(3)	1.371(7)
C(2)-N	1.414(3)	1.395(8)
C(1)-C(2)	1.403(3)	1.395(8)
C(2)-C(3)	1.385(3)	1.412(8)
C(3)-C(4)	1.401(3)	1.399(9)
C(4)-C(5)	1.391(3)	1.374(9)
C(5)-C(6)	1.406(3)	1.407(8)
C(6)-C(1)	1.403(3)	1.396(8)
Ge-W(1)		2.6987(7)
Ge-W(2)		2.7027(7)
Ge-Fe(1)	2.3782(4)	
Ge-Fe(2)	2.3867(4)	
O-Ge-N	87.09(8)	86.4(2)
Угол	ω , град	
OGeM(1)	106.63(5)	112.1(2)
NGeM(1)	113.96(6)	111.5(2)
OGeM(2)	107.85(5)	100.8(2)
NGeM(2)	111.75(6)	111.5(2)
M(1)GeM(2)	123.02(2)	127.06(2)

В ходе исследования было установлено, что соединения **10a** и **10b** могут подвергаться одноэлектронному окислению трифлатом серебра за счет редокс-превращения амидофенолятного лиганда с образованием парамагнитных гетерометаллических *o*-иминосемихиноновых производных Ge(IV) (Схема 2.6).

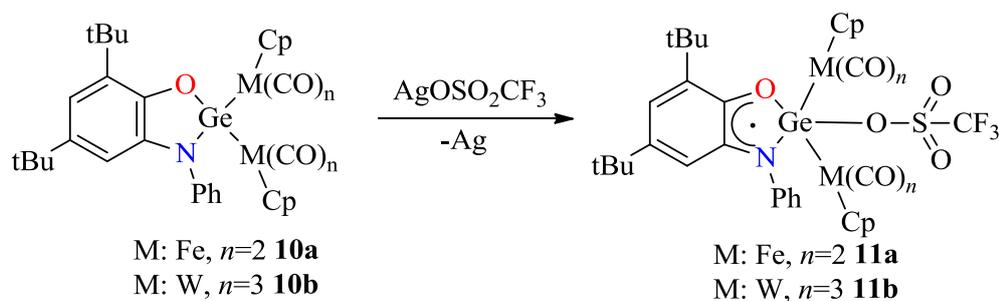


Схема 2.6.

Взаимодействие сопровождается осаждением металлического серебра и изменением цвета реакционной смеси с темно-красного на интенсивно-фиолетовый. При этом в спектре ЭПР наблюдаются интенсивные сигналы, свидетельствующие об окислении амидофенолятного лиганда до парамагнитной формы (рис. 2.14). Сверхтонкая структура спектра (дублет (1 : 1) триплетов (1 : 1 : 1)) обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с одним протоном и одним атомом азота *o*-иминосемихинонового лиганда. Однако интенсивно окрашенная реакционная смесь достаточно быстро теряет окраску, и парамагнитные биметаллические производные разлагаются в растворе. Выделить их в индивидуальном состоянии не представилось возможным. При этом в случае соединения вольфрама **11b** даже на первых этапах реакции наблюдаются примесные сигналы в спектре ЭПР, что свидетельствует о его большей лабильности в сравнении с менее стерически-загруженным комплексом **11a**.

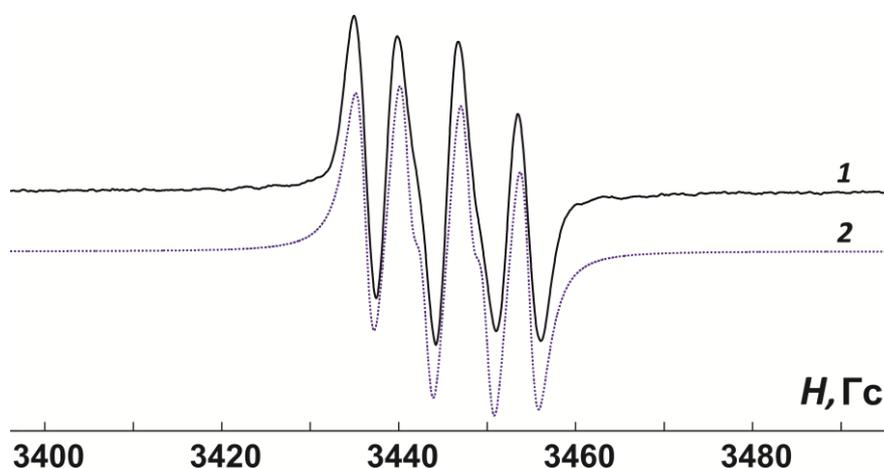


Рисунок 2.14. Экспериментальный (1) и симулированный (2) изотропный спектр ЭПР соединения **11b** в толуоле. Параметры спектра: $a_i(\text{H}) = 4.7$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 6.9$ Гс, $g_i = 2.0032$.

2.2.2. Редокс свойства *o*-амидофенолятного лиганда в комплексах низковалентных элементов 14-ой группы [172, 173, 175].

Металлены, подобные станилену $^{\text{tBu}}\text{APSn}$ [195], обладают двумя возможными восстановительными центрами: а) низковалентный атом металла, который может участвовать в реакциях окислительного присоединения с последующим образованием четырехвалентных

производных; б) редокс-активный *o*-амидофенолятный лиганд, способный претерпевать редокс-процессы без изменения состояния окисления тетрилена. Оба центра реакционноспособны и могут быть индивидуально активированы в зависимости от природы окислителя [195]. Известно, что производные тетриленов с различными дианионными редокс-активными лигандами (диамид, амидофенолят, катехолат) реагируют со стабильными радикалами или галогенидами Hg(II) и Ag(I), образуя соответствующие радикальные соединения от детектируемых только спектроскопией ЭПР [110, 195, 207, 208] до стабильных [111, 209, 210]. Как правило, такие парамагнитные производные тяжелых аналогов карбена удается наблюдать для соединений олова(II) и свинца(II). Однако в случае германия(II) преимущественно происходит окисление низковалентного центра, поэтому ранее не удавалось наблюдать участие *o*-амидофенолятного лиганда в реакциях окисления O,N-гетероциклических гермиленов.

Характер пограничных орбиталей определяет окислительно-восстановительные свойства соединений. Оптимизация геометрии и расчеты пограничных орбиталей гермиленов **2a-c** были проведены на уровне B3LYP/def2svp. LUMO в основном локализована на атоме германия, в то время как НОМО делокализована на германии, а также на π -системе лиганда (рис. 2.15).

Такая делокализация НОМО и жесткая локализация LUMO позволяют предположить, что O,N-гетероциклические гермилены **2a-c**, как и N,N-гетероциклические, будут легко окисляться и очень трудно восстанавливаться. Это можно объяснить (а) эффектом заместителей в образовании богатой электронами ароматической системы, которая готова легче отдавать электроны, и (б) способностью гермиленового центра принимать электроны. В окислении может участвовать как германий, так и *o*-амидофенолятный фрагмент.

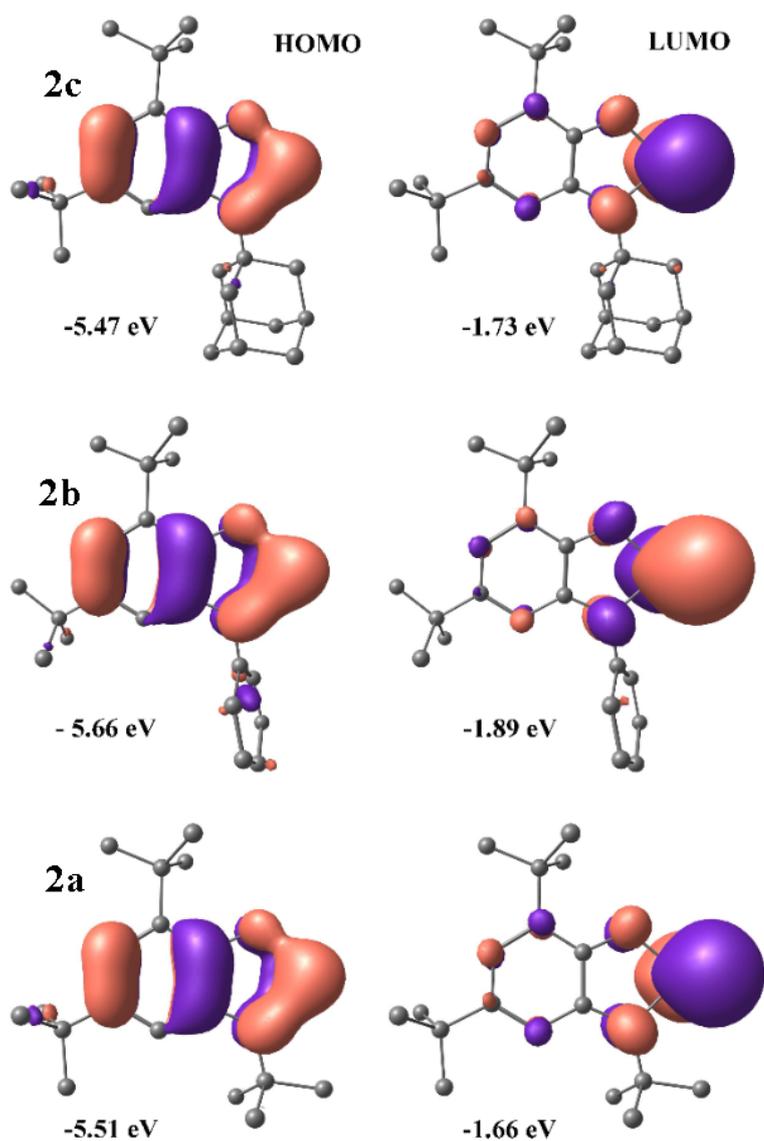


Рисунок 2.15. Вид граничных орбиталей для гермиленов **2a-c**.

Окислительно-восстановительные свойства серии гермиленов **2a-c** были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились с использованием ацетонитрила в качестве растворителя. Действительно, **2c** и **2a** восстанавливаются в довольно дальней области при -2.58 и -2.37 В (Ag/AgCl), соответственно, но гермилен **2b**, содержащий ароматический заместитель, восстанавливается при -1.92 В (рис. 2.16). Одновременно окисление **2a** (наиболее трудноокисляемый) происходит при 0.90 В что довольно близко к 0.84 В его N,N'-гетероциклического аналога [211], тогда как **2c** и **2a** окисляются при 0.64 и 0.57 В, соответственно. Стоит отметить, что ЦВА кривая адамантового производного **2c** является квазиобратимой; это говорит о том, что его катион-радикал является достаточно стабильным.

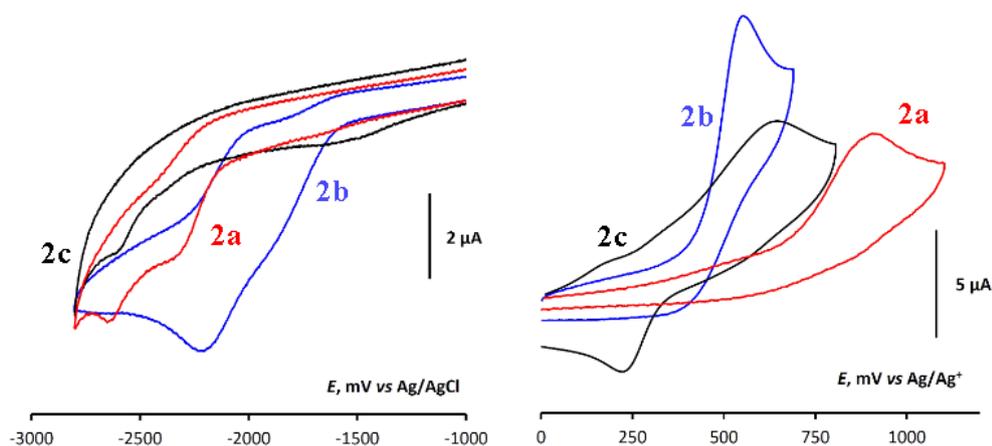


Рисунок 2.16. ЦВА Кривые электрохимического восстановления и окисления гермиленов **2a-c**. (СУ, 0.1 М Bu₄NPF₆/MeCN, скорость сканирования 0.1 В с⁻¹).

Мы провели химическое окисление гермиленов **2a-c** с использованием мягкого окислителя - димера 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильного радикала (^{Et}RO·). Это димерное диамагнитное соединение в твердом состоянии диссоциирует обратимо с образованием двух фенокси-радикалов при температуре 200-350 К [212]. К сожалению, нам не удалось обнаружить какие-либо парамагнитные частицы в реакциях соединений **2b** и **2a** с ^{Et}RO·. Димер 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильного радикала реагирует с этими гермиленами без образования устойчивых радикалов даже при низких температурах. Однако реакция с участием гермилена **2c** позволяет обнаружить парамагнитный гермилен ^{Ad}imSQGeOR^{Et} **12** (Схема 2.7).

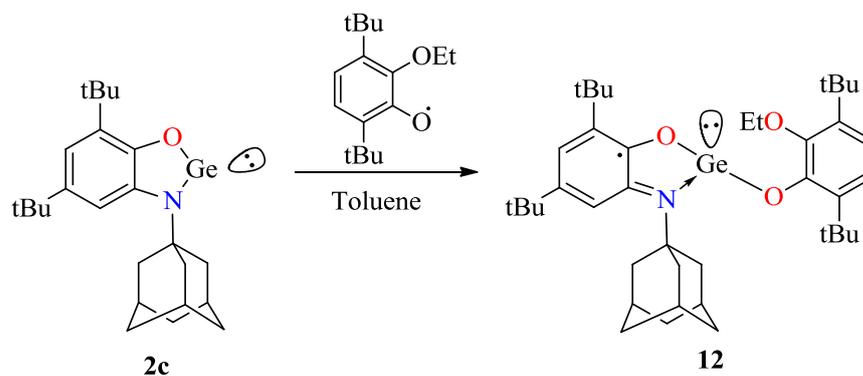


Схема 2.7.

Смесь кристаллического гермилена **2c** и димера радикала ^{Et}RO· охлаждали в ЭПР-ампуле до температуры жидкого азота, и конденсировали толуол на реагенты. Медленное нагревание реакционной смеси в резонаторе ЭПР-спектрометра позволило наблюдать появление спектра при 230 К. Интенсивность сигнала возрастала до 260 К. Дальнейшее нагревание приводило к ослаблению сигнала до полного его исчезновения в течение 10 минут при комнатной температуре. СТС спектра ЭПР возникает в результате сверхтонкого взаимодействия

неспаренного электрона с магнитными ядрами водорода ^1H и азота ^{14}N (рис. 2.17). Параметры спектра следующие: $a_i(^1\text{H}) = 4.22$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 4.50$ Гс, $g_i = 2.0042$.

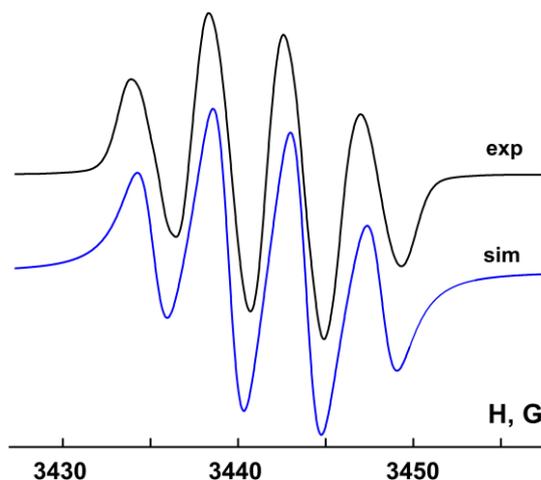


Рисунок 2.17. Экспериментальный и симулированный спектры ЭПР реакционной смеси комплекса **2c** и 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифенокс радикала в толуоле при температуре 260К.

Параметры расщепления следующие: $a_i(^1\text{H}) = 4.22$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 4.50$ Гс, $g_i = 2.0042$. Наблюдаемые константы СТВ находятся в хорошем согласии с распределением спиновой плотности в парамагнитном гермилене $^{\text{Ad}}\text{imSQGeOR}^{\text{Et}}$ **12**, что было подтверждено расчетами DFT (рис. 2.18).

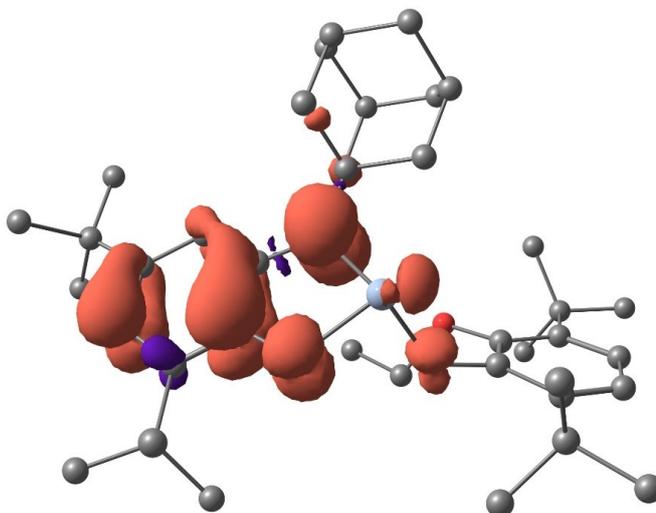


Рисунок 2.18.

Мы провели химическое окисление наиболее объемного из серии полученных гермиленов - гермилена **2d** стабильным 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом ($^{\text{Me}}\text{RO}\cdot$) [48] (Схема 2.8). При этом успешно зарегистрировано образование парамагнитного тяжелого аналога карбена $^{\text{Phenox}}\text{imSQGeOR}^{\text{Me}}$ **13** методом спектроскопии ЭПР (рис. 2.19). Генерируемое соединение удастся наблюдать в растворе при комнатной температуре в течение 15–20 мин, по

прошествии которых спектр дополняется целым набором дополнительных сигналов, указывающих на дальнейшую трансформацию **13** в растворе.

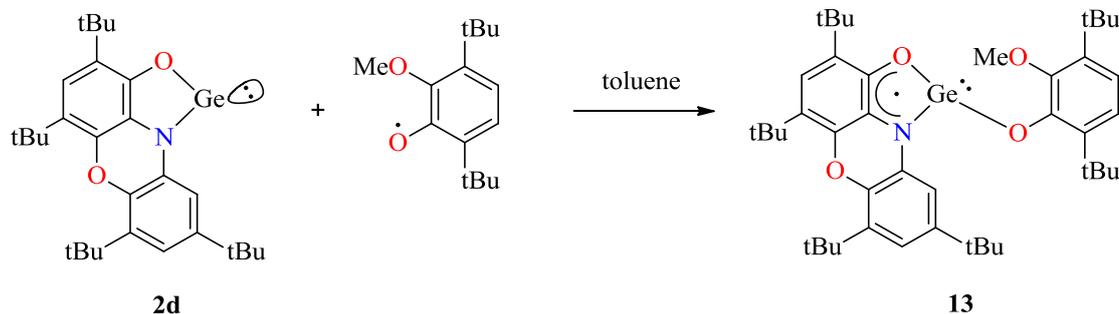


Схема 2.8.

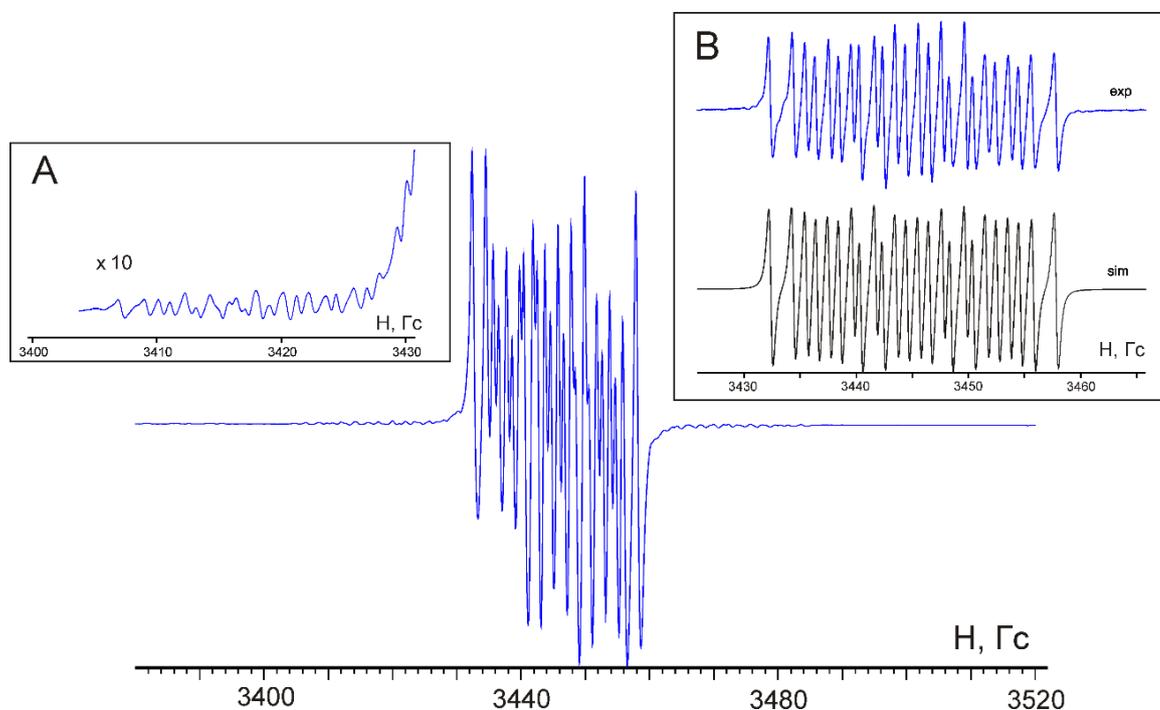


Рисунок 2.19. Спектр ЭПР парамагнитного соединения **13** в толуоле при $T = 300$ К. Вкладка А – увеличенная в 10 раз область, демонстрирующая СТВ с изотопом ^{73}Ge . Вкладка В – экспериментальная (exp) и симулированная (sim) центральная часть спектра.

Спектр ЭПР соединения **13** при $T = 300$ К отличается высоким разрешением, обусловленное малой шириной (0.3 Гс) индивидуальных компонент спектра. Их сверхтонкая структура вызвана СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами трех протонов ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $m_N = 2.7928$) и одного атома азота ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $m_N = 0.4037$). По краям основного спектра удается наблюдать сателлитное расщепление на магнитном изотопе ^{73}Ge (7.8%, $I = 9/2$, $m_N = 0.8795$). Параметры спектра: $g_i = 2.0030$, $a_i(^{14}\text{N}) = 8.04$ Гс, $a_i(^1\text{H}) = 4.16$ Гс, 3.18 Гс, 2.02 Гс, $a_i(^{73}\text{Ge}) = 5.65$ Гс. Необходимо отметить, что константа СТВ с магнитным изотопом ^{73}Ge в

соединении **13** почти в два раза ниже по сравнению с родственными парамагнитными N,N-гетероциклическими гермиленами [207, 208, 210]. В то же время ее величина более чем в 5 раз превышает значения, характерные для производных германия(IV) с анион-радикальными лигандами [209]. Данное обстоятельство однозначно указывает на сохранение двухвалентного состояния атома германия в наблюдаемом парамагнитном комплексе **13**.

В рамках изучения *o*-амидофенолятов Pb(II) **1a-b**, нами также был успешно зарегистрирован парамагнитный аналог карбена на основе свинца. Нами были проведены реакции окисления плюмбиленов **1a-b** солями ртути HgHal₂ (Hal: Cl, Br) с целью образования парамагнитных соединений состава (R^{im}SQ)PbHal (Схема 2.9).

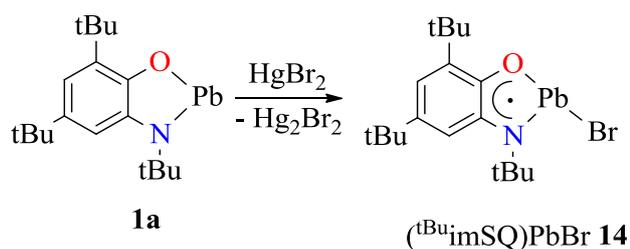


Схема 2.9.

Нам удалось однозначно обнаружить методом ЭПР-спектроскопии только одно парамагнитное соединение в реакции **1a** с HgBr₂. Спектр ЭПР (^{tBu}imSQ)PbBr **14** хорошо разрешен при 290 К (рис. 2.20).

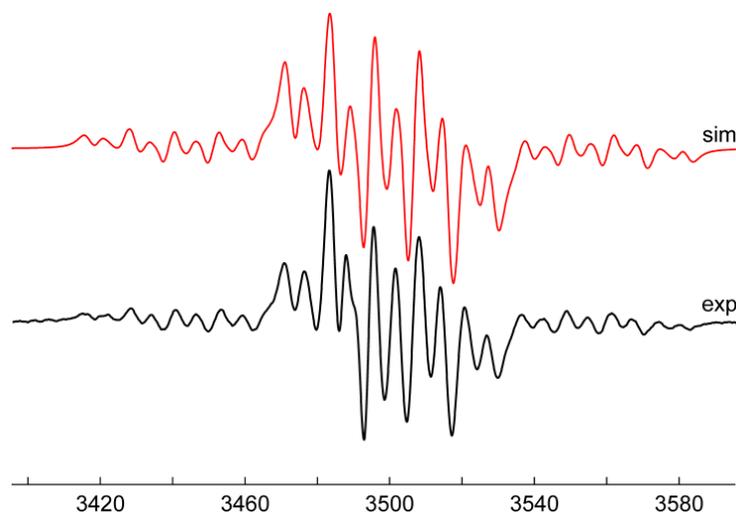


Рисунок 2.20. Спектр ЭПР парамагнитного соединения (^{tBu}imSQ)PbBr **14** в THF при T = 290 К. Параметры расщепления: $a_i(^1\text{H}) = 4.6$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 7.1$ Гс, $a_i(^{79}\text{Br}) = 12.0$ Гс, $a_i(^{81}\text{Br}) = 12.9$ Гс, $a_i(^{207}\text{Pb}) = 108.5$ Гс, $g_i = 1.9980$. Экспериментальный(exp) и симулированный(sim) спектры.

Сверхтонкая структура обусловлена СТВ взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами ¹H (99.98%, I = 1/2, $\mu_N = 2.7928$), ¹⁴N (99. 63%, I = 1, $\mu_N = 0.4037$), ⁷⁹Br (50.69%, I = 3/2, $\mu_N = 2.1064$), ⁸¹Br (49.31%, I = 3/2, $\mu_N = 2.2706$), ²⁰⁷Pb (22.1%, I = 1/2,

$\mu_N = 0.5926$). На основании предыдущих результатов [110, 111, 207, 208] можно предположить, что соединение (^tBu₃imSQ)PbBr имеет геометрию искаженной тригональной пирамиды с атомами кислорода, азота и брома в основании и атомом свинца в вершине. Константы СТВ, обусловленные протоном и ядрами азота, типичны для родственных *o*-иминосемихиноновых соединений металлов [213]. Соединения низковалентного свинца обычно характеризуются большими значениями констант СТВ $a_i(^{207}\text{Pb})$ [214]. В случае производных Pb(IV) константы СТВ обычно уменьшаются и не превышают 50 Гс [215]. Значение константы сверхтонкого взаимодействия $a_i(^{207}\text{Pb})$, зарегистрированное для парамагнитного производного (^tBu₃imSQ)PbBr **14**, является самым высоким среди ранее наблюдавшихся в подобных системах, и свидетельствует о сохранении низкой степени окисления металла в продукте реакции. В то же время константа $a_i(^{207}\text{Pb})$ для (^tBu₃imSQ)PbBr **14** значительно ниже, чем в известных свинец-центрированных радикалах (506-1850 Гс) [216]. Это свидетельствует о том, что спиновая плотность в исследуемом парамагнитном образце делокализована по всему хелатному кольцу. Высокие значения констант СТВ, обусловленные магнитными изотопами брома, свидетельствуют о значительном вкладе $\sigma(\sigma^*)$ орбиталей связи Pb-Br в π -МО, занятую неспаренным электроном. Геометрия, в которой связь Pb-Br ортогональна плоскости металлоцикла, благоприятна для такого взаимодействия. Изотропный g_i аномально низок для *o*-иминосемихиноновых радикал-анионов. Этот факт также подтверждает вывод о заметном вкладе атомных орбиталей свинца и брома в частично занятую молекулярную орбиталь.

Все синтезированные парамагнитные тяжелые АК обладают разной степенью устойчивости: от нескольких минут до нескольких часов, по истечении которых претерпевают процессы симметризации в соответствии со схемой 1.10. При этом формируются бисфенолят четырехвалентного элемента (для **12** и **13**), дихлорид элемента 14-ой группы (для **14**), и соответственно бис-амидофенолят германия (IV) или бис-*o*-иминосемихинолят свинца (II).

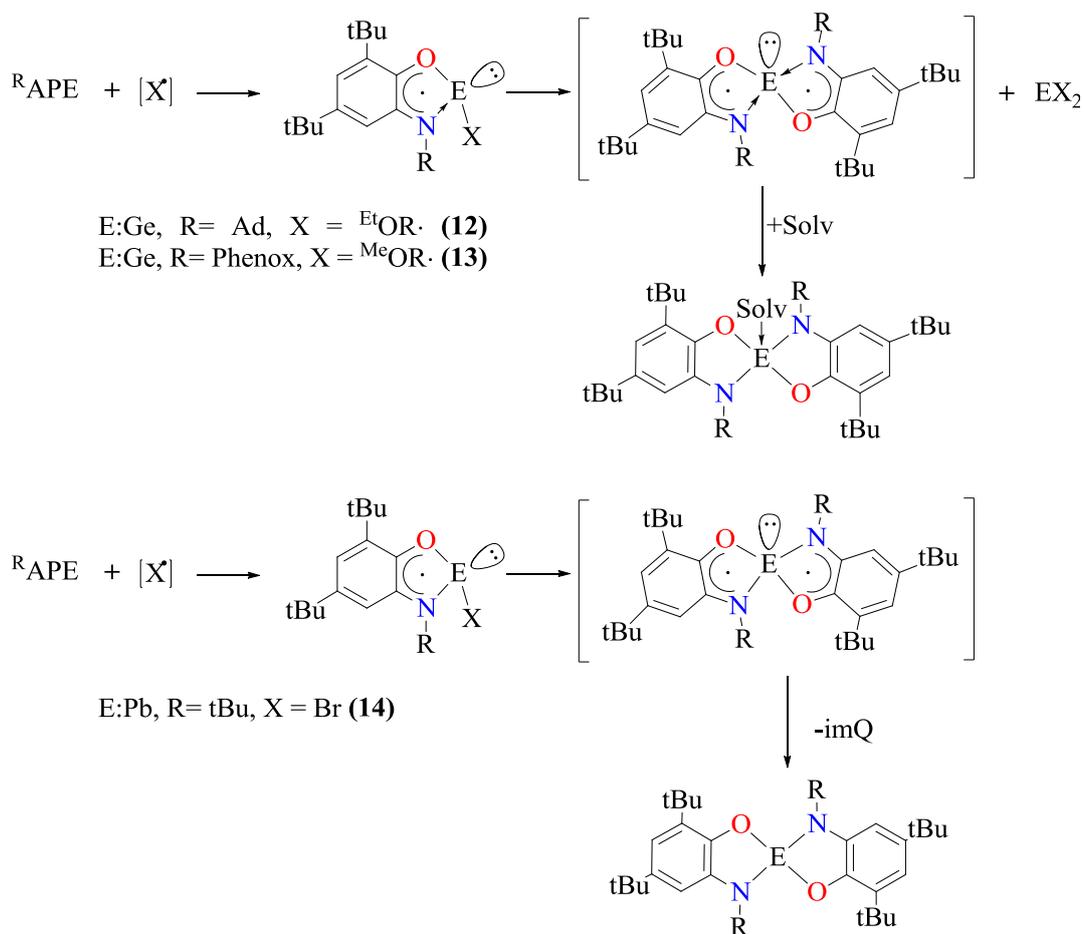


Схема 2.10.

2.2.3. Реакции восстановления *o*-амидофенолятов низковалентных элементов 14-ой группы [174].

В настоящее время успешно выделены и структурно охарактеризованы различные низковалентные соединения германия(I) [107], дигермены [217, 218], дигермины [219, 220] а также димеры со связью Ge(I)-Ge(I) [221-224]. Восстановление вышеуказанных соединений сильными восстановителями, такими как щелочные металлы, KC_8 и другие, является мощным инструментом для получения веществ с необычными химическими свойствами [116, 225].

В рамках исследования процессов восстановления *o*-амидофенолятных производных германия(II), олова(II) и свинца(II) была предпринята попытка восстановить серию металленов $tBu^R APE$ **1a-3a** калием интеркалированным в графит (KC_8) в соотношении 1 к 1. Все реакции протекали с изменением окраски с желто-оранжевой на коричневую, и сопровождалось выделением черного осадка металла. Однако взаимодействие KC_8 или калия с комплексом **2a** отличалось появлением выраженного промежуточного интенсивно-синего окрашивания, которое сохранялось на протяжении получаса. Поэтому нами было принято решение использовать только 0.5 экв. восстановителя, это позволило нам остановить реакцию на "синей"

стадии. После концентрирования из реакционной смеси были выделены темные сине-фиолетовые кристаллы соединения **15** с выходом 46% (Схема 2.11).

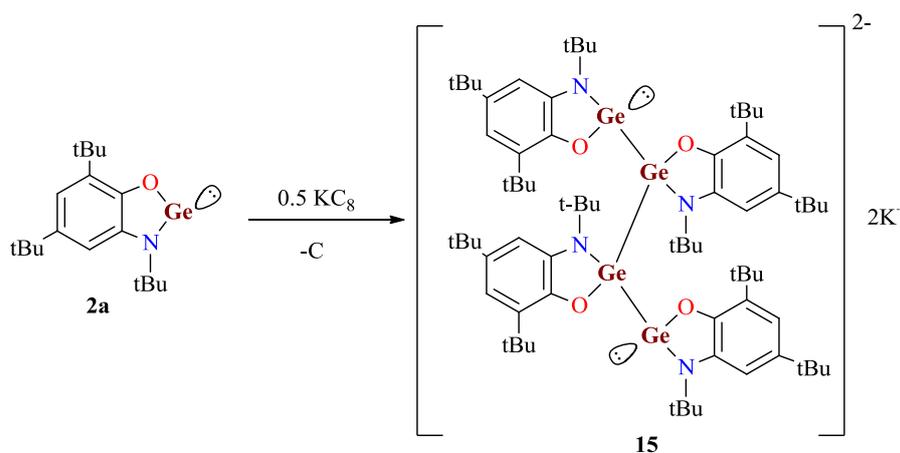


Схема 2.11.

Было обнаружено, что комплекс **15** чрезвычайно чувствителен к воздуху. Рентгеноструктурный анализ выявил новый германиевый комплекс $({}^t\text{BuAPGe})_4\text{K}_2(\text{THF})_6$ (**15**), формирующийся на основе уникального скелета из четырех атомов германия Ge_4 . На рисунке 2.21 показана его молекулярная структура в кристаллическом состоянии.

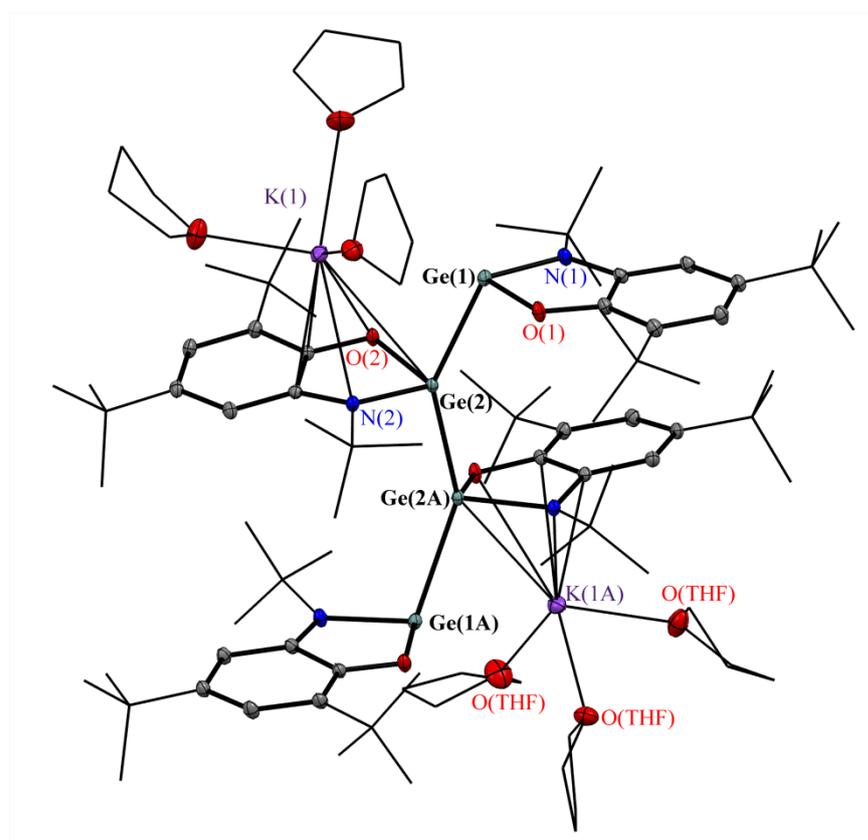


Рисунок 2.21. Молекулярная структура комплекса $({}^t\text{BuAPGe})_4\text{K}_2(\text{THF})_6$ (**15**). Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Все метрические данные для хелатных *o*-амидофенолятных молекул в **15**, такие как длины связей C-O, C-N и C-C, весьма близки к таковым в исходном соединении **2a** и подтверждают дианионную [116, 221, 224] природу лигандов. Связи Ge-N и Ge-O для периферических атомов Ge(1) укорочены по сравнению с центральными Ge(2), что, обусловлено увеличением координационного числа последнего. Все связи Ge-O и Ge-N в **15** значительно длиннее по сравнению с соответствующими расстояниями в **2a** (см. таблицу 2.3).

Таблица 2.3 Сравнительная таблица длин связей для **2a** и **15**

Связь	2a	15	
		Центр.	Периф.
<i>d</i> , Å			
Ge-N	1.8670(12)	1.9382(9)	1.8988(10)
Ge-O	1.8289(11)	1.8857(8)	1.8601(8)
C(1)-O	1.3602(18)	1.3665(13)	1.3619(13)
C(2)-N	1.3993(19)	1.3923(14)	1.3932(14)
C(1)-C(2)	1.407(2)	1.4201(15)	1.4181(15)
C(2)-C(3)	1.404(2)	1.3947(15)	1.4014(15)
C(3)-C(4)	1.386(2)	1.4120(15)	1.3946(16)
C(4)-C(5)	1.406(2)	1.3897(17)	1.3946(16)
C(5)-C(6)	1.397(2)	1.3983(16)	1.4063(16)
C(6)-C(1)	1.403(2)	1.3958(15)	1.3978(16)
ω, град			
O(1)GeN(1)	86.18(5)	83.89(4)	86.20(4)

Практически планарная цепочка Ge₄ (отклонение всех атомов Ge от плоскости Ge(1)-Ge(4) составляет всего 0.19 Å) в **15** содержит три связи Ge-Ge: расстояния Ge(1)-Ge(2) равны 2.7088(2) Å, а Ge(2)-Ge(2A) довольно близко к ним (2.6690(3) Å). Эти межатомные расстояния Ge-Ge находятся на дальнем краю диапазона, характерного для известных связей Ge(I)-Ge(I) Ионы калия в **15** связаны с тремя молекулами THF и η⁵-координированы центральными металлоциклами CCOGeN. Эти хелатные циклы не являются плоскими в отличие от периферических. Угол изгиба вдоль линии O(2)---N(2) составляет 17.73°.

Чтобы пролить свет на природу Ge-Ge взаимодействий, были проведены DFT расчеты для соединения (tBuAPGe)₄K₂(THF)₆. Его геометрия была оптимизирована на теоретическом уровне CAM-B3LYP/dgdzvp с использованием программного пакета Gaussian 09. Оптимизированная структура хорошо согласуется с данными PCA, хотя длины связей Ge-Ge несколько завышены. Согласно анализу NBO (natural bond orbital analysis) [226], [226], в **15** имеется несколько

ключевых взаимодействий. Связь Ge(2)-Ge(2A), образованная в основном за счет перекрывания орбиталей Ge ρ (5.6% s , 94% ρ), имеет исключительно σ характер, подобно известным димерам Si(I) или Ge(I) [221-224]. В дополнение к центральной связи Ge(2)-Ge(2A) мы наблюдаем значительные донорные взаимодействия Ge(2)LP \rightarrow ρ -Ge(1) и Ge(2A)LP \rightarrow ρ -Ge(1A) с участием неподеленных электронных пар центральных атомов германия Ge(2, 2A) и вакантных орбиталей периферийных атомов Ge(1, 1A) с высоким ρ -характером. Заселенность орбиталей во всех случаях составляет более 1.8 электрона на связь. Кроме того, наблюдается донорно-акцепторное взаимодействие неподеленных электронных пар Ge(1, 1A) с σ^* -орбиталью Ge(2)-Ge(2A), однако это не приводит к образованию двойных связей между атомами Ge(1)-Ge(2) и Ge(1A)-Ge(2A). Донирование электронной плотности на орбиталь σ^* -ослабляет эту связь и, следовательно, удлиняет. В частности, на центральную связь Ge(2)-Ge(2A) оказывается большее стерическое давление, чем на периферические связи Ge(1)-Ge(2). Это приводит к выравниванию σ -связей в соединении **15** и смещает длины связей к дальнему краю области, характерной фрагментов Ge(I)-Ge(I).

Распределение зарядов Малликена на атомах Ge в цепочке Ge₄ отличается незначительно: +0.42 и +0.32 для Ge(2, 2A) и Ge(1, 1A), соответственно. На рисунке 2.22 показаны канонические молекулярные орбитали (CMOs) для **15**. НОМО орбиталь может быть описана как σ -связь Ge(2)-Ge(2A), состоящая в основном из Ge ρ орбиталей и сравнима с формой CMO, рассчитанных для ряда димеров Si(I) и Ge(I) [221-224].

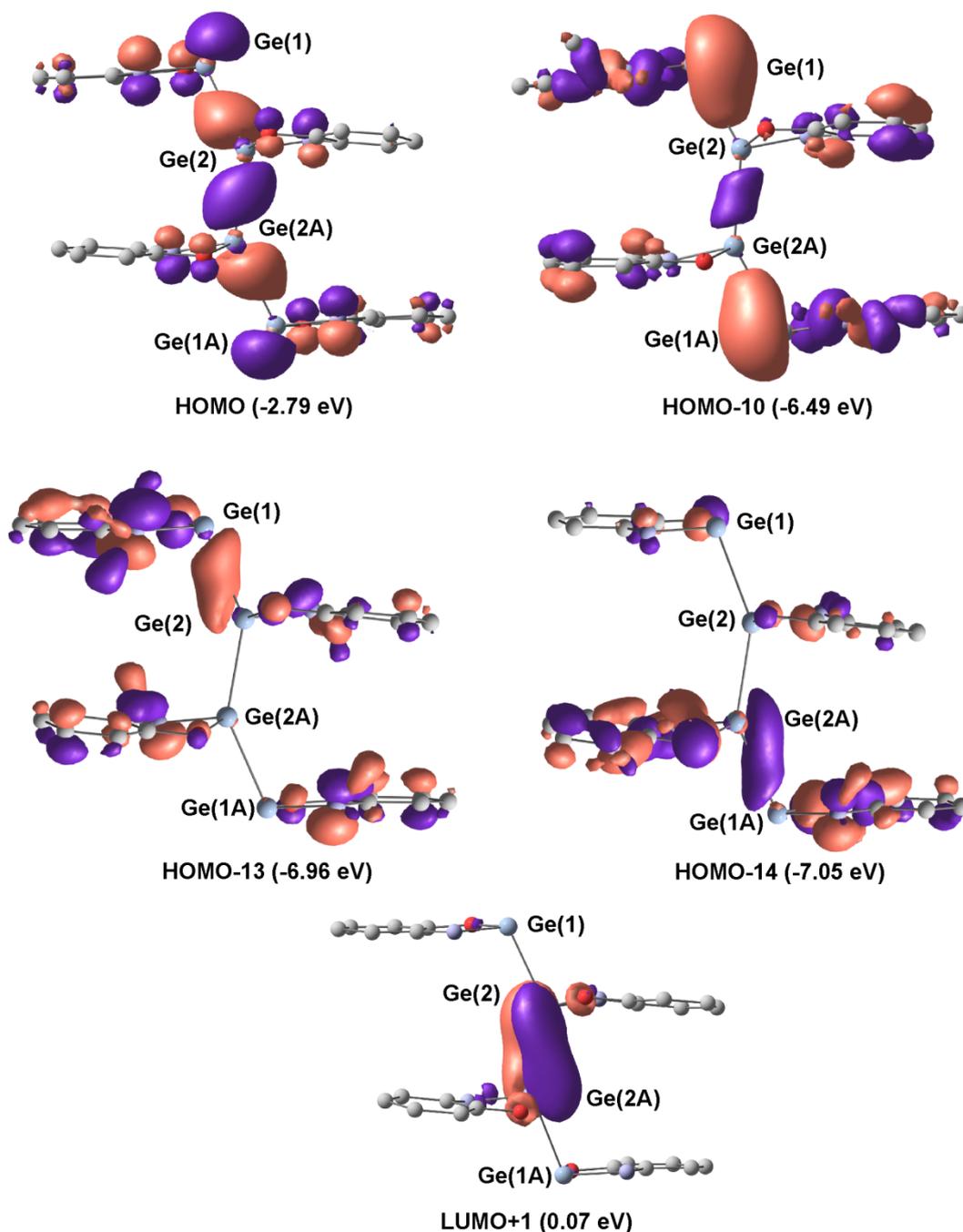


Рисунок 2.22. Избранные канонические молекулярные орбитали, включая орбитальные энергии **15**. Атомы водорода, *трет*-бутильные заместители и противоионы K^+ опущены для наглядности.

НОМО-10 отвечает за орбитальное взаимодействие с участием неподеленных электронных пар от периферических атомов Ge и Ge(2)-Ge(2A) σ^* -орбиталей, что приводит к дополнительной стабилизации ядра Ge_4 . Значительное сопряжение и делокализация электронной плотности являются следствием этого обратного донирования. НОМО-13 и НОМО-14 демонстрируют σ -связи Ge(2)LP \rightarrow ρ -Ge(1) и Ge(2A)LP \rightarrow ρ -Ge(1A), соответственно. Мы попытались рассчитать энергетические аспекты диссоциации комплекса **15** через разрыв центральной связи Ge(2)-Ge(2A) на два парамагнитных димера общей формулы $[^{1Bu}APGe-$

$\text{GeAr}^{\text{tBu}}\text{]}^{-}\text{K}^{+}$. Поскольку диссоциация связи сопровождается изменением мультиплетности системы, мы рассчитали МЕСР (minimum energy crossing point, точка, имеющая минимальную энергию на шве, лежащем на пересечении двух поверхностей потенциальной энергии разной мультиплетности) [227], которая известна как аналог переходного состояния в случае молекул с закрытой оболочкой. Было установлено, что энергетический барьер для разрыва связи Ge(2)-Ge(2A) (25.3 ккал/моль) достаточно велик, чтобы легко протекать в растворе при комнатной температуре (рис. 2.23).

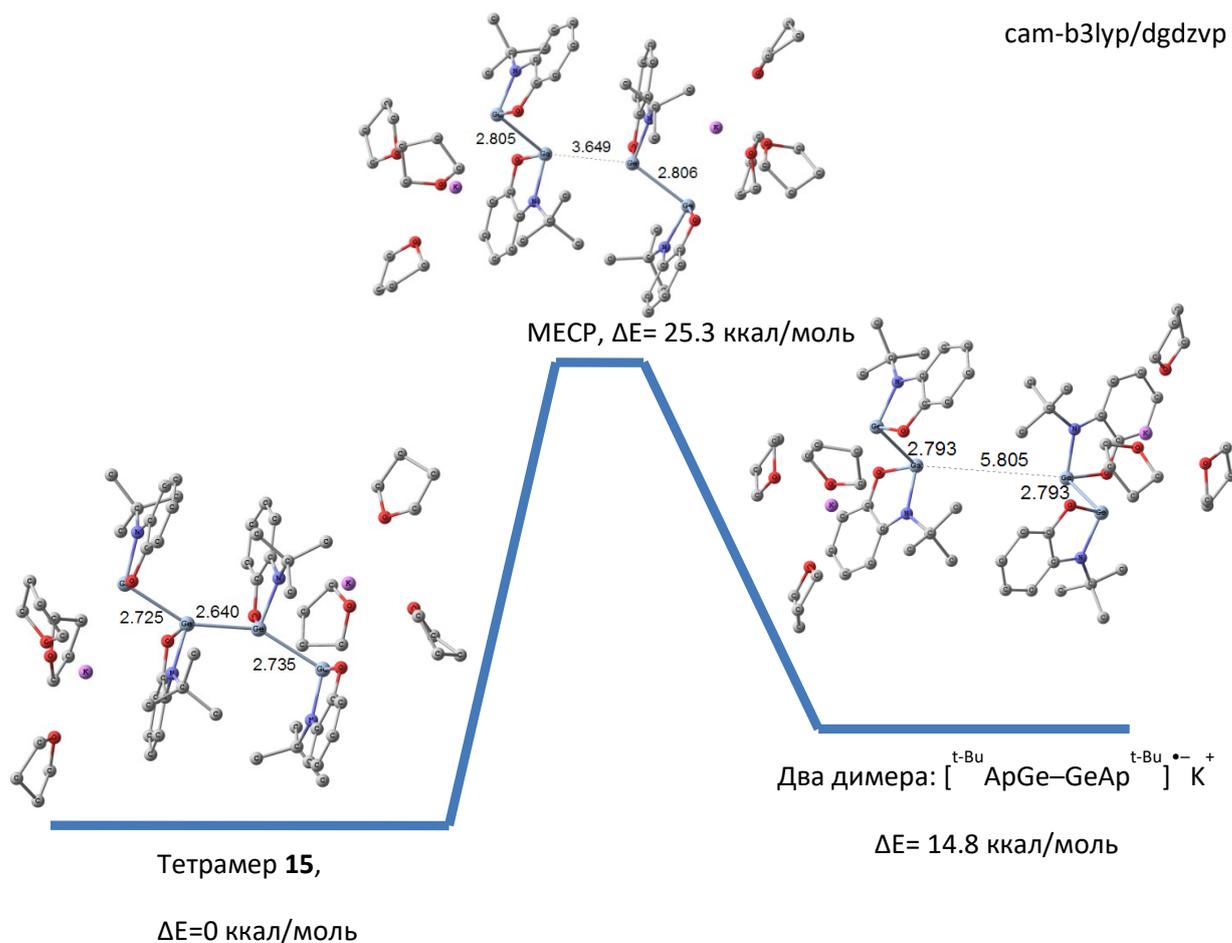


Рисунок 2.23. Энергетический барьер для реакции диссоциации $(\text{t-BuArGe})_4\text{K}_2(\text{THF})_6$ **15** с образованием двух дублетных частиц.

Это подтверждается отсутствием сигналов ЭПР для соединения **15** как в твердом состоянии, так и в растворе. Тем не менее, комплекс **15** неустойчив в тетрамерной форме в сильно разбавленном растворе. Наши предварительные эксперименты показали, что существует динамическое равновесие, включающее, по-видимому, диссоциацию по крайней мере, одного из периферийных гермиленов. На это также указывает влияние концентрации соединения **15** на цвет его раствора. Глубоко синие кристаллы дают темно-синий концентрированный раствор.

Цвет последнего обратимо изменяется на винно-красный при его разбавлении. Кроме того, было установлено, что соединение **15** разлагается при растворении в толуоле.

Учитывая полученные данные, можно предположить возможный механизм восстановления гермилена **2a** графититом калия при их молярном соотношении 1 : 0.5 (Схема 2.12). На начальном этапе происходит перенос электрона с графитита калия на ароматический металлоцикл с образованием радикально-ионного ($S = 1/2$) промежуточного соединения $[\text{tBuAPGe}]^{\cdot-}\text{K}^+$.

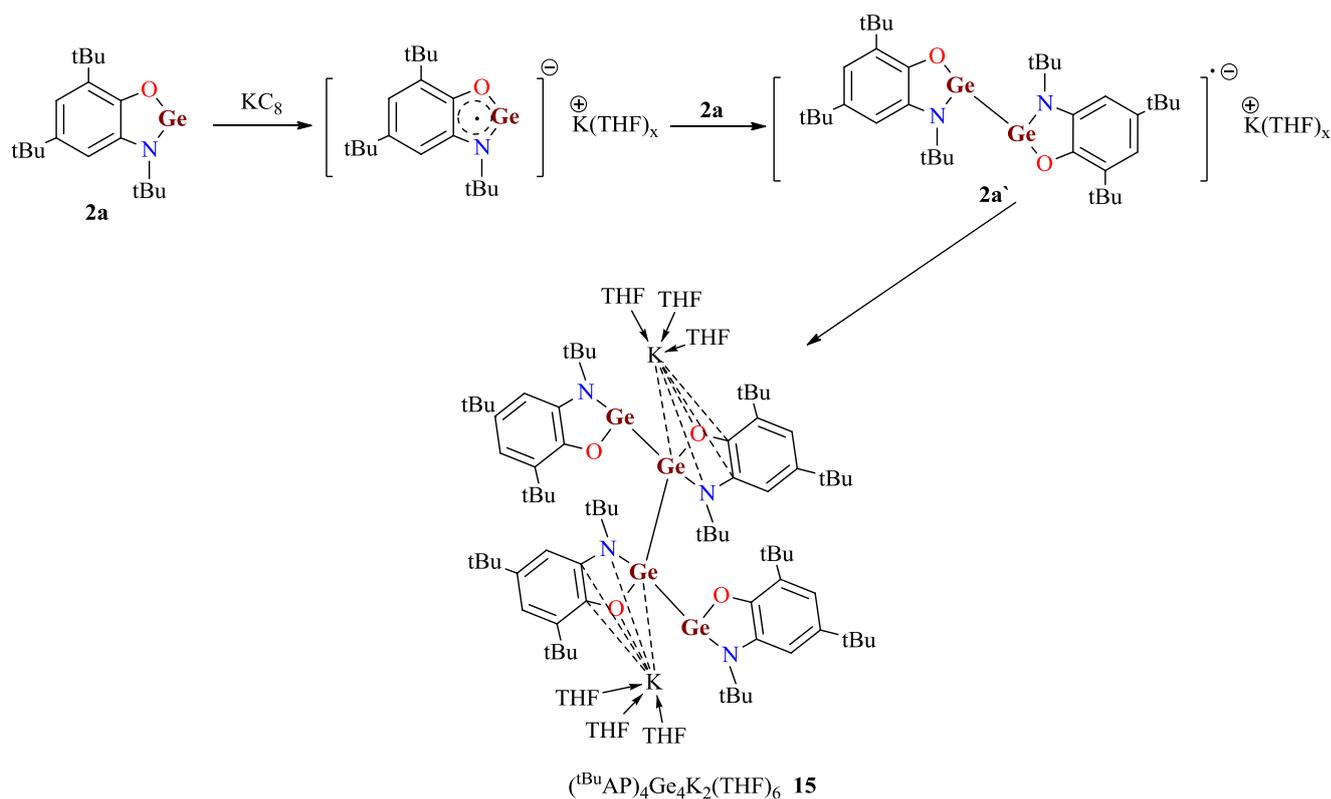


Схема 2.12.

Согласно расчетам DFT, спиновая плотность в этом радикале в основном локализована на p -орбитали Ge центра ($q_s^{\text{Ge}} = 0.825$), что хорошо согласуется с тем, что LUMO исходного гермилена **2a** является в основном p -орбиталью (рис. 2.24). Ge-центрированный радикал $[\text{tBuAPGe}]^{\cdot-}\text{K}^+$ нестабилен и быстро реагирует с исходным соединением **2a**, давая парамагнитную форму **2a'**, которая была обнаружена методом ЭПР-спектроскопии. Спектр ЭПР реакционной смеси содержит слабый сигнал, характерный для частицы со спином $S = 1/2$ (рис. 2.25). Этот сигнал умеренно разрешен при 285 К и показывает сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{14}N и двумя эквивалентными ядрами ^1H . Константы СТВ составляют $a_i(^{14}\text{N}) = 1.56$ Гс (2N), $a_i(^1\text{H}) = 1.66$ Гс (2H) и $g_i = 1.9987$. К сожалению, слабый сигнал не позволил нам наблюдать спутное расщепление на магнитном изотопе ^{73}Ge . Аналогичная картина в спектрах ЭПР

была зарегистрирована для монадикального комплекса германия [201], содержащего два родственных амидофенолятных лиганда. Очевидно, что малые константы СТВ на ядрах N и H в наблюдаемом парамагнитном образце указывают на то, что спиновая плотность преимущественно сосредоточена на атомах Ge. Об этом также свидетельствует низкое значение g-фактора, характерное для Ge-центрированных радикалов[225]. Полученные данные позволили отнести наблюдаемый спектр к интермедиату $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{APGe-GeAP}^{\text{t}^{\text{Bu}}}]^-$. Он димеризуется и дает конечный олигогерманиевый *o*-амидофенолят **15** со скелетом Ge₄.

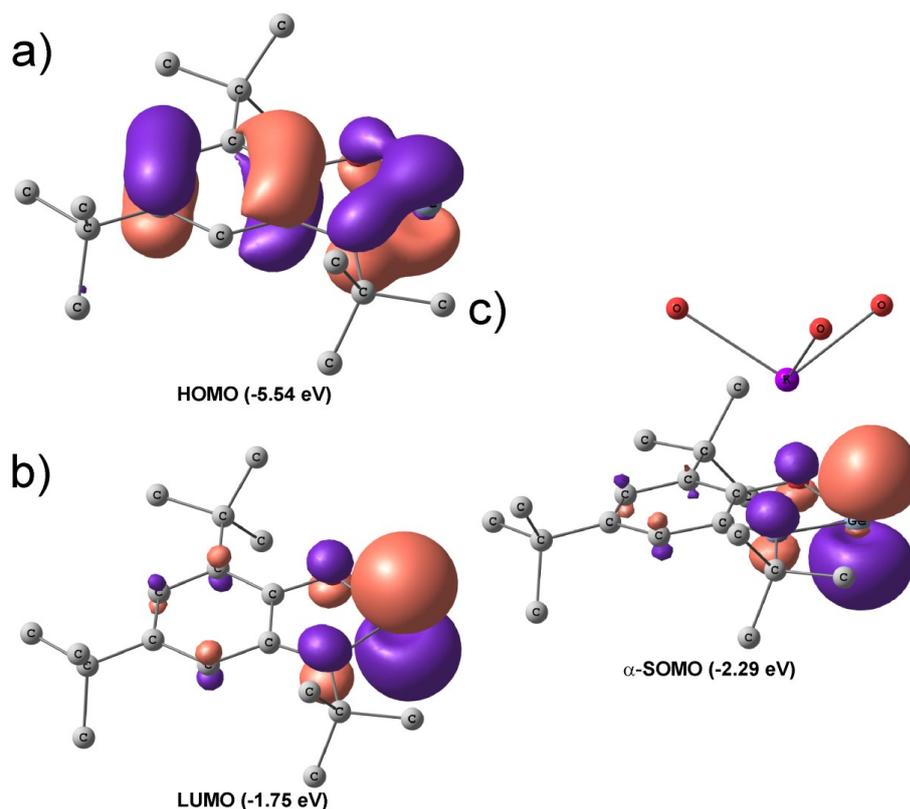


Рисунок 2.24. Избранные канонические молекулярные орбитали: (a) HOMO для **2a**; (b) LUMO для **2a**; (c) α -SOMO для интермедиата $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{APGe}] \cdot \text{K}^+$.

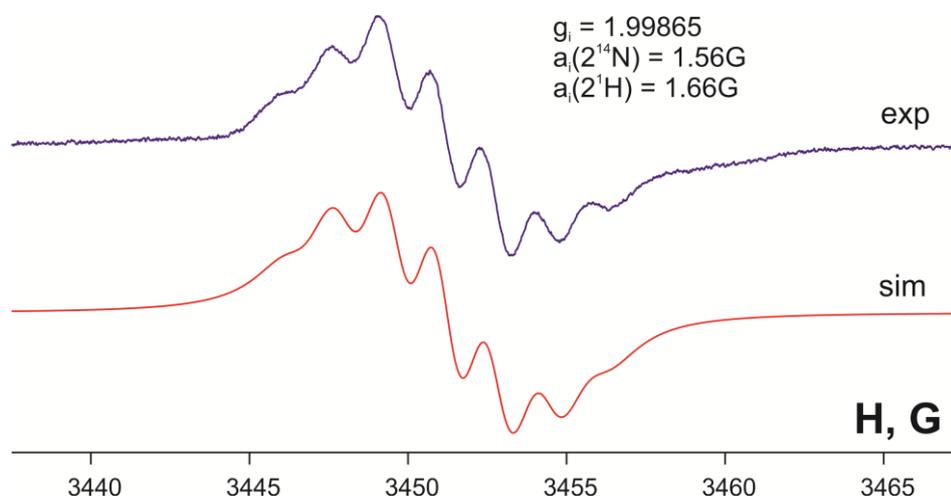


Рисунок 2.25. Симулированный и экспериментальный спектры ЭПР реакционной смеси **2a** и калия в растворе THF при 290 К. Параметры СТС: $a_1(2^1\text{H}) = 1.66 \text{ Гс}$, $a_1(2^{14}\text{N}) = 1.56 \text{ Гс}$, и

$$g_i = 1.99865.$$

Значительное сопряжение в каркасе Ge₄ приводит к делокализации электронной плотности по четырем атомам Ge и выравниванию длин связей Ge-Ge, что приводит к образованию 10e4c системы. Стоит отметить, что уменьшение количества KC₈ в реакциях с ^tBuAPSn **3a** и ^tBuAPPb **1a** не привела к выделению каких либо иных продуктов кроме как соответствующих металлов.

2.2.4. Взаимодействие *o*-амидофенолятов олова (II) и германия (II) с кислотами Льюиса [175, 177, 186].

Благодаря наличию неподеленной электронной пары комплексы низковалентных элементов 14-ой группы могут проявлять свойства оснований Льюиса, в литературе имеются обширные данные о формировании донорно-акцепторных аддуктов с переходными металлами [98, 123, 129, 151, 153, 228] и кислотами Льюиса [100, 105, 131, 153].

Способность станниленов **3a-c** предоставлять вакантную *p*-орбиталь для донорно-акцепторного взаимодействия наглядно продемонстрировано на примере формирования димерных молекул в соответствующем кристалле [195]. В то же время станнилены **3a,c** взаимодействуют с Fe₂(CO)₉ (Схема 2.13).

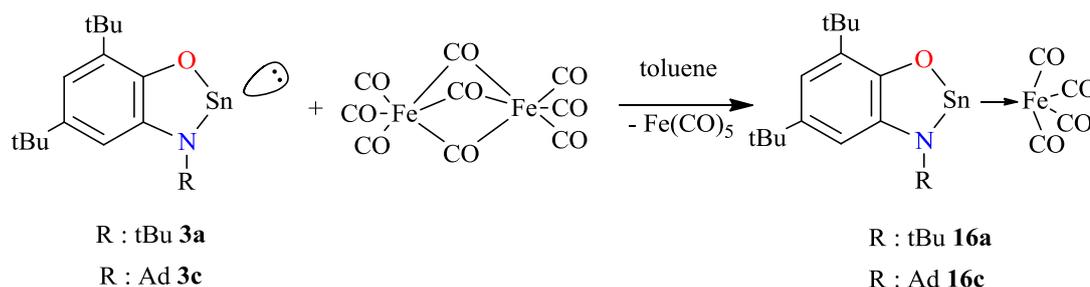


Схема 2.13.

Реакция протекает в растворе толуола, и завершается при комнатной температуре в течение 2 сут. и дает аддукты кислота Льюиса - основание Льюиса **16a,c** в виде мелкокристаллических порошков желто-коричневого цвета. Образовавшиеся продукты идентифицированы по данным спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, а также методом ИК-спектроскопии. В спектре ЯМР ¹H соединений наблюдается незначительное смещение всех сигналов по сравнению со спектрами исходных станниленов **3a,c**. Спектр ЯМР ¹³C характеризуется появлением новых сигналов при δ_C 210.5 м.д. (**16a**), δ_C 210.7 м.д. (**16c**), принадлежащих карбонильным группам, связанным с атомом железа. Колебания карбонильных CO связей в комплексах **16a,c** проявляются в ИК-спектрах как сильные полосы поглощения в интервале 1980–2047 см⁻¹.

Комплекс **16a** удалось охарактеризовать структурно (рис 2.26), он как и станнилен **3a**, представляет собой центросимметричный димер "голова к хвосту", реализуемый за счет межмолекулярного N→Sn взаимодействия на расстоянии Sn(1)-N(1A) 2.2270(14) Å.

Необходимо отметить, что это данная связь значительно короче, чем аналогичная Sn(1A)-N(1B) в **3a**.

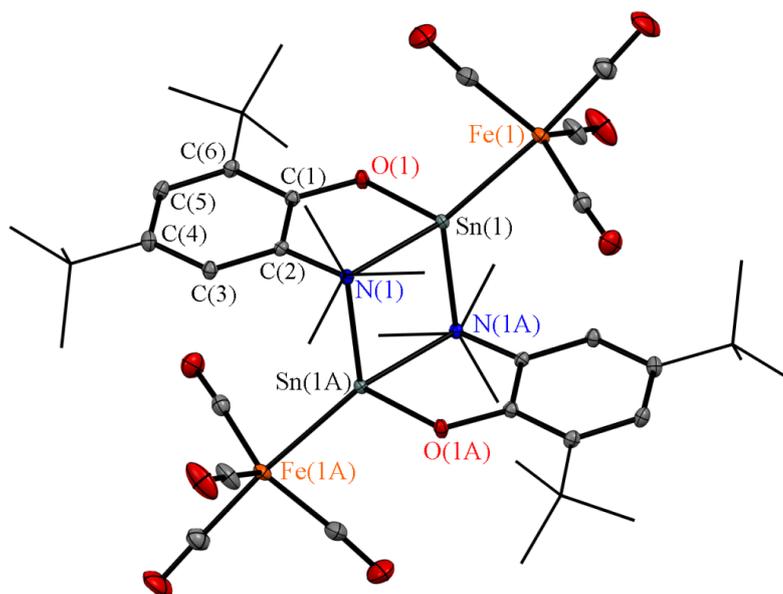


Рисунок 2.26. Молекулярная структура комплекса **16a**. Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Таким образом, координация неподеленной электронной пары олова(II) на железо(0) сопровождается увеличением донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами станнилена в димере. Укорочение межмолекулярной связи N→Sn приводит к удлинению связи C(2)-N(1). Это единственное существенное различие между структурами станнилена **3a** и его аддукта **16a**. Таким образом, это подтверждает, что данное взаимодействие не связано с окислительно-восстановительным состоянием редокс-активного амидофенолятного лиганда. Расстояние Sn-Fe (2.4638(3) Å) в **16a** сопоставимо с типичными значениями, зарегистрированными для родственных комплексов олова(II)-железа(0) (2.437-2.472 Å) [229]. Атом железа пентакоординирован и имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение, формируемое атомом олова и четырьмя атомами углерода карбонильных групп. Структурный индекс τ , определяющий степень отклонения от тригонально-бипирамидального к квадратно-пирамидальному расположению ($\tau = 1$ для идеальной тригонально-бипирамидальной; $\tau = 0$ для идеальной квадратной пирамиды), составляет 0.87. Тригональная бипирамидальная геометрия является довольно распространенной [230] для такого типа комплексов; в отличие от редких примеров соединений, демонстрирующих квадратно-пирамидальное окружение [231].

Реакция гермилена **2d** с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (Схема 2.14) в толуоле приводит к замещению всех циклооктадиенильных лигандов и образованию продукта $(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_4\text{Ni}$ **17**, представляющего собой, соединение никеля(0), связанного координационными взаимодействиями с четырьмя нейтральными гермиленами.

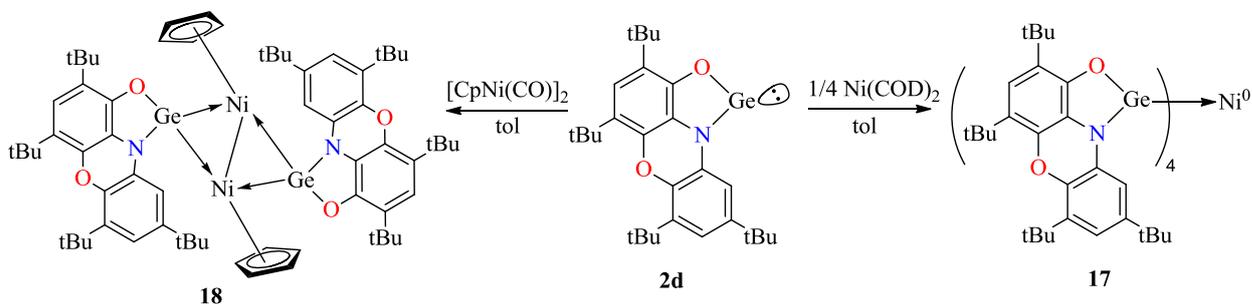


Схема 2.14.

Сохранение германием его двухвалентного состояния в ходе данной реакции подтверждается РСА (рис 2.27), а в частности распределением длин связей вокруг металлоцентра. Длины связей С–О (1.366(5)–1.380(5) Å) и С–N (1.395(5)–1.406(5) Å) в хелатных фрагментах сопоставимы с аналогичными характеристиками исходного комплекса **2d** (С–О 1.350(2) Å; С–N 1.401(2) Å). Расстояния Ge–О и Ge–N (1.830(2) Å, 1.879(2) Å в **2d** и средние значения в **17** – 1.807 и 1.842 Å соответственно) несколько сокращаются в ходе координации гермилена **2d** на никель. Тетраэдрическое окружение характерно для $\text{Ni}(0)$, координированного четырьмя аналогами карбена [232, 233], и обеспечивается донорно-акцепторным взаимодействием неподеленных электронных пар германия и вакантных орбиталей никеля.

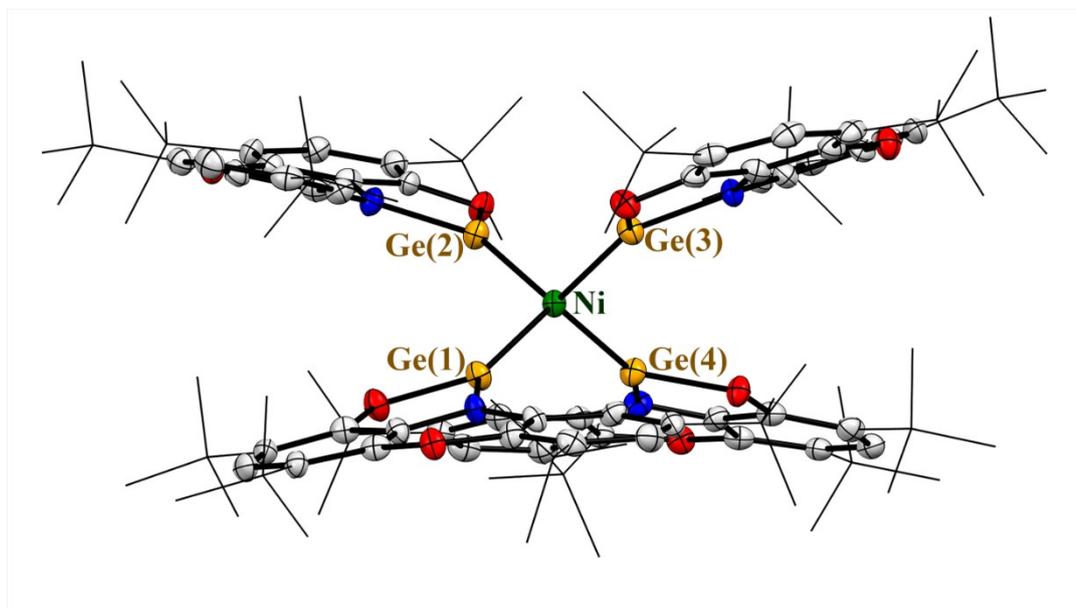


Рисунок 2.27. Молекулярная структура комплекса $(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_4\text{Ni}$ **17**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Расстояния Ge–Ni (2.1911(7)–2.2050(7) Å) в гетерометаллическом комплексе **17** значительно короче аналогичных взаимодействий в ранее опубликованных комплексах тетразамещенных производных никеля [232, 233]. Это объясняется снятием стерической нагрузки с атома Ge(II) при переходе от N,N-гетероциклических гермиленов к O,N-хелатному циклу в производном **2d**.

Реакция **2d** с димерным соединением никеля [CpNi(CO)]₂ в растворе толуола заканчивается в течение 2 суток при комнатной температуре, сопровождаясь выделением CO и изменением цвета с красного на коричневый (Схема 2.14). После смены растворителя на гексан и концентрирования примерно в три раза был выделен красно-коричневый комплекс **18**. Согласно данным РСА (рис. 2.28) **18** представляет собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изообальных гермиленовых фрагмента. В элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула сольватированного толуола на одну молекулу комплекса. Оба гермиленовых фрагмента лежат в одной плоскости. Молекула **18** содержит ядро Ge₂Ni₂ в конфигурации «бабочка» со связью Ni–Ni 2.581 Å, что несколько больше подобного взаимодействия в исходном димере (2.363 Å) [234]. Расстояние Ge…Ge составляет 3.379 Å и указывает на отсутствие аттрактивного взаимодействия между атомами. Двугранный угол между плоскостями Ni–Ge(1)–Ni и Ni–Ge(2)–Ni, формирующими «крылья бабочки», составляет 135.8°, что меньше аналогичного угла в [CpNi(CO)]₂. Оба атома Ni расположены на одинаковых расстояниях 1.730 Å от центроидов своих Cp-лигандов. Оба циклопентадиенильные лиганда координированы к своим атомам никеля несимметрично псевдо-π-аллильным образом. Такие искажения обычно вызываются неэквивалентностью монодентатных *транс*-лигандов в полусэндвичевых комплексах [235].

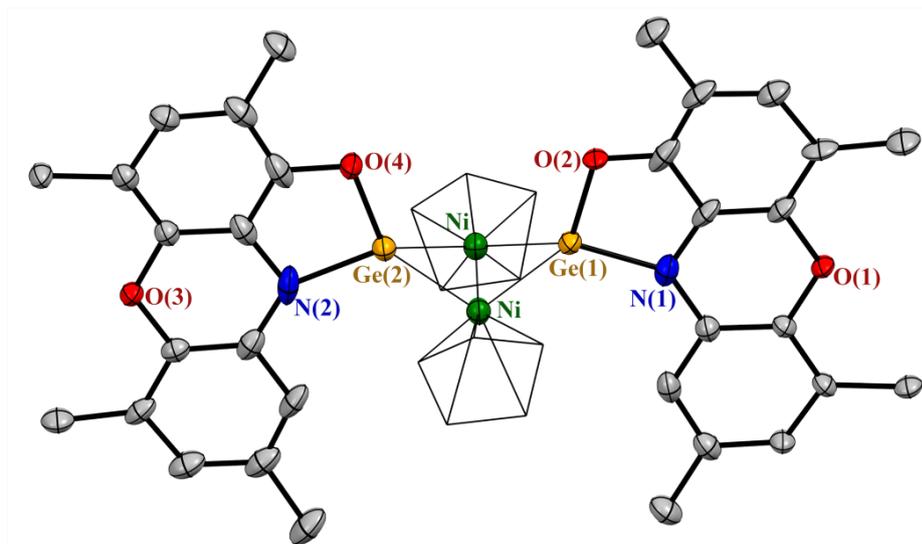


Рисунок 2.28. Молекулярная структура комплекса (PhenoxAPGe)₂(NiCp)₂ **18**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не изображены для ясности.

Величины донорно-акцепторных взаимодействий Ge–Ni в комплексе **18** лежат в интервале 2.223–2.244 Å, что хорошо соотносится с таковыми в комплексе **17**. Расстояния Ge–O и Ge–N (средние значения в **18** составляют 1.792 и 1.874 Å соответственно) укорачиваются в ходе координации по сравнению с гермиленом **2d** и сходны с таковыми в **17**. Длины связей C–O (1.256(15)–1.304(15) Å) и C–N (1.378(14)–1.408(15) Å) в хелатных фрагментах немного короче по сравнению с аналогичными характеристиками соединений **2d** и **17**, но лежат в области значений характерных для дианионной структуры амидофенолятных лигандов [201]. Раствор комплекса **18** диамагнитный, обладает хорошо разрешенным спектром ЯМР и не имеет каких-либо сигналов в спектре ЭПР. Это подтверждает, что никель и германий сохраняют свои степени окисления в ходе реакции (Схема 2.14).

Гетерометаллический комплекс **18** – это второй пример стабилизации фрагмента CpNi–NiCp в координационном соединении с гермиленами. Единственным известным до настоящего момента соединением с аналогичным по строению кластером является комплекс $[(C_6F_5)_2GeNiCp]_2$, полученный в ходе окислительно-восстановительной реакции между тетракис(пентафторфенил)дигидродигерманом и никелоценом [236]. Авторы [236] предполагали промежуточное образование гермилена $(C_6F_5)_2Ge$, который при генерации в реакционной смеси координируется на атом никеля. Строение центрального фрагмента опубликованного ранее комплекса $[(C_6F_5)_2GeNiCp]_2$ практически идентично **18** за исключением значительно меньшего значения двугранного угла между «крыльями бабочки» (117.6 Å).

2.3. Синтез и реакционная способность оксодигермиленов [175, 188, 237].

Первые примеры оксодигермиленов были получены в 2011 году [238, 239] путем окисления Ge(I) пиридин-N-оксидом или триметиламин-N-оксидом. Аналогичные соединения образуются при длительном нагревании хлорида аминотропоиноминато германия(II) с гидроксидом калия [240] или при восстановлении диоксидом углерода объемного амидозамещенного дигермина $LGeGeL$ ($L-N^{Ar^*}SiMe_3$ ($Ar^*-C_6H_2[C(H)Ph_2]_2Me-2,6,4$)) [241]. Соответствующие амидогерманиевые оксиды наблюдались при гидроборировании диоксида углерода в присутствии гидридного комплекса Ge(II) [242] или при длительном хранении тетрамерного амида германия(I) в атмосфере CO₂ [116]. Авторы [243] выделили оксодигермилен в качестве побочного продукта при неконтролируемом гидролизе ациклического фосфиноамидо-гермилена. Но все попытки направленного гидролиза для получения соединений Ge(II)-O-Ge(II) оказались безуспешными [243].

Нами был предложен более простой, удобный синтез оксодигермиленов, позволяющий их использовать *in situ*. Оксодигермилены **19** были получены реакцией гермиленов **2b,d** со стехиометрическим количеством воды в толуоле (Схема 15). Реакция протекает без нагревания

при комнатной температуре и завершается в течение нескольких минут. Цвет исходных светло-желтых растворов гермиленов **2b,d** сразу же исчезает. Медленное испарение летучих веществ при пониженном давлении дает бесцветные маслянистые остатки. Нам не удалось выделить комплексы **19** в кристаллическом состоянии, а длительные манипуляции при кристаллизации приводят к их разложению.

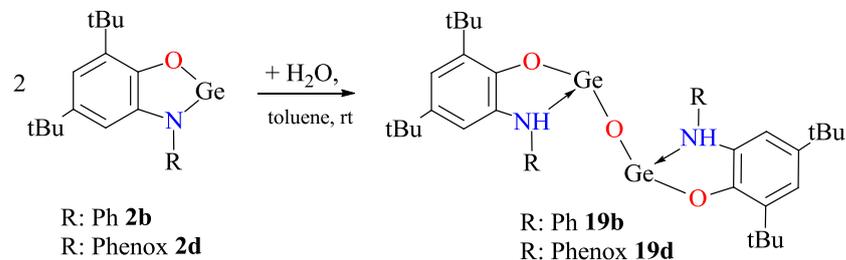


Схема 2.15.

В то же время, обработка исходной реакционной смеси 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиденом позволяет депротонировать исходный оксидгермилен с образованием ионного производного **20** в виде бесцветных хорошо сформированных кристаллов с выходом 74% (Схема 2.16).

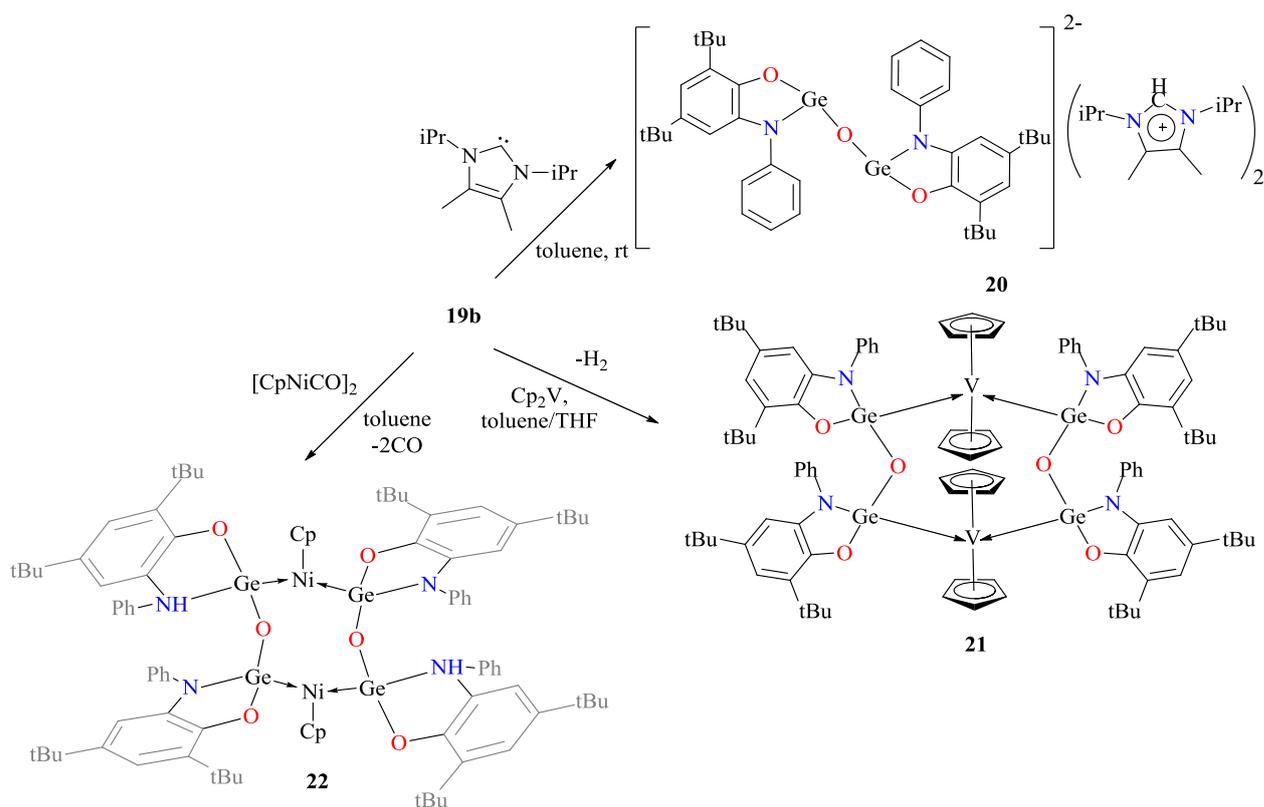


Схема 2.16.

Его молекулярная структура установлена при помощи РСА. Анионная часть представлена на рис. 2.29 два имидазолиевых катиона практически идентичны ранее представленным [244]. Дианион **20** содержит два трикоординированных гермиленовых центра, связанных μ^2 -кислородным мостиком.

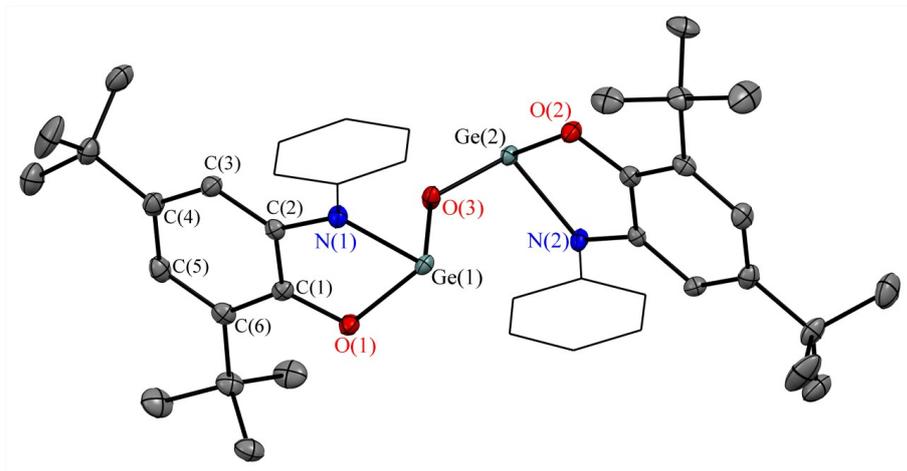


Рисунок 2.29. Молекулярная структура комплекса **20**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не изображены для ясности.

Центральный угол изгиба Ge(1)-O(3)-Ge(2) составляет 132.92(9)°. Он значительно меньше, чем у известных родственных соединений с трикоординированным атомом германия [239, 240]. Расстояния между атомами германия и кислорода довольно большие (1.815(2) и 1.818(2) Å) и превышают значения для родственных производных [116, 238-243]. Сумма углов вокруг атомов Ge(1) (283.7°) и Ge(2) (273.2°) близка к 270°. Это свидетельствует о низкой степени вовлечения в гибридизацию неподеленной пары электронов, расположенной на *s*-орбитали германия. Углы между шестичленными кольцами *o*-амидофенолятных лигандов и соответствующими N-фенильными заместителями (41.3(2), 42.1(2)) значительно меньше, чем в исходном гермилена **2b** (59.39(9), 63.80(9)). Распределение длин связей в *o*-амидофенолятном фрагменте типично для подобных лигандов и практически не отличается по сравнению с **2b**. Одновременно наблюдается значительное удлинение до 0.14 Å Ge-O (1.917(2), 1.933(2) Å) и Ge-N (1.971(2), 1.997(2) Å) расстояний, наблюдаемых в пятичленных металлоциклах **20** в отличие от **2b** (Ge-O: 1.832(2)-1.834(2) Å; Ge-N: 1.858(2), 1.859(2) Å). Эти гетероциклы полностью плоские в **2b**, но один из циклов заметно искажен в **20**. Таким образом, углы изгиба металлических циклов Ge(1) и Ge(2) вдоль линий O...N составляют 175.4(2)° и 156.7(2)°, соответственно.

Мы изучили реакционную способность гермилена **2b** и нового оксодигермилена **19b** по отношению к Cr₂V. Исходный гермилена PhAPGe **2b** не реагирует с ванадоценом ни при комнатной температуре, ни при нагревании в толуоле. В то же время, реакция между оксодигермиленом **19b** и Cr₂V медленно протекает при комнатной температуре. Первоначальный фиолетовый цвет ванадоцена меняется на темно-коричневый, а сигнал ЭПР, соответствующий Cr₂V, исчезает в течение трех дней. При длительном хранении концентрированной реакционной смеси кристаллизуется комплекс **21** в виде темно-красных кристаллов, чувствительных к воздуху. В ходе этой реакции ванадоцен восстанавливает

протоны амина с образованием биядерного производного, которое содержит два $[\text{Cr}_2\text{V}]^{2+}$ центра, связанных двумя дианионными фрагментами **20**. Соединение **21** диамагнитно из-за сильного антиферромагнитного взаимодействия между двумя парамагнитными d^1 центрами ванадия(IV) и демонстрирует хорошо разрешенный ^1H -ЯМР спектр, за исключением Cr-протонов, которые дают широкий сигнал при 4.99 м.д.. Молекулярная структура **21** показана на рисунке 2.30.

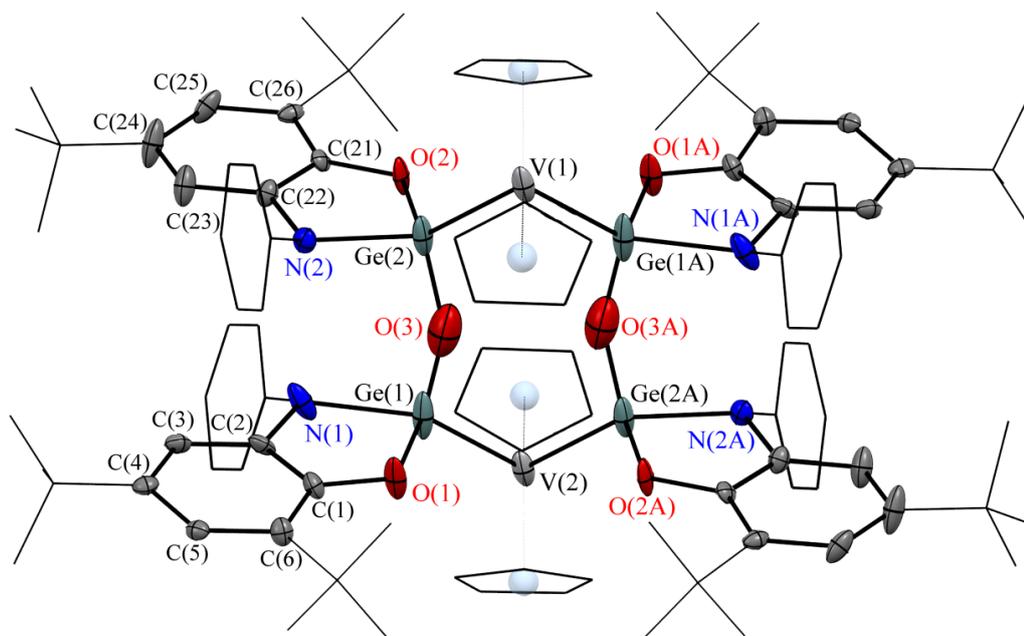


Рисунок 2.30. Молекулярная структура комплекса $(^{\text{Ph}}\text{APGe})_2\text{O}(\text{VCr}_2)_2$ **21**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не изображены для ясности.

Восьмичленный металлоцикл в **21** принимает конформацию "кресла". Фрагменты $[\text{Cr}_2\text{V}]^{2+}$ разделены на 6.856(2) Å и демонстрируют изогнутый сэндвич, характерный для многочисленных родственных комплексов [245-247]. Координационное окружение иона ванадия представляет собой искаженный тетраэдр с центроидами $\text{Cr}_{\text{кольца}}$ и двумя атомами германия в вершинах. Расстояния V...Cr-центр (1.919(2), 1.930(2) Å) и угол Cr-центр-V-Cr-центр (139.4(2)°) отличаются от соответствующих метрических параметров в родственных молекулах и катионах [245-247]. Двугранный угол между двумя Cr-кольцами составляет 42.0(2)°. Сумма углов N-Ge-O и O-Ge-O вокруг атомов Ge(1) и Ge(2) лежит в диапазоне 277.9-289.7 и остается близкой к 270°, что свидетельствует о сохранении двухвалентного состояния атомов германия. Об этом также свидетельствует величина связей Ge-O (1.833(2)-1.837(2) Å) и Ge-N (1.954(2)-1.964(2) Å) в пятичленных гетероциклах. Они несколько короче, чем в **20**, но значительно длиннее, чем в известных *o*-амидофенолятах Ge(IV) [201]. Фрагмент Ge-O-Ge заметно трансформируется в процессе комплексообразования - связь Ge-O (1.860(2), 1.875(2) Å)

удлиняется одновременно с увеличением угла Ge(1)-O(3)-Ge(2) (157.2(2)°) в отличие от свободного дианиона в **20**. *o*-Амидофенолятная часть сохраняет свои структурные характеристики, при этом пятичленный гетероцикл становится плоским. До сих пор охарактеризованы структурно только четыре соединения с ковалентными связями германий-ванадий. Помимо ранее упомянутого [CpV(CO)₃GeH₃]⁻ [248], существуют три металлоорганических производных со связями Cp₂V(IV)-Ge(IV) [249-251]. Комплекс **21** - первый пример координации Cp₂V(IV)-Ge(II) с самым коротким взаимодействием между элементами Ge-V (2.4548(7), 2.4558(6) Å).

Взаимодействие синтезированного *in situ* **19b** с [CpNiCO]₂ протекает медленно при комнатной температуре (Схема 2.16). В процессе реакции интенсивно красный цвет [CpNiCO]₂ меняется на желто-коричневый. В результате из реакционной смеси удалось выделить германий-никелевый комплекс **22** в виде желтого кристаллического вещества.

Молекулярная структура **22** приведена на рис. 2.31 и представляет собой димерный гетеробиметаллический комплекс никеля(II) и германия(II), в котором каждый из атомов никеля связан с одним циклопентадиенильным лигандом и двумя оксидигермиленовыми анионными лигандами. В данной реакции ион Ni⁺ (Схема 2.16) восстанавливает один из аминфенолятных протонов оксидигермилена **19b**, окисляясь при этом до Ni²⁺. Как следствие, один из аминфенолятных фрагментов переходит в амидофенолятное состояние, в то время как второй германиевый центр оксидигермилена остается неизменным. Формальные КЧ_{Ge(II)} и КЧ_{Ni(II)} в **22** равны 4 и 5 соответственно.

В образованном восьмичленном металлоцикле, имеющем *твист*-конформацию, атомы германия(II) связаны с катионными центрами никеля за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Расстояния Ni-Ge в **22** сопоставимы между собой: длина связи Ge(2)→Ni, формируемой анионным гермиленом с депротонированным органическим лигандом, равна 2.2129(9) Å и лишь немногим короче расстояния Ge(1)-Ni (2.2229(9) Å).

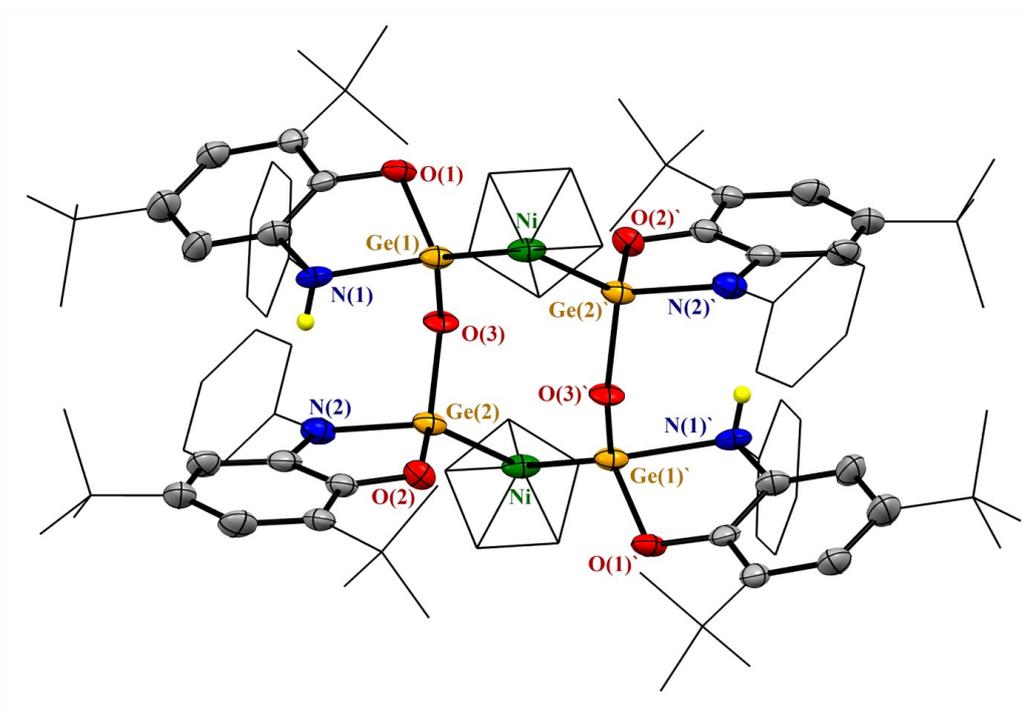


Рисунок 2.31. Молекулярная структура комплекса $(^{\text{Ph}}\text{APGe})\text{O}(^{\text{Ph}}\text{AmPGe})(\text{CpNi})_2$ **22**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Таким образом, распределение длин связей Ni–Ge в металлоцикле свидетельствует о делокализации электронной плотности по фрагменту GeNiGe. Важно отметить, что длины связей Ge–Ni в **22** заметно короче величин, наблюдаемых для известных структур, содержащих фрагмент Ge–Ni–Cp (~ 2.3 Å) [236, 252]. При этом они существенно длиннее донорно-акцепторной связи (2.08 Å), образованной в ходе взаимодействия циклопентадиенилникелевого центра с N,N-гетероциклическим диамидогермиленом [253]. Наблюдаемое различие обусловлено более высоким значением KЧ_{Ge} в **22** по сравнению с комплексом никеля [253].

Между двумя германиевыми фрагментами в **22** четко видна существенная разница в геометрии (сравнительный анализ длин связей в этих фрагментах приведен в табл. 2.4). В то время как в металлоцикле Ge(1)O(1)C(1)C(2)N(1) протонированного аминифенолятного (AmP) фрагмента наблюдается перегиб по линии O...N (двугранный угол между двумя плоскостями O(1)Ge(1)N(1) и O(1)C(1)C(2)N(1) равен $26.1(2)^\circ$), металлоцикл в аминифенолятном фрагменте (AP) практически плоский ($6.6(2)^\circ$). Кроме того, протонированный атом азота N(1) имеет характерное тетраэдрическое окружение по сравнению с аминифенолятным N(2). Координационная связь Ge(1)–N(1) ($2.124(5)$ Å) заметно длиннее ковалентной Ge(2)–N(2) ($1.887(4)$ Å). При этом расстояния Ge–O практически равны между собой ($1.834(3)$, $1.837(3)$ Å) и значительно превышают аналогичные расстояния в тетраэдрическом *бис*-аминифеноляте германия(IV) [201]. Все это подтверждает сохранение низкой степени окисления у атомов германия в **22**.

Таблица 2.4.. Избранные длины связей и углы для комплексов 20-22, 24.

Связь (Å)	Комплекс				
	20	21	22 AP	22 AmP	24
Ge-N	1.997(4)	1.964(4)	1.887(4)	2.124(5)	1.994(4), 1.996(6)
Ge-O	1.933(2)	1.837(2)	1.837(3)	1.838(3)	1.913(5), 1.920(5)
C(1)-O	1.349(2)	1.362(9)	1.364(6)	1.368(6)	1.368(5), 1.396(6)
C(2)-N	1.401(3)	1.424(10)	1.409(7)	1.473(7)	1.391(6), 1.384(6)
Ge-Ni	-	-	2.2289(9)	2.2129(9)	-
Ge-O _{оксид}	1.815(2)	1.860(2)	1.787(3)	1.745(3)	1.863(2), 1.867(2)

Каждый из атомов никеля в **22** имеет искаженное плоско-тригональное координационное окружение; в вершинах располагаются атомы германия и центр масс циклопентадиенильного лиганда. Отклонение Ni(II) от плоскости Ge(1)Cr_{центр}Ge(2) составляет 0.34 Å. Расстояние между атомами никеля в **22** равно 6.036(2) Å, что исключает наличие валентных взаимодействий между ними. Длина связи Ni–Cr_{центр} равна 1.714(2) Å и значительно короче аналогичных расстояний в никеллоцене (2.14–2.18 Å).

Гетерометаллический комплекс **22** имеет хорошо разрешенный спектр ¹H ЯМР, где протоны циклопентадиенильных групп выходят синглетом при 4.99 м.д.

Обработка реакционной смеси после гидролиза гермилена **2d** N,N-гетероциклическим карбеном, как и в случае с **2b**, приводит к образованию стабильного ионного комплекса **23** (Схема 2.17). Реакция протекает со скоростью смешения реагентов и заканчивается самопроизвольным выпадением бледно-желтого мелкокристаллического порошка с высоким выходом. Строение комплекса **23** было подтверждено методом спектроскопии ЯМР. При взаимодействии соединения **19d** с калием, интеркалированным в графите, происходит выделение газообразного водорода и образование соединения **24**, выделенного с невысоким выходом из реакционной смеси в виде бесцветных кристаллов (Схема 2.17). В отличие от соединения **23**, комплекс [(^{Phenox}APGe)₂O][K₂(THF)₃] **24** весьма чувствителен к следовым количествам влаги и кислорода воздуха и разлагается при удалении сольватного растворителя. Все попытки зарегистрировать его спектры ЯМР оказались безуспешными. Перерастворение кристаллического порошка комплекса **24** в дейтерированных растворителях вызывает его разложение.

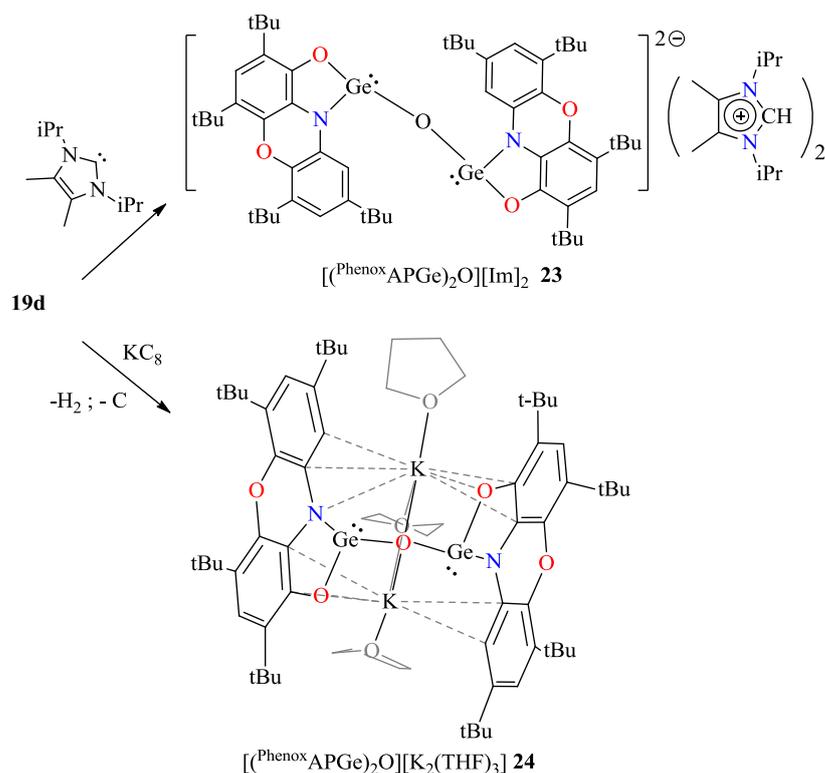


Схема 2.17.

Однако нам удалось определить молекулярную структуру $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2\text{O}][\text{K}_2(\text{THF})_3]$ методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.32). Согласно полученным данным, дианион $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2\text{O}]^{2-}$ в **24** координирован двумя катионами калия, которые, в свою очередь, сольватированы тремя молекулами тетрагидрофурана.

Германий при этом сохраняет свое двухвалентное состояние. Дианионный фрагмент в **24** содержит два трикоординированных гермиленовых центра, связанных между собой μ^2 -кислородным мостиком. Угол $\text{GeO}(1)\text{Ge}$ равен $126.3(2)^\circ$ и значительно меньше, чем в многочисленных известных родственных трикоординированных гермиленовых производных описанных выше, а также опубликованных ранее [240]. Расстояния $\text{Ge}-\text{O}(1)$ составляют $1.863(2)$, $1.867(2)$ Å и также превышают значения для подобных производных [116, 240, 242, 243]. Суммы углов вокруг атомов $\text{Ge}(1)$ (270.8°) и $\text{Ge}(2)$ (268.9°) близки к 270° и свидетельствуют о низкой степени вовлечения в гибридизацию неподеленной электронной пары, расположенной на s -орбитали. Распределение длин связей в o -амидофенолятном фрагменте типично для подобных лигандов.

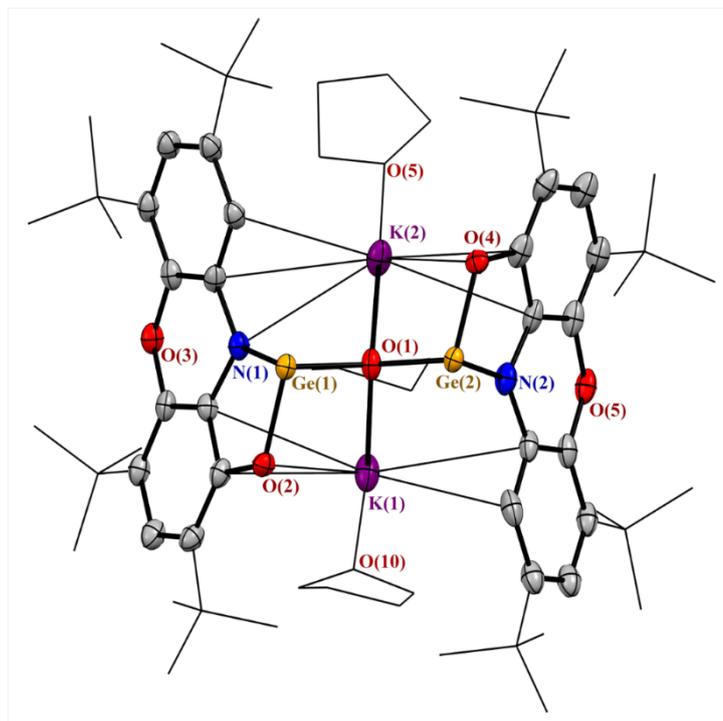


Рисунок 2.32. Молекулярная структура комплекса $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2\text{O}][\text{K}_2(\text{THF})_3]$ **24**. Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

При этом расстояния Ge–O (1.913(5), 1.920(5) Å) и Ge–N (1.994(4), 1.996(6) Å) в **24** заметно длиннее, чем в **2d** (Ge–O 1.830(2) Å, Ge–N 1.879(2) Å). Избранные длины связей для соединений **20-22** и **24** приведены в табл. 2.4.

2.4. Синтез и особенности строения станиленов на основе тетраденатных N-замещенных *o*-аминофенолов [254, 255].

Как было показано выше, синтезированные *o*-амидофеноляты низковалентных элементов 14-ой группы могут стабилизироваться как за счет межмолекулярных взаимодействий ($^{\text{R}}\text{APRb}$ **1a,b**; $^{\text{R}}\text{APSn}$ **3a-c** [177]). Другим эффективным способом стабилизации такого рода соединений является введение в органический скелет лиганда дополнительных периферийных донорных групп, которые могут обеспечить разнообразные внутримолекулярные взаимодействия.

В настоящее время известно большое количество тетриленинов на основе объемных лигандов с вспомогательной координацией к низковалентному центру [82, 97, 136, 147, 149, 153, 158, 159, 256]. Гибкость и подвижность периферийных заместителей с донорными группами позволяет им беспрепятственно координироваться на низковалентный атом комплексообразователя или стабилизировать переходный металл, в случае гетерометаллических соединений [257-261]. Бругос с соавторами показали два жизненно важных фактора, определяющих строение таких соединений. Это размер атома тетриленина (Si, Sn, Ge) и сила стабилизирующих донорно-

акцепторных взаимодействий между неподеленными электронными парами гетероатомов и вакантными антисвязывающими σ^* (E-N) орбиталями [261].

Нами были предприняты попытки стабилизировать низковалентное состояние элементов 14-ой группы при помощи лигандов на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола с подвижными донорными заместителями при атомах азота (Схема 2.18). Комплекс **3d** был получен ранее в нашей исследовательской группе [122], однако, его свойства досконально не изучались до настоящего времени.

При взаимодействии эквимольного количества $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ и ${}^R\text{APH}_2$ происходит образование тетракоординированного станилена **3e**, после перекристаллизации из толуола он выделен в виде темно-красного кристаллического вещества (Схема 18).

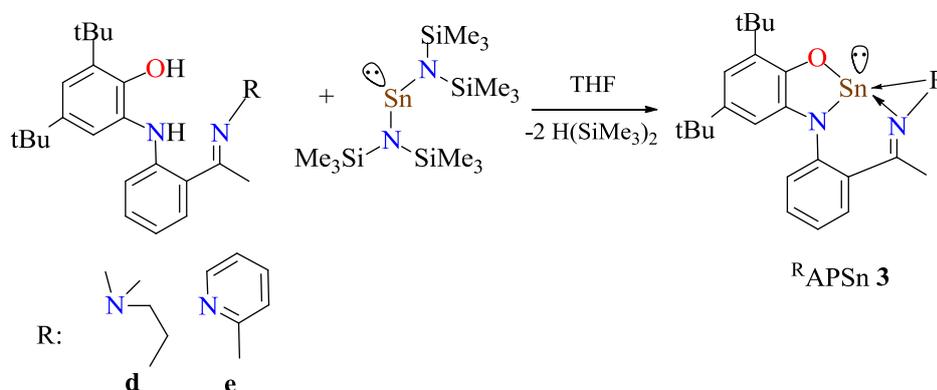


Схема 2.18.

В результате рентгеноструктурного исследования установлена молекулярная структура *о*-аминофенолятного комплекса **3e** (рис. 2.33). Следует отметить, что в кристалле **3e** не наблюдается межмолекулярных Sn...O или Sn...N взаимодействий, как в случае описанных выше ${}^R\text{APPb}$ и известных ${}^R\text{APSn}$ [177].

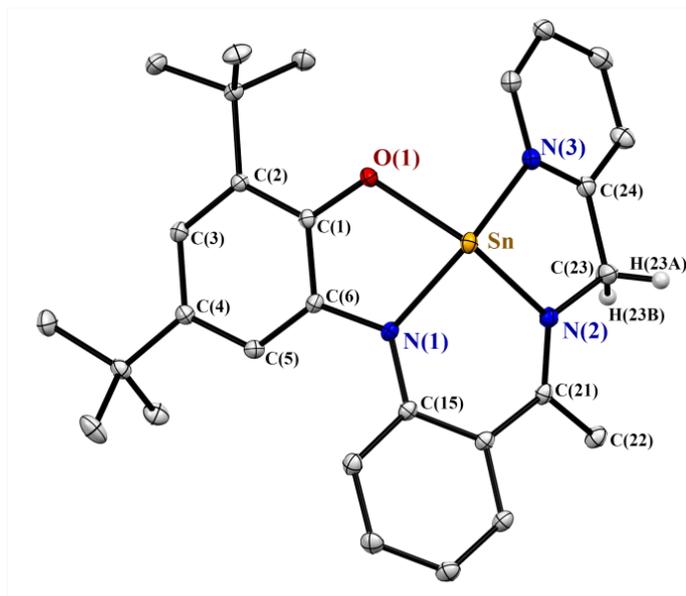


Рисунок 2.33. Молекулярная структура **3e**. Тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 30%. Атомы водорода, за исключением H(23A), H(23B), опущены для наглядности.

Как и ожидалось, атом олова дополняет свою координационную сферу через два внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействия Sn-N(2) (2.4187(9) Å) и Sn-N(3) (2.3905(9) Å) с иминным и пиколиловым азотными центрами лиганда. Эти значения лежат в типичном диапазоне для координационных связей Sn-N в бензаннелированных N,N- и O,N-гетероциклических станниленах [195, 262]. Атом олова в **3e** имеет слегка искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение. Атомы кислорода и азота образуют основание пирамиды, а неподеленная пара электронов занимает апикальную позицию. Хелатирующий *o*-амидофенолятный фрагмент имеет почти плоскую геометрию. Расстояния Sn-O(1) (2.1154(8) Å), Sn-N(1) (2.1461(9) Å) и C(1)-O(1) (1.346(2) Å), C(6)-N(1) (1.402(2) Å) сравнимы с таковыми в известных *o*-амидофенолятах олова(II) [178, 195]. Расстояния C-C в шестичленных углеродных кольцах *o*-амидофенолятного лиганда (1.380(2)-1.429(2) Å) близки к типичному значению для ароматических соединений. Все метрические параметры указывают на дианионную природу *o*-амидофенолятного фрагмента в комплексе **3e**. Связь N(1)-C(15) (1.383(2) Å) значительно короче, чем аналогичное расстояние в известных станниленах с бидентатными N-арилзамещенными *o*-аминофенолятными лигандами (1.4427(9) Å [178], 1.430(3) Å [195]). Это указывает на наличие некоторого сопряжения между этими двумя ароматическими системами (двугранный угол между плоскостями шестичленных углеродных колец составляет 49.89(4)).

Анализ кристаллической упаковки соединения **3e** демонстрирует наличие многочисленных слабых межмолекулярных контактов (рис. 2.35). За образование цепей отвечают, по крайней мере, два различных типа взаимодействий. Они образованы C_H_{Me}...π-хелатными взаимодействиями. Расстояния H(22A)...R_{blue} и C(22)...R_{blue} составляют 2.79 Å и 3.497(2) Å,

соответственно (подробнее см. рис. 2.34) и удовлетворяют условиям существования этого типа связи [179]. Расстояния Sn...R_{orange} составляют 3.8368(5) Å.

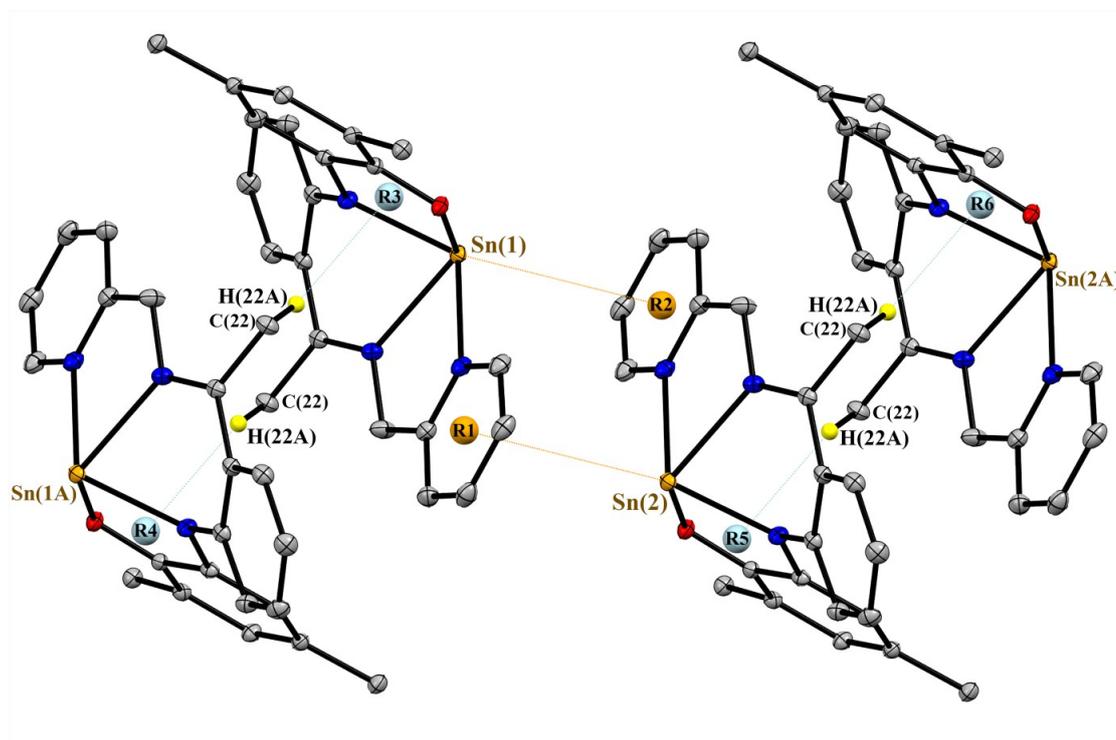


Рисунок 2.34. Фрагмент кристаллической упаковки **3e**. Тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 30%. Атомы водорода, за исключением H(22A), опущены для наглядности.

DFT расчеты для **3d** хорошо согласуются со структурными данными. Геометрия станилена **3d** была оптимизирована на уровне B3LYP/dgdzvp (рис. 2.35A). Выбранные канонические молекулярные орбитали изображены на рис. 2.35B-D. НОМО-2 (-5.88 эВ) (рис. 2.35D) оказалась преимущественно неподеленной парой атома олова(II). В отличие от родственного *N*-трет-бутилзамещенного O,N-гетероциклического станилена [177] пограничные орбитали, ответственные за окислительно-восстановительные свойства комплекса **3d**, имеют ярко выраженный лигандный характер. LUMO (-1.53 эВ) (рис. 2.35B) локализуется на акцепторном Rh-C=N фрагменте, в то время как НОМО (-4.50 эВ) (рис. 2.35C) делокализована по всей сопряженной системе связей лиганда, включая *N*-фенильное звено. Такая делокализация стабилизирует дианионное состояние *o*-амидофенолятного лиганда и вносит существенные изменения в окислительно-восстановительные свойства производного тетрилена.

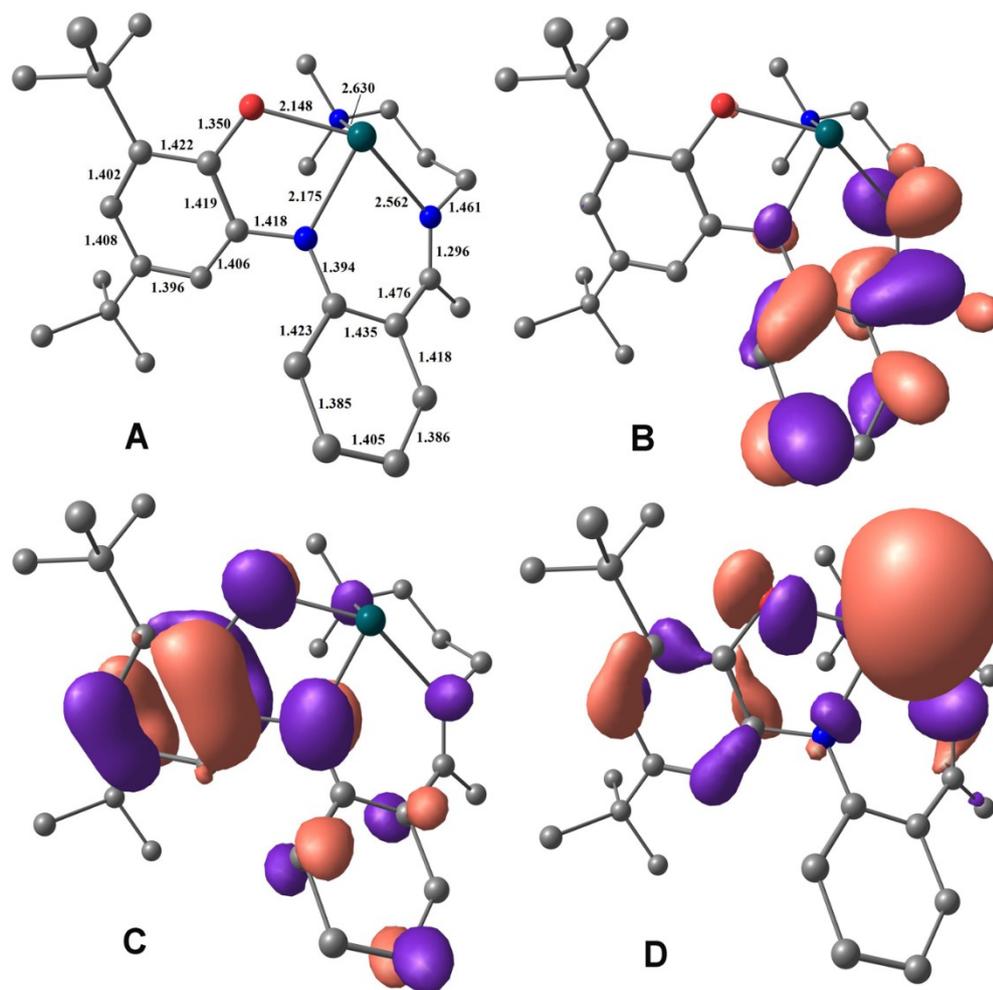


Рисунок 2.35. Оптимизированная геометрия (A) и избранные канонические орбитали (B-LUMO, C-HOMO, D-HOMO-2) комплекса **3d**. Атомы Н опущены для наглядности.

2.5. Реакционная способность станиленов на основе тетрадентатных N-замещенных *o*-аминофенолов [254, 255].

Мономерные станилены **3** на основе хелатных O,N,N,N-лигандов проявляют схожую реакционную способность с описанными выше комплексами низковалентных элементов 14-ой группы (Схема 2.2). По сравнению с металленами **1**, **2**, **3a-c**, станилены **3d,e** не вступают в реакции одноэлектронного окисления – комплексы **3d,e** были протестированы нами в реакциях с $^{\text{Et}}\text{RO}\cdot$ и HgBr_2 , однако признаков протекания реакций мы не наблюдали. Кроме того по сравнению с димерными станиленами, которые демонстрируют контакты $\text{Sn}\dots\text{N}$ [178, 195], комплексы **3c,d** демонстрируют высокую стабильность к атмосферному кислороду и влаге. Что позволяет манипулировать с кристаллическими порошками или растворами комплексов **3d,e** вне glovebox или вакуумной линии Шленка. Мы предполагаем, что такое поведение обусловлено изменениями в электронной структуре редокс-активного *o*-аминофенолятного лиганда, связанными с делокализацией внутрилигандного заряда в N-фенильный фрагмент.

Дополнительная стабилизация станиленов **3d,e** обусловлена также внутримолекулярной координацией азотных донорных групп в скелете лиганда.

Однако мы обнаружили, что комплекс **3d** реагирует с двухэлектронными окислителями. Так, окислительное присоединение 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиона (3,6-Q) к двухвалентному металлоцентру приводит к образованию нового диамагнитного шестикоординационного соединения олова(IV) R APSn(3,6-Cat) **25d** (Схема 2.19). Реакция протекает при комнатной температуре в течение 30 минут. В результате было выделено оранжевое микрокристаллическое соединение, устойчивое на воздухе.

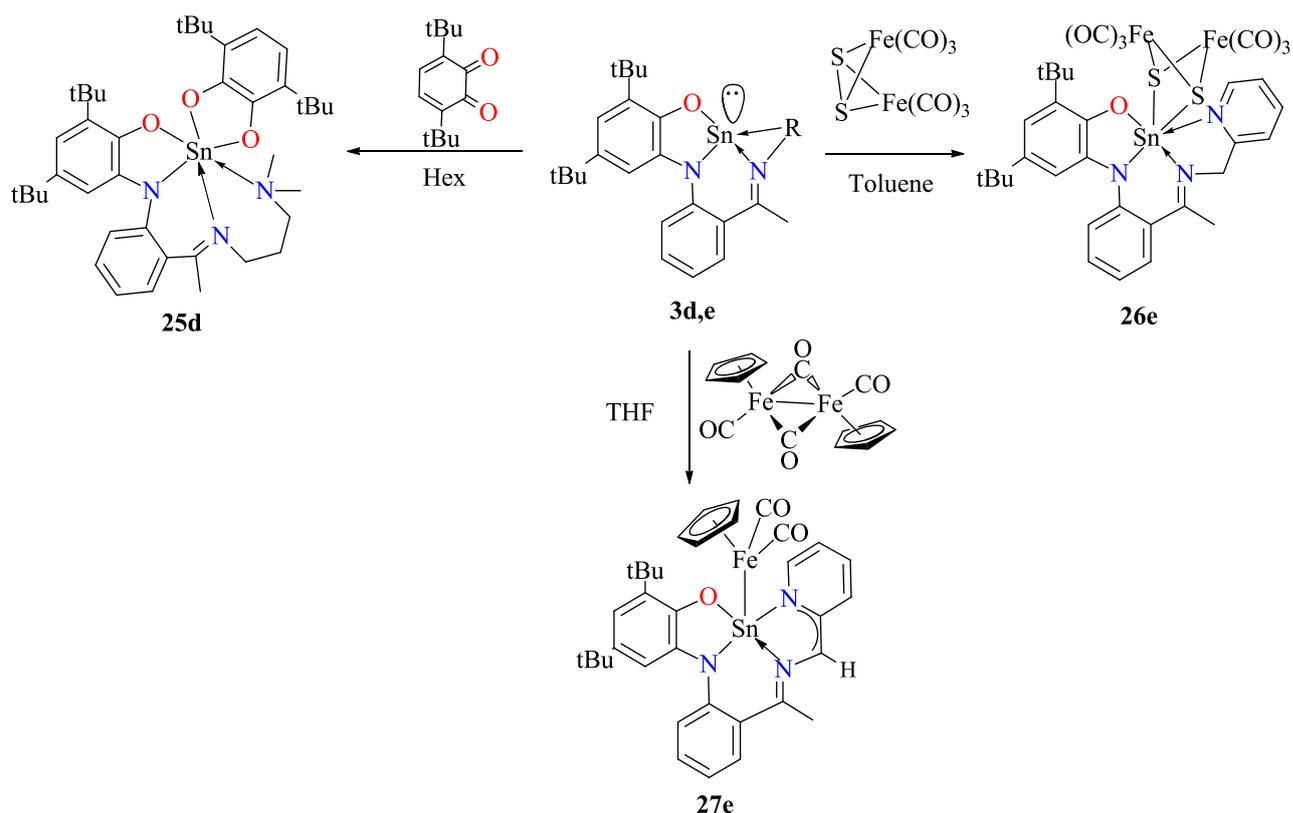


Схема 2.19.

Монокристаллы **25d** пригодные для рентгенодифракционного анализа были выращены из $CDCl_3$, поэтому асимметричная единица кристаллографической ячейки содержит две молекулы дейтерохлороформа. Координационный полиэдр **25d** представляет собой искаженный октаэдр (рис. 2.36).

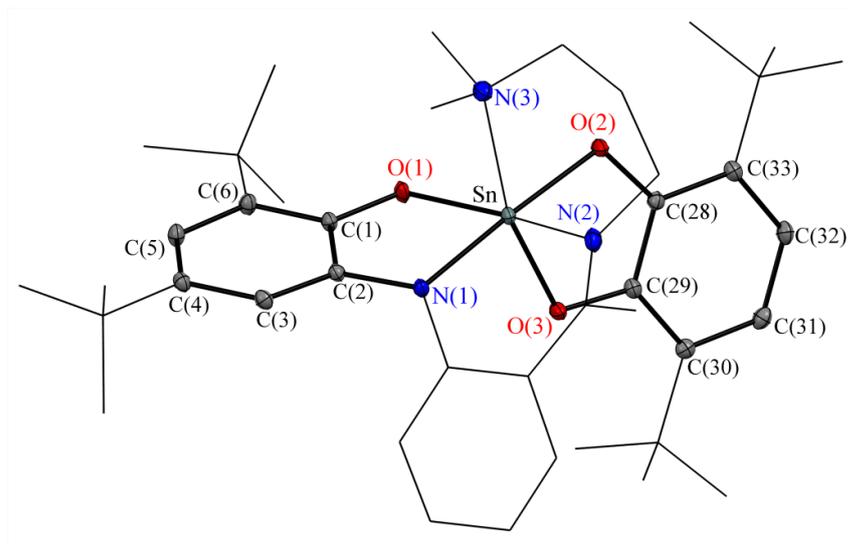


Рисунок 2.36. Молекулярная структура комплекса $R^APSn(3,6-Cat)$ **25d**. Тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 30%. Me группы tBu заместителей и все атомы водорода опущены для наглядности.

Расстояния C(1)-O(1) 1.358(2) Å, C(2)-N(1) 1.414(2) Å, Sn(1)-O(1) 2.0357(3) Å и Sn(1)-N(1) 2.075(2) Å типичны для амидофенолятов олова(IV) [178, 195, 202], тогда как C(28)-O(2) 1.350(2) Å, C(29)-O(3) 1.369(2) Å и длины связей Sn(1)-O(2) 2.0213(9) Å, Sn(1)-O(3) 2.0383(9) Å сравнимы с известными катехолатами олова(IV) [132, 195]. Распределение длин связей в R^AP -лиганде **25d** существенно не меняется по сравнению с исходным комплексом **3d**. В то же время наблюдается значительное укорочение связей Sn(1)-O(1), Sn(1)-N(1), Sn(1)-N(2) и Sn(1)-N(3). Это хорошо согласуется с повышением степени окисления олова Sn(II)→Sn(IV). Необходимо отметить, что комплекс **25d** представляет собой редкий пример соединений, включающих два различных восстановленных редокс-активных лиганда [263-265].

Взаимодействие станнилена **3e** с эквимольным количеством (μ^2 -дисульфидо)-бис(трикарбонилжелеза) приводит к постепенному изменению первоначально красного цвета на темно-красный и получению кристаллического диамагнитного производного олова(IV) **26d** (Схема 2.19). Гетерометаллический комплекс $[Fe_2(\mu-(R^APSn)S_2)(CO)_6]_2$ **26e**, образовавшийся в результате реакции окислительного внедрения, стабилен и не подвергается симметризации, в отличие от лабильных родственных аналогов **6Ge**, **6Sn**. Согласно PCA атом Sn(IV) в **26e** является шестикоординированным и принимает искаженную октаэдрическую геометрию (рис. 2.37).

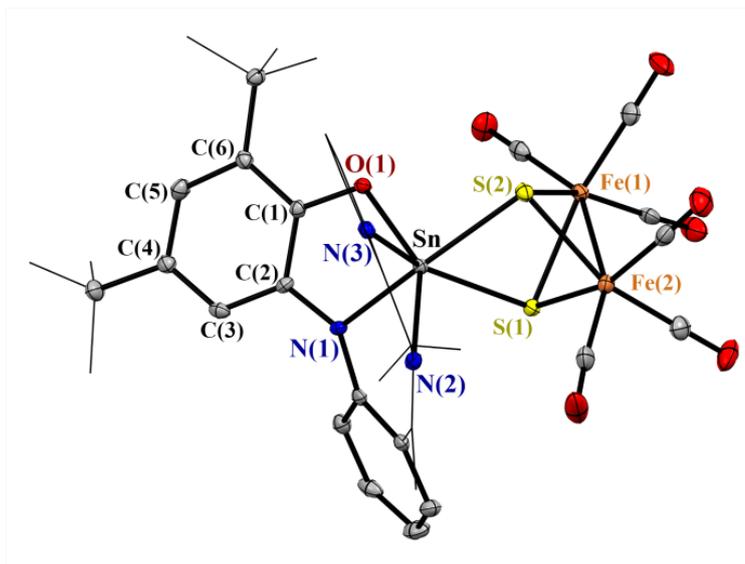


Рисунок 2.37. Молекулярная структура **26e**. Тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 30%. Атомы водорода опущены для наглядности.

Длины связей Sn-S находятся в узком диапазоне 2.4752(7)-2.5337(7) Å, и значительно короче, чем такие же связи в комплексе $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SnS}_2)(\text{CO})_6]_2$ **7Sn**. Углы S-Sn-S составляют $73.57(2)^\circ$ и также немного меньше, чем в **7Sn**. Эти различия и удлинение связей Sn-N(2), Sn-N(3) (2.232(2) Å и 2.295(2) Å, соответственно) по сравнению с исходным станиленом **3e** легко объясняются дополнительной стерической нагрузкой металлоцентра, обусловленной донорно-акцепторными взаимодействиями Sn→N. Расстояния C(1)-O(1) (1.369(3) Å), C(2)-N(1) (1.409(3) Å), Sn-O(1) (2.057(2) Å) и Sn-N(1) (2.096(2) Å) типичны для *o*-амидофенолятов олова(IV) [178, 195]. Распределение длин связей в ^RAP-лиганде **26e** существенно не меняется по сравнению с исходным комплексом **3e**. Однако наблюдается значительное укорочение связей Sn-O(1), Sn-N(1), Sn-N(2) и Sn-N(1) что хорошо согласуется с повышением степени окисления олова Sn(II)→Sn(IV). В ИК-спектре соединения **26e** наблюдаются характерные колебания карбонильных групп (2063, 2024, 1999, 1968, 1956, 1920 см⁻¹). При этом спектр ЯМР ¹³C соединения **26e** в растворе C₆D₆ показывает лишь единственный сигнал карбонильных атомов углерода при 210 м.д.. Это говорит о том, что в растворе происходит быстрый (по шкале времени ЯМР) экваториально-аксиальный обмен карбонильными лигандами в этом комплексе. Изомеры сосуществуют в динамическом равновесии.

В ходе реакции станилена **3e** с димером циклопентадиенилдикарбонил железа $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ происходит необычная трансформация хелатного *o*-амидофенолятного лиганда (Схема 2.19). В ходе реакции четырехкоординационный атом олова(II) окисляется до пятикоординированного Sn(IV), при этом лиганд восстанавливается до трианионного состояния

за счет активации С-Н связи метиленовой группы. Молекулярная структура **27e** показана на рис. 2.38.

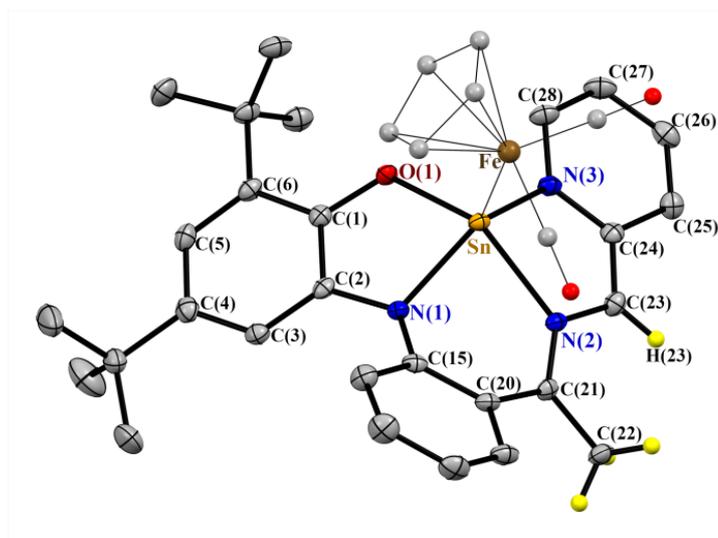


Рисунок 2.38. Молекулярная структура **27e**. Тепловые эллипсоиды даны с уровнем вероятности 30%. Атомы водорода, за исключением H(22), H(23), опущены для наглядности.

В кристалле молекулы **27e** связаны коротким O...H контактом с результирующим расстоянием 2.54 Å (рис. 2.39). Атом металла в **27e** имеет квадратно-пирамидальное окружение ($\tau_5(\mathbf{27e}) = 0.03$ [199, 200]), сформированное гетероатомами хелатного редокс-активного лиганда и атомом Fe фрагмента ($\text{CpFe}(\text{CO})_2$) в апикальной позиции.

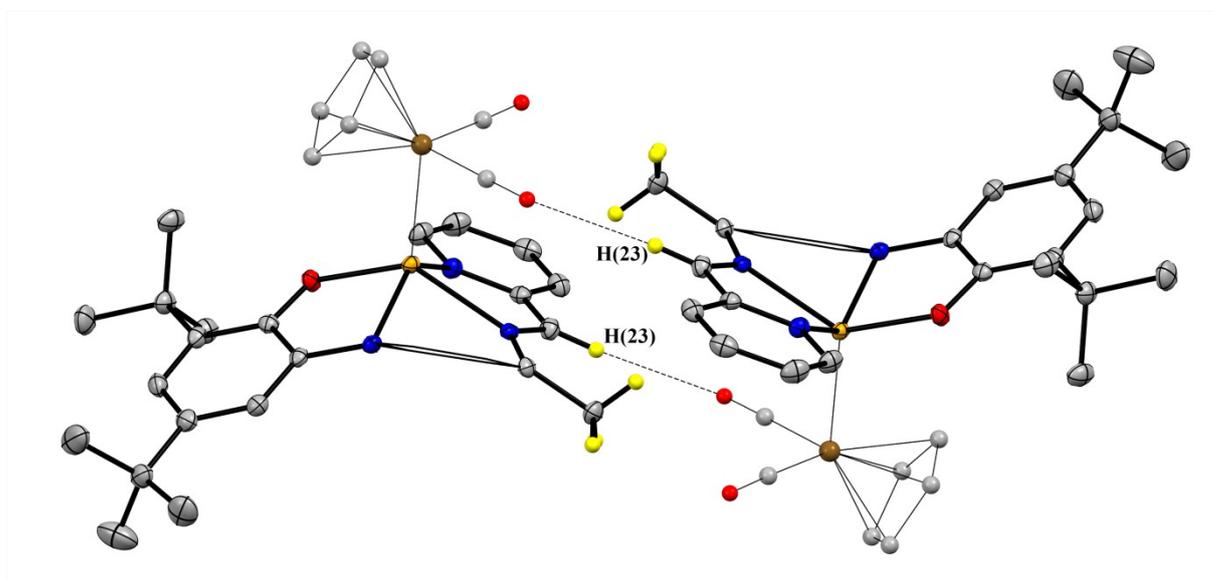


Рисунок 2.39. Фрагмент кристаллической упаковки **27e**. Тепловые эллипсоиды приведены с уровнем вероятности 30%. Атомы водорода, за исключением H(22), H(23), опущены для наглядности.

Расстояния Sn-O(1) (2.050(5) Å), Sn-N(1) (2.085(2) Å) и C(1)-O(1) (1.357(3) Å), C(2)-N(1) (1.401(3) Å) сравнимы с таковыми в известных *o*-амидофенолятах олова(IV) [202]. Длина связи Sn(1)-Fe(1) составляет 2.4902(4) Å и сопоставима с ранее известными связями олово(IV)-железо [266, 267]. Расстояния C-C в шестичленных углеродных кольцах (1.426(4)-1.373(4) Å) *o*-амидофенолятного лиганда близки к типичному значению для ароматических соединений. Все метрические параметры указывают на дианионную природу фрагмента OCCN в **27e**. Третий отрицательный заряд частично делокализован на фрагменте N(3)-C(24)-C(23). Как показано на рис. 2.40, хелатная часть лиганда претерпела значительные изменения. Некоторое укорочение длин связей C(28)-C(27), C(26)-C(25) и C(24)-C(23), N(2)-C(23) указывает на наличие двойного связывания. Наряду с этим наблюдается значительное увеличение длины связей C(27)-C(26) и C(25)-C(24), что указывает на перераспределение двойных и одинарных связей.

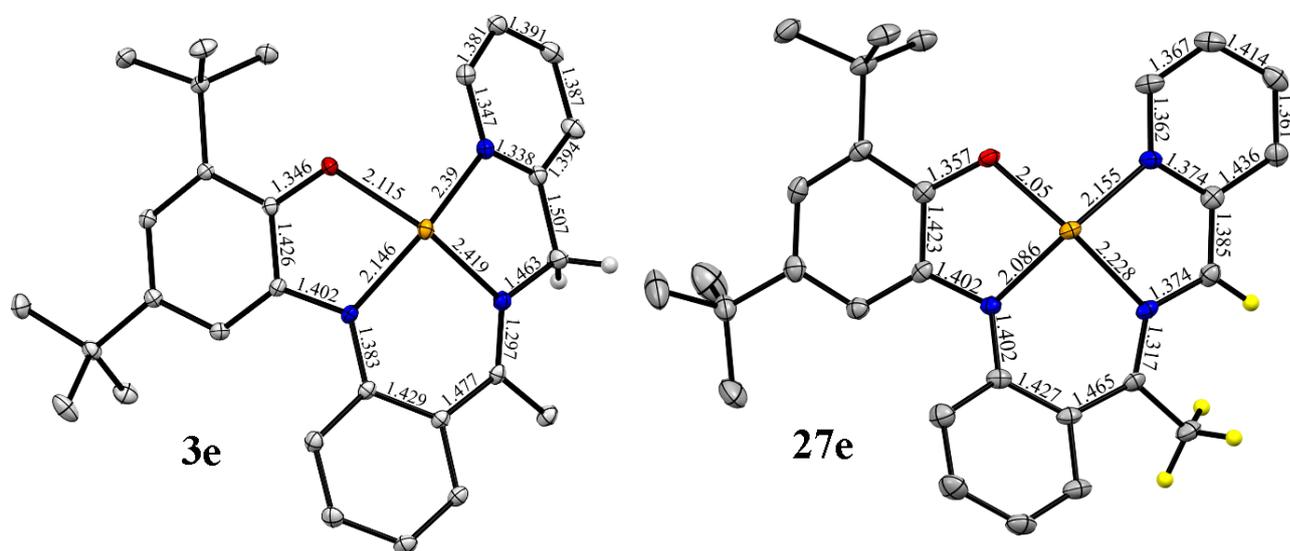


Рисунок 2.40. Сравнение выбранных длин связей в **3e** (слева) и **27e** (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Фрагмент $\text{CrFe}(\text{CO})_2$ и атомы водорода кроме выбранных фрагментов опущены для наглядности.

Связывание металл...лиганд также претерпело некоторые изменения по сравнению с **3e**. Так, атом олова(IV) в **27e** связан с лигандом тремя ковалентными связями Sn-O(1) 2.050(2) Å, Sn-N(1) 2.085(2) Å, Sn-N(3) 2.155(2) Å, и одной донорно-акцепторной связью Sn-N(2) 2.227(2) Å. Мы предполагаем образование такого трианионного лиганда по следующему механизму (Схема 2.41). Нестабильный промежуточный продукт **27e'** может быть получен в ходе внедрения низковалентного олова по связи Fe-Fe.

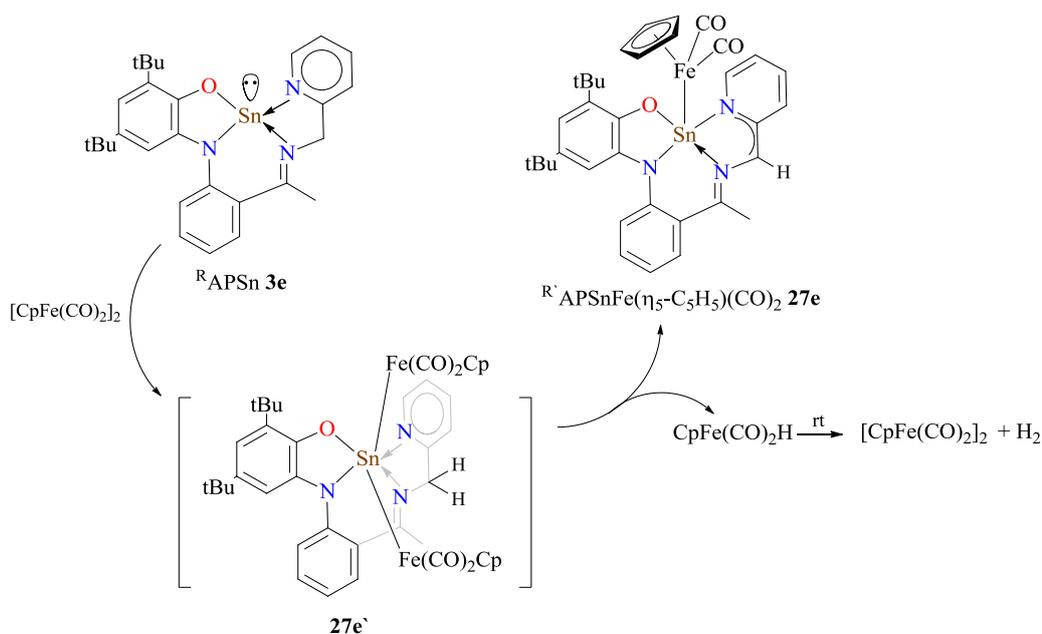


Схема 2.41.

Последующее депротонирование С-Н и элиминирование $[CpFe(CO)_2]H$ приводит к образованию стабильного комплекса **27e** с трансформированным лигандом. Гидридный комплекс железа лабилен при комнатной температуре и подвергается разложению, что соответствует литературным данным [268]. Недавно подобный механизм депротонирования с образованием схожего анионного фрагмента был предложен для комплекса трис(2-пиридилметил)амин Rh(III) [269].

Комплексы **3d,e** ведут себя классическим образом в реакциях с нонакарбонилдижелезом - как основания Льюиса, и донируют свою неподеленную пару электронов переходному металлу. Взаимодействие O,N,N,N-хелатных станниленов **3d,e** с $Fe_2(CO)_9$ (Схема 2.42.) протекает за два дня при комнатной температуре в темноте с образованием красновато-коричневых микрокристаллических гетерометаллических соединений $R^1APSn-Fe(CO)_4$ (**28d,e**).

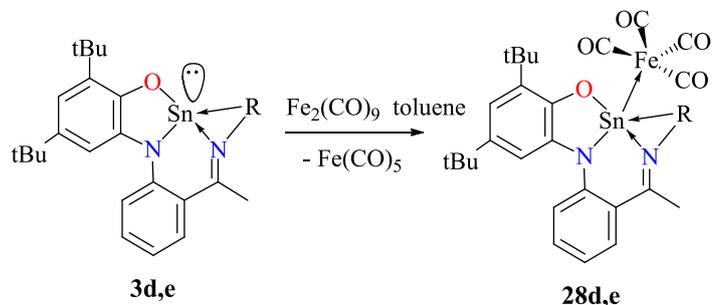


Схема 2.42.

По данным РСА координационный полиэдр атома олова в комплексе **28d** лучше всего описать как искаженная квадратная пирамида (рис. 2.41). Длины связей Sn(1)-O(1), Sn(1)-N(1),

Sn(1)-N(2) и Sn(1)-N(3) составляют 2.082(2), 2.098(2), 2.349(2) Å и 2.304(2) Å соответственно и заметно короче, чем в исходном станнилене **3d**. Таким образом, координация неподеленной электронной пары олова(II) на атом железа(0) сопровождается увеличением кислотности первого и усилением внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия между атомами азота и олова. Это единственное существенное отличие в структуре между станниленом **3d** и его аддуктом с карбонилем железа **28d**. Расстояние Sn(1)-Fe(1) 2.4916(3) Å сопоставимо по величине с подобными типами связей [127]. Атом железа в **28d** пентакоординирован и имеет искаженное тригонально-бипирамидальное (ТБП) расположение. Такое окружение является довольно распространенным [230, 267] для такого типа комплексов в отличие от редких примеров квадратно-пирамидального строения [231]. Анализ ИК-спектра соединения **28d** демонстрирует характерные колебания карбонильных групп (2049, 1987, 1953 см⁻¹), что также свидетельствует о существовании геометрии ТБП для железосодержащего фрагмента. Но ¹³C ЯМР спектр **28d** в растворе C₆D₆ наблюдается единственный сигнал карбонильных атомов углерода. Это позволяет предположить, что в растворе происходит быстрый (по временной шкале ЯМР) экваториально-аксиальный обмен карбонильными лигандами в этом комплексе через формирование тетрагонально-пирамидальной структуры. Оба изомера сосуществуют в динамическом состоянии равновесия.

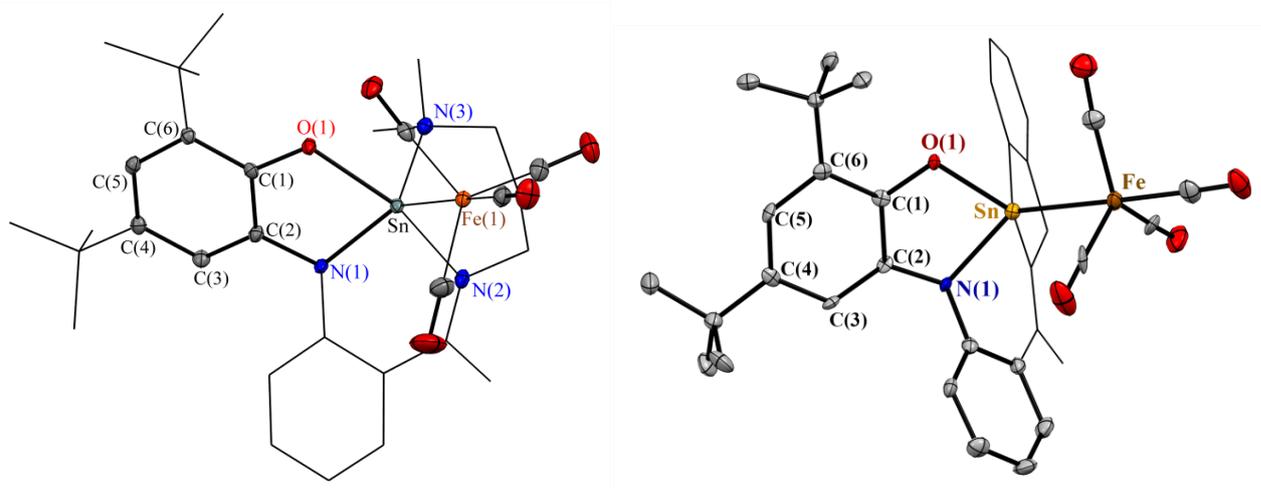


Рисунок 2.41. Молекулярные структуры комплексов **28d,e**. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Атомы водорода опущены для наглядности.

Согласно рентгеноструктурному исследованию, координационный полиэдр атома олова в комплексе **28e**, несколько отличается от **28d**, и представляет собой квадратную пирамиду с атомами O(1), N(1-3) в основании. Атом железа занимает апикальную позицию. Как и в комплексе **28d**, сохраняется координация двух атомов азота в хелатной части лиганда, однако расстояния донорно-акцепторных взаимодействий в **28e** между Sn-N(2) и Sn-N(3) (2.279(4) Å и

2.244(4) Å соответственно) значительно короче (более чем на 0.15 Å), чем аналогичные связи в **28d**. Длины связей Sn-O(1), Sn-N(1), Sn-N(2) и Sn-N(3) составляет 2.046(3), 2.073(4), 2.279(4) Å и 2.244(4) Å, соответственно, и заметно короче, чем в исходном станнилене **3e**. Длина связи Sn(1)-Fe(1) 2.4730(9) Å сопоставима с соответствующим расстоянием в **28e**. Атом железа в **28e** является пентакоординированным и имеет искаженное тригонально-бипирамидальное расположение. Анализ ИК- и ¹³C-ЯМР спектров для **28e** показал существование в растворе динамического равновесия между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой координационного полиэдра железа.

Из вышеизложенных метрических параметров гетерометаллических соединений **28d,e**, можно сделать вывод о том, что координация неподеленной пары олова(II) к железу сопровождается увеличением кислотности первого и внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия между атомами азота и атомом низковалентного олова.

Полосы в электронных спектрах поглощения для серии железосодержащих гетерометаллических комплексов (**26e – 28e**), а также исходного станнилена **3e**, соответствуют их интенсивной окраске (рис. 2.42).

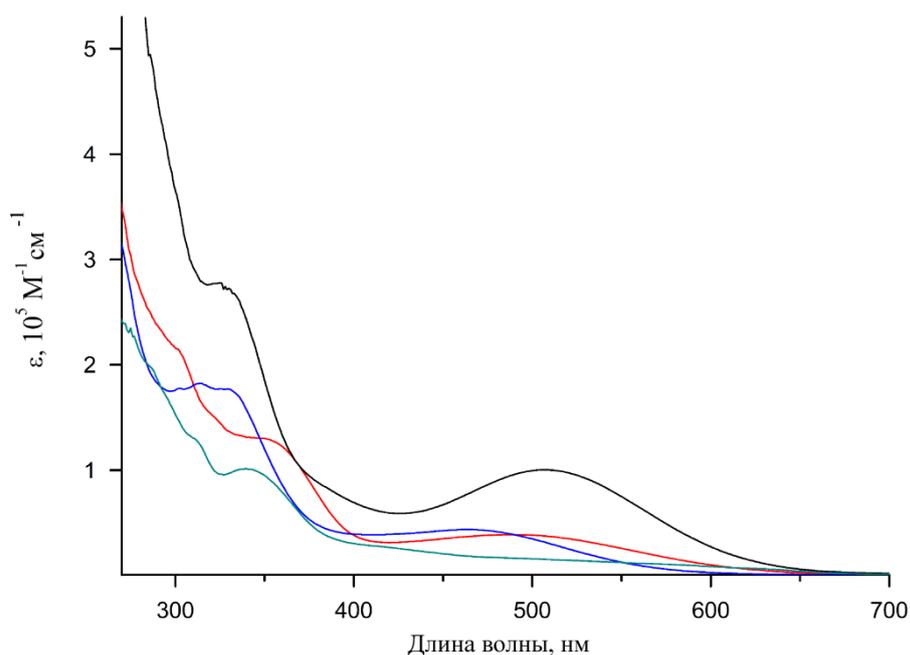


Рисунок 2.42. Электронные спектры поглощения для комплексов **3e** (красный), **26e** (синий), **28e** (черный) и **27e** (светло-голубой).

Для комплексов с дианионным лигандом **3e**, **26e**, **28e** характерные полосы находятся в одинаковой области: **3e** - 497 нм, **26e** - 465 нм, **28e** - 506 нм. Мы провели DFT расчеты на уровне теории B3LYP/def2-TZVP и проанализировали орбитали исходного станнилена **3e**, чтобы

внести ясность в природу электронных переходов. Избранные молекулярные орбитали показаны на рисунке 2.43. Было установлено, что НОМО-2 (-6.11 эВ) представляет собой преимущественно неподеленную пару электронов атома олова(II). Пограничные орбитали комплекса **3e** имеют ярко выраженный лигандный характер. LUMO (-1.92 эВ) локализуется на акцепторном пиридиновом фрагменте, а НОМО (-4.42 эВ) делокализуется на амидофеноляте, включая N-фенильное звено. Щель НОМО-LUMO (2.5 эВ) находится в хорошем согласии с длинноволновой полосой в электронном спектре (497 нм, 2.49 эВ) **3e**, которая определяется этим внутрилигандным переносом заряда (ILCT). Форма граничных орбиталей остается неизменной, когда неподеленная пара олова координируется на железо в **28e**. В то же время их энергия синхронно уменьшается (-4.89 и -2.43 эВ для НОМО и LUMO, соответственно), полоса поглощения остается почти неизменной, а коэффициент экстинкции увеличивается. Окисление металлоцентра до Sn(IV) в комплексе **26e** не изменяет природу граничных орбиталей. Разница в энергии (2.74 эВ) между ними увеличивается (-5.00 и -2.27 эВ для НОМО и LUMO, соответственно). Это сопровождается гипохромным сдвигом длинноволновой полосы в электронном спектре (465 нм, 2.66 эВ).

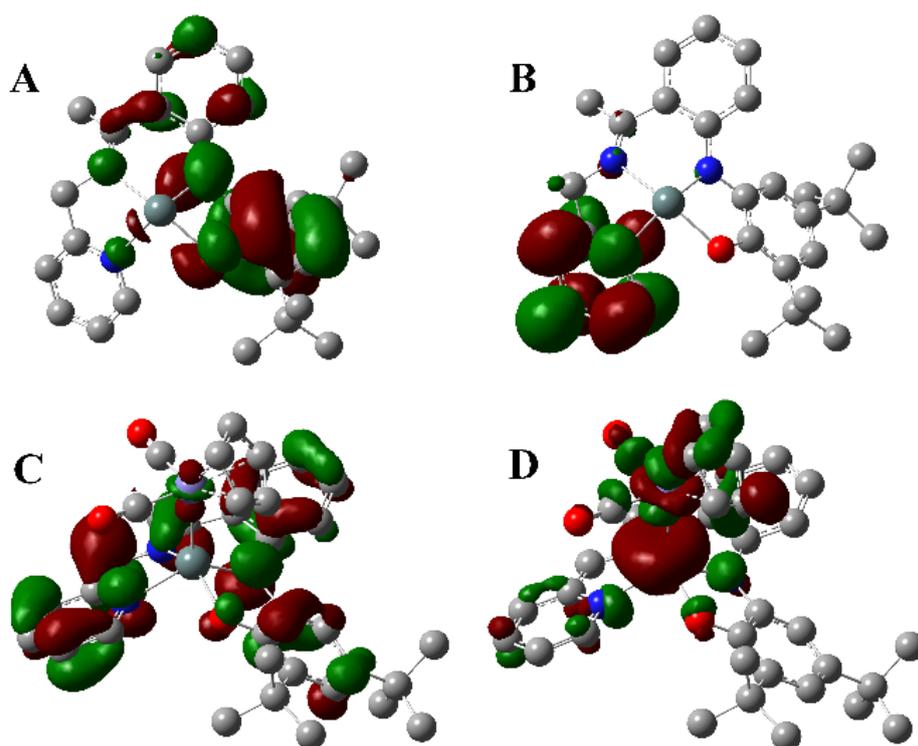


Рисунок 2.43. Граничные орбитали для комплексов **3e** (A - НОМО, B - LUMO) и **27e** (C - НОМО, D - LUMO).

Трансформация лиганда в **27e** вызывает значительное перераспределение молекулярных орбиталей (рис. 2.43 C,D). НОМО (-4.45 эВ) делокализуется по всему трианионному лиганду, в

то время как LUMO (-2.00 эВ) является разрыхляющей для связи Sn-Fe. Эта перестройка сопровождается значительным уменьшением интенсивности длинноволнового поглощения.

2.6. Реакции гидроборирования и цианосилилирования карбонильных соединений в присутствии комплексов низковалентных металлов 14-ой группы [172, 175, 254].

Реакции гидроборирования непредельных соединений активно исследуются в последние годы. Причем наравне с некаталитическими процессами [270-275] все чаще привлекаются реакции катализируемые соединениями переходных [276-279] и непереходных металлов [86, 171, 280].

Недавно несколько исследователей доказали, что гидроборирование широкого ряда ненасыщенных систем с помощью пинаколборана может быть легко осуществлено без растворителя. Существует также несколько работ, посвященных квантовым расчетам некаталитическим методам гидроборирования карбонильных соединений. В настоящее время активно изучаются процессы некаталитического гидроборирования (с использованием высокотемпературного режима и избытка борилирующего агента). Однако разработка эффективных каталитических методов по-прежнему имеет большое значение.

Мы изучили эффективность серии гермиленов **2** в гидроборировании и цианосилилировании бензальдегида пинаколбораном (HBpin) и триметилсилилцианидом (TMSCN), соответственно. В обоих случаях были проведены холостые эксперименты, когда бензальдегид реагировал с одним эквивалентом HBpin или TMSCN без катализатора при комнатной температуре, и конверсия не наблюдалась.

Соединения **2a-c** успешно катализируют реакцию гидроборирования бензальдегида с HBpin уже при комнатной температуре с конверсией алкоксипинаколборонатных эфиров от хороших до отличных (Схема 2.43). Условия реакции были оптимизированы и контролировались с помощью мультаядерной спектроскопии ^1H и ^{11}B ЯМР. Значения конверсии были рассчитаны на основе площади интегрирования продукта реакции и исходных компонентов в спектрах ^1H ЯМР с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

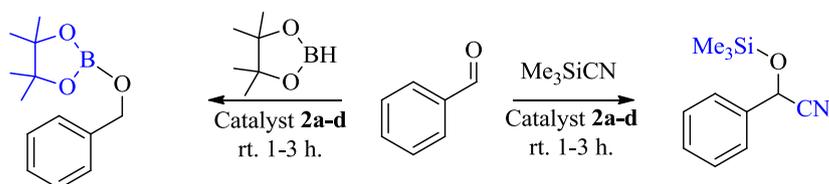


Схема 2.43.

Комплекс **2c** демонстрирует самые высокие показатели конверсии (табл. 2.5 строка 4) - 96 % в течение 3 часов при загрузке катализатора 1 мольный % в условиях комнатной температуры. Это наиболее успешный результат среди всех исследованных двухкоординированных

комплексов германия(II) на данный момент. Резкого падения величины конверсии с уменьшением загрузки катализатора не наблюдается. При уменьшении загрузки катализатора вдвое конверсия за то же время падает всего на 23 %. Для сравнения, при снижении концентрации до 0.5 мольных % N,N-гетероциклического гермилена ранее опубликованного в работе Dasgupta et al. приводит к спаду конверсии почти на 70 % [170].

Таблица 2.5. Конверсия (%) в реакциях гидроборирования бензальдегида, соединениями **2a-c**. Полное время реакции не оценивалось. ^a Количество молей продукта на моль катализатора.

	<i>катализатор</i>	<i>загрузка катализатора (мол %)</i>	<i>время(ч)</i>	<i>конверсия(%)</i>	<i>TON^a</i>
1	холостой	0	1	0	-
2	холостой	0	3	следы	-
3	2c	1	1	89	89
4	2c	1	3	96	96
5	2c	0.5	1	62	124
6	2c	0.5	3	73	146
7	2b	1	1	74	74
8	2b	1	3	77	77
9	2a	1	1	68	68
10	2a	1	3	85	85
11	2d	1	1	35	61
12	2d	1	3	37	85

Гидроборирование ароматических альдегидов с электронодонорными и акцепторными заместителями в различных положениях также протекает с хорошими и высокими значениями конверсии. В данном исследовании были протестированы только ароматические альдегиды. Очевидно, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы не препятствуют получению соответствующих алкоксипинаколборонатных эфиров (Схема 2.44). Для достижения высокой степени конверсии требовались очень мягкие условия реакции - комнатная температура и короткие интервалы времени.

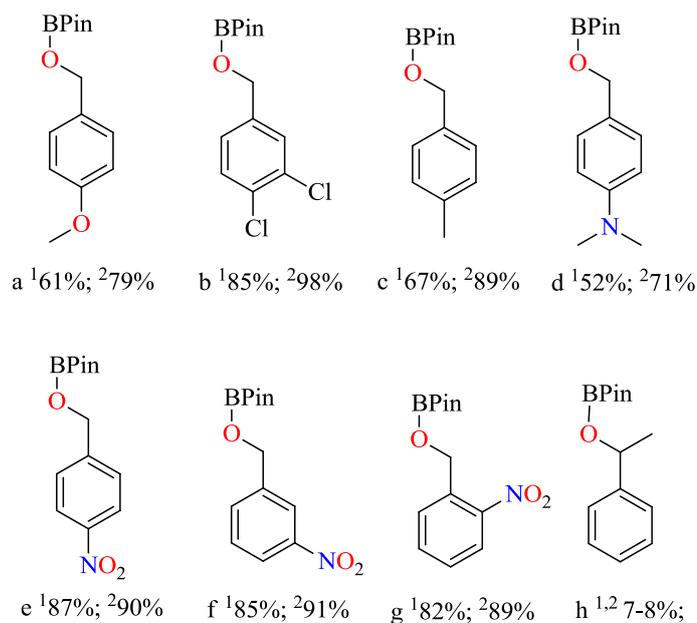


Схема 2.44. Индексы 1 и 2 обозначают конверсию за 1 ч и 3 ч, соответственно.

Мы также предприняли попытки провести реакцию гидроборирования ароматического кетона - ацетофенона (Схема 2.44, пункт h), однако по сравнению с ароматическими альдегидами конверсия была незначительной.

Комплекс **2c** оказался единственным среди германиевых аналогов **2**, способным катализировать реакцию цианосилилирования бензальдегида (табл. 2.6). Каталитическая активность всех остальных гермиленов в серии **2** оказалась значительно ниже, чем у **2c**. В течение контрольного периода продукты реакции не наблюдались в случае применения катализаторов **2b** и **2a**. Восстановление бензальдегида в присутствии 1 мольного % **2c** практически завершилось за 3 ч.

Таблица 2.6. Конверсия (%) в реакциях цианосилилирования бензальдегида, комплексом ^{Ad}APGe **2c**. Полное время реакции не оценивалось. ^a Количество молей продукта на моль катализатора.

	<i>катализатор</i>	<i>загрузка катализатора (мол%)</i>	<i>время(ч)</i>	<i>конверсия(%)</i>	<i>TON^a</i>
1	холостой	0	1	0	-
2	холостой	0	3	следы	-
3	2c	1	1	72	72
4	2c	1	3	96	96
5	2c	0.5	1	68.9	138
6	2c	0.5	3	88	176
7	2c	0.25	1	29.5	118
8	2c	0.25	3	75	300

Даже при снижении загрузки катализатора до 0.25 мольных% не происходит резкого снижения, и наблюдаются хорошие значения конверсии. Насколько нам известно, это второй пример успешного процесса цианосилилирования с использованием дикоординированных производных германия(II). Более того, гермилен **2c** эффективнее, чем некоторые комплексы переходных металлов. Так, например, производное платины – [(ⁱBu)₂ATI*Ge*ⁱPr]₂Pt(CN)₂ требует больше времени и загрузки катализатора [281] для достижения сопоставимой конверсии.

Чтобы оценить возможные механизмы цианосилилирования и гидроборирования бензальдегида (PhCHO), мы провели расчеты по теории функционала плотности (DFT) реакций с соединением **2c** в качестве катализатора.

Согласно расчетам, на первой безбарьерной стадии цианосилилирования молекула TMSCN координируется на вакантной *p*-орбиталь металлоцентра в **2c** через неподеленную пару электронов атома N, образуя донорно-акцепторный интермедиат int1 (Схема 2.45).

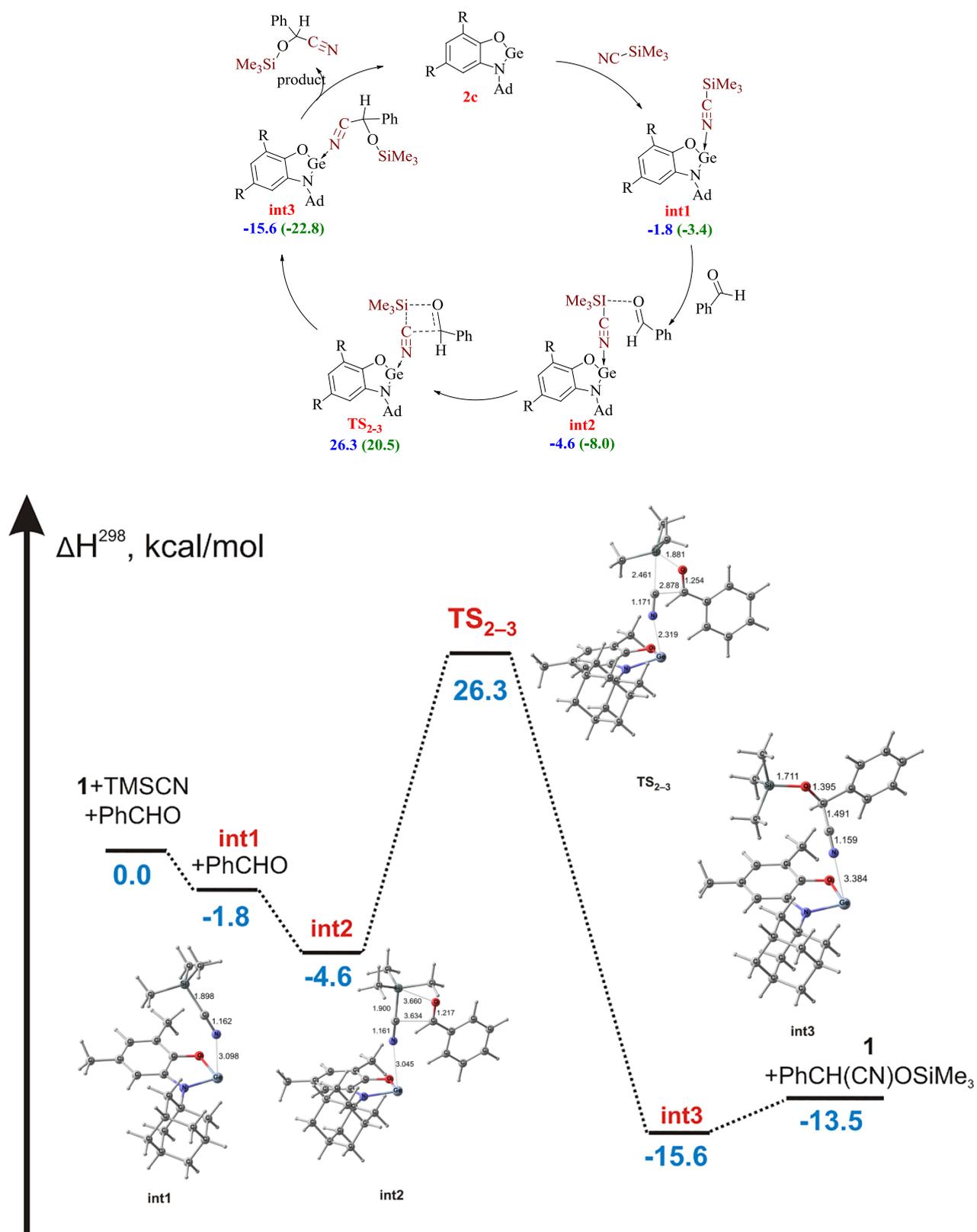


Схема 2.45. Каталитический цикл и предложенный механизм цианосилилирования бензальдегида с использованием **2c** в качестве катализатора. Рассчитанные по DFT B3LYP/def2svp и CAM-B3LYP/def2svp (SMD, растворитель - бензол) относительные энтальпии (ΔH^{298} , ккал/моль) промежуточных продуктов и TS показаны, синим и зеленым цветом, соответственно.

Последний характеризуется величиной связи Ge-N 3.098 Å и стабилизирован на 1.8 ккал/моль по отношению к изолированным молекулам **2c**+TMSCN (Схема 2.45). Было обнаружено, что Int1 образует слабо связанный ассоциат int2 с молекулой PhCHO, который лежит на 4.6 ккал/моль ниже по энергии по сравнению с тремя исходными компонентами (**2c**+TMSCN+PhCHO). Последующий перенос CN группы на карбонильный углерод бензальдегида происходит через четырехчленное переходное состояние (ПС) TS2-3 с преодолением энергетического барьера в 26.3 ккал/моль. TS2-3 характеризуется сокращением расстояний Ge-N и Si-O до 2.319 Å и 1.881 Å, соответственно. Далее переходное состояние преобразуется в int3, представляющий собой ассоциат целевого продукта с соединением **2c**, образованным слабым Ge-N взаимодействием (3.384 Å). Последующее элиминирование продукта приводит к регенерации катализатора. Следует отметить, что рассчитанный энергетический барьер для цианосилилирования PhCHO с помощью TMSCN без участия катализатора составляет 37.2 ккал/моль. Таким образом, использование комплекса **2c** в качестве катализатора значительно снижает активационный барьер исследуемой реакции.

Изучение процесса гидроборирования выявило два практически изоэнергетических пути, начальные стадии которых являются безбарьерными. Первый механизм (Схема 2.46) предполагает координацию одного из атомов кислорода HBpin на металлоцентр **2c**, что приводит к образованию промежуточного соединения int4 (Ge...O = 3.182 Å). Интермедиат int4 немного стабилизирован (менее 1 ккал/моль) по сравнению с изолированными молекулами **2c** и HBpin.

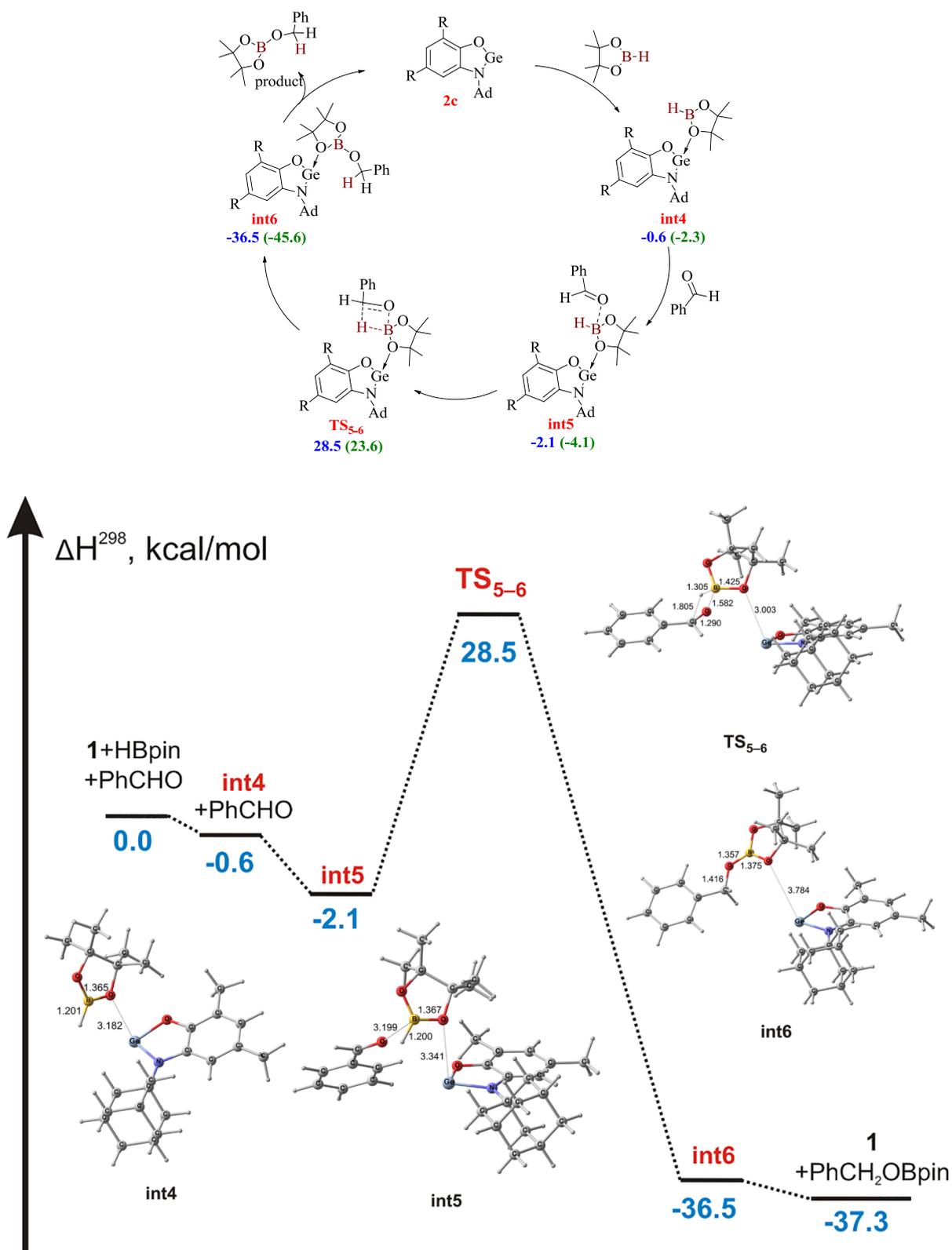


Схема 2.46. Каталитический цикл и предложенный механизм гидроборирования бензальдегида с использованием **2c** в качестве катализатора. Рассчитанные по DFT B3LYP/def2svp и CAM-B3LYP/def2svp (SMD, растворитель - бензол) относительные энтальпии (ΔH^{298} , ккал/моль) промежуточных продуктов и TS показаны, синим и зеленым цветом, соответственно.

Приближение бензальдегида к int4 приводит к образованию слабосвязанного ассоциата int5, который энергетически предпочтительнее на 2.1 ккал/моль по сравнению с исходными компонентами (**2c** + HВpin + PhCHO). В int5 межатомное расстояние между карбонильным кислородом и борным центром равно 3.199 Å. Борный центр подвергается нуклеофильной атаке карбонильным кислородом через четырехчленный TS5-6, что составляет 28.5 ккал/моль. Последующий перенос водорода на карбонильный углерод приводит к образованию int6, в котором алкоксипинаколборонатный эфир (PhCH₂OVpin) слабо связан с Ge центром (Ge··O = 3.784 Å). При диссоциации int6 высвобождается катализатор **2c** и целевое соединение PhCH₂OVpin. Активационный барьер для гидроборирования PhCHO с HВpin без участия катализатора составляет 29.8 ккал/моль.

Также был обнаружен альтернативный путь, состоящий в первичной координации молекулы PhCHO (Схема 2.47) на металлоцентр с образованием слабосвязанного ассоциата int10 (Ge··O = 2.989 Å).

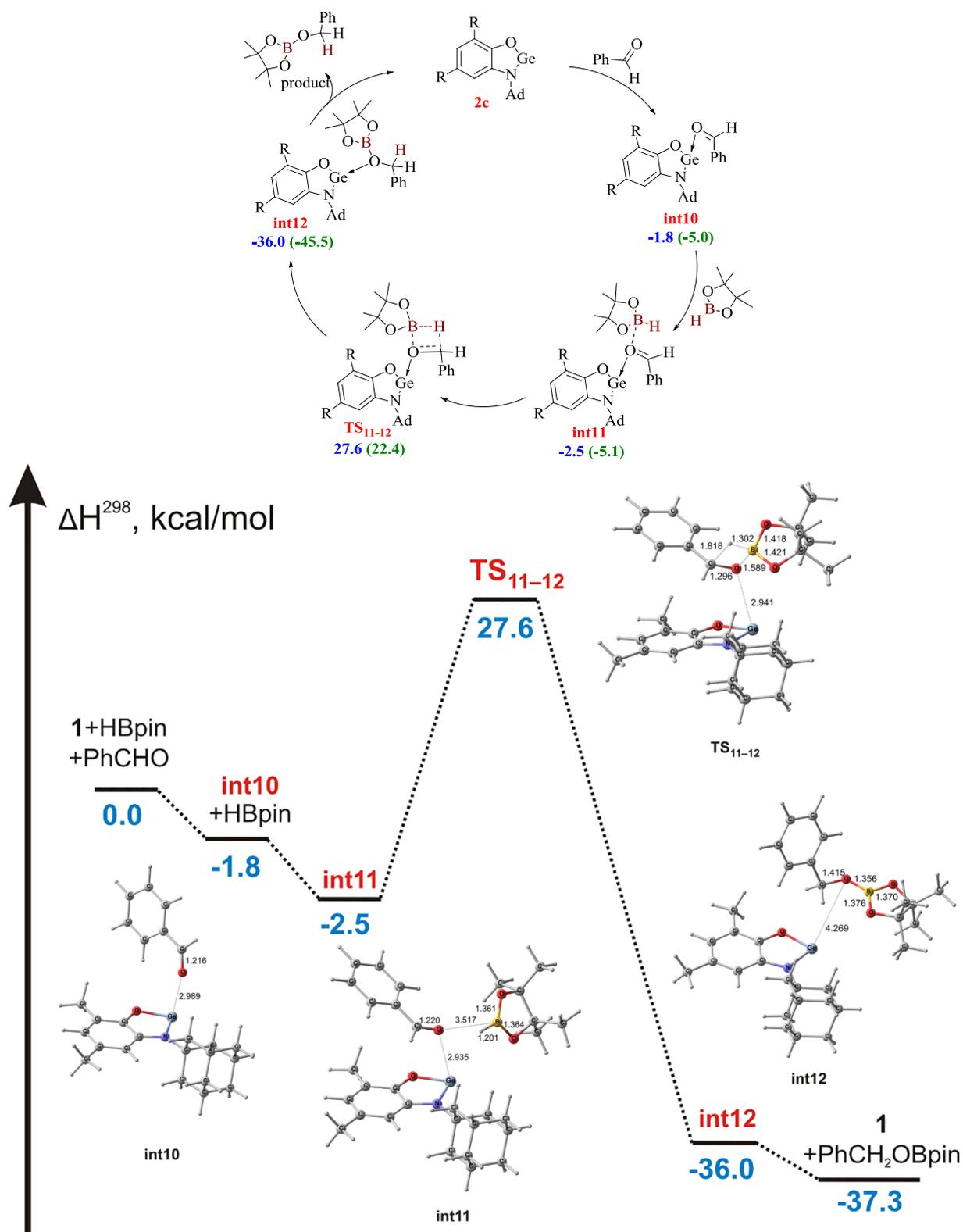


Схема 2.47. Альтернативный каталитический цикл и предложенный механизм гидроборирования бензальдегида с использованием **2c** в качестве катализатора. Рассчитанные по DFT B3LYP/def2svp и CAM-B3LYP/def2svp (SMD, растворитель - бензол) относительные энтальпии (ΔH^{298} , ккал/моль) промежуточных продуктов и TS показаны, синим и зеленым цветом, соответственно.

Присоединение молекулы НВрin приводит к промежуточному int11, энергетическая предпочтительность которого равна 2.5 ккал/моль. Следующее сближение молекул PhCHO и НВрin сопровождается сокращением расстояния В···О(PhCHO) до 1.589 Å в структуре TS11-12, дестабилизированной на 27.6 ккал/моль. На последней стадии происходит перенос водорода НВрin на карбонильный атом С в бензальдегиде (int12), и образуется целевой алкоксипинаколборонатный эфир. Он практически не координирован с катализатором (Ge···О = 4.269 Å), что позволяет **2c** участвовать в новом каталитическом цикле.

Квантово-химическое исследование возможности гидроборирования бензальдегида через предварительную координацию атома бора к германиевому центру показало, что окислительное присоединение В-Н связи НВрin к гермилену требует преодоления энергетического барьера 43.9 ккал/моль (Схема 2.48), что маловероятно в данных условиях.

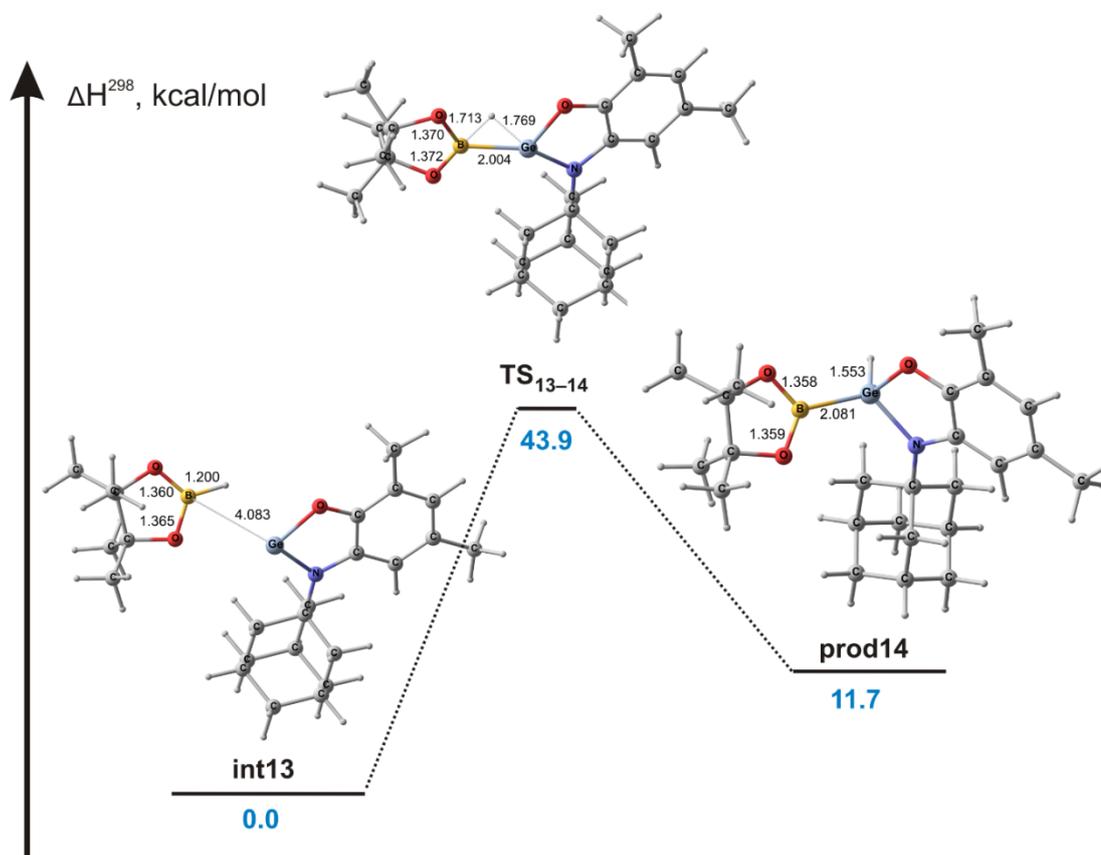


Схема 2.48. Оптимизированные геометрии промежуточных продуктов реакции и переходного состояния для окислительного присоединения НВрin к **2c**, рассчитанные методом DFT B3LYP/def2svp (SMD, растворитель - бензол).

Мы обнаружили, что стерически затрудненный четырехкоординированный станнилен **3e** так же способен катализировать процессы гидроборирования альдегидов пинаколбораном. Холостые эксперименты были проведены при комнатной температуре, и конверсия наблюдалась на следовом уровне. Соединение **3e** успешно катализирует реакцию

гидроборирования альдегидов с НВrпн при комнатной температуре, давая боронатные эфиры алкоксипинаколов (Схема 2.49) с конверсией от хорошей до отличной в различных растворителях.

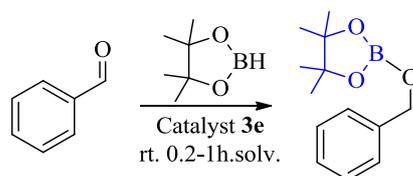
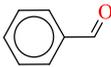


Схема 2.49.

Согласно результатам (Таблица 2.7), реакция для бензальдегида протекает почти одинаково хорошо во всей выборке растворителей.

Таблица 2.7. Конверсия (%) в реакциях гидроборирования альдегидов, катализируемых **3e** (оптимизация растворителей). Полное время реакции не оценивалось. ^a Количество молей продукта на моль катализатора.

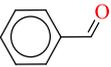
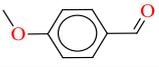
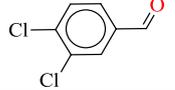
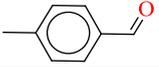
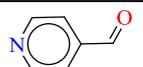
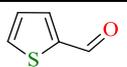
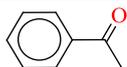
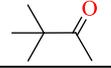
Количество катализатора			0.25 мол% 3e	
субстрат	время(ч)	растворитель	конв. (%)	TON ^a
	0.2	C ₆ D ₆	92	368
	1		95	380
	0.2	CDCl ₃	90	360
	1		92	368
	3		96	384
	0.2	CD ₃ CN	78	312
	1		86	344
	3		90	360
	0.2	Toluene-d ₈	92	368
	1		94	376
	3		94	376
	0.2	thf-d ₈	67	268
1	87		348	
3	93		372	

В дальнейших исследованиях в качестве растворителя мы использовали только дейтеробензол, чтобы минимизировать возможность отравления катализатора. Результаты обобщены в таблице 2.8.

Полная конверсия в реакции гидроборирования бензальдегида с загрузкой катализатора **3e** 0.25 моль% достигается в течение 6 часов. Реакция завершается за 12 минут для алифатических и активированных гетероароматических альдегидов. Мы также попытались вовлечь в эту

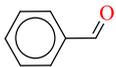
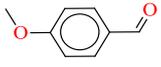
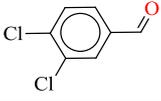
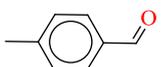
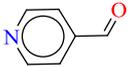
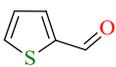
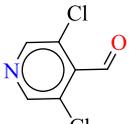
реакцию бензофенон, *трет*-бутилметилкетон и этилметилкетон. Однако в данном случае продукты реакции гидроборирования наблюдать не удалось.

Таблица 2.8. Конверсия (%) в реакциях гидроборирования альдегидов, катализируемых **3e** (оптимизация загрузки катализатора). Полное время реакции не оценивалось. ^a Количество молей продукта на моль катализатора.

Количество катализатора		0.25 мол% 3e		0.1 мол% 3e	
субстрат	время (ч)	Конв. (%)	TON ^a	Конв. (%)	TON ^a
	0.2	92	368	89	890
	1	95	380	93	930
	6	100	400		
	0.2	91	364	88	880
	1	93	372	92	920
	0.2	95	380	96	960
	1	97	388	98	980
	0.2	91	364	92	920
	1	94	376	94	940
	0.2	83	332	86	860
	1	95	380	96	960
	0.2	100	400	100	1000
	0.2	94	376	96	960
	1	100	400	100	1000
	0.2	87	348	70	700
	1	93	372	94	940
	0.2	100	400	100	1000
	1		-		
	1		-		
	1		-		

Далее была изучена возможность снижения загрузки катализатора до 0.02 мол%. Уменьшение загрузки катализатора более чем в десять раз привело лишь к незначительному замедлению процесса (табл. 2.9).

Таблица 2.9. Конверсия (%) в реакциях гидроборирования альдегидов, катализируемых **3e** (оптимизация загрузки катализатора). Полное время реакции не оценивалось. ^a Количество молей продукта на моль катализатора.

Количество катализатора		0.02 мол% 3e	
субстрат	время (ч)	Конв. (%)	TON ^a · 10 ³
	0.2	82	4.1
	1	90	4.5
	3	93	4.65
	0.2	74	3.7
	1	85	4.25
	3	92	4.6
	0.2	88	4.4
	1	94	4.7
	3	>99	4.95
	0.2	46	2.3
	1	58	2.9
	3	81	4.05
	0.2	45	2.25
	1	64	3.2
	3	94	4.7
	0.2	96	4.8
	1	100	5
	3	-	-
	0.2	86	4.3
	1	90	4.5
	3	99	4.95
	0.2	30	1.5
	1	52	2.6
	3	93	4.65
	0.2	57	2.85
	1	85	4.25
	3	95	4.75

Несмотря на то что, атом олова(II) в соединении **3e** сильно стерически экранирован, комплекс выступает в качестве активного катализатора гидроборирования альдегидов (TON до 5×10^3). Наличие электроноакцепторных или электронодонорных заместителей в ароматических бензальдегидах существенно не снижает активность комплекса **3e** в исследуемой реакции. Примером использования тетракоординированного комплекса олова(II) является цианосилилирование альдегидов с $\text{Sn}(\text{N},\text{O-L})_2$ (L=3-амино-2-

пиразинкарбоксилат) в качестве катализатора, однако данные о процессах гидроборирования с его участием не приводятся [137].

Механизм гидроборирования бензальдегида (PhCHO), катализируемого соединением **3e**, был также подробно изучен с помощью расчетов по теории функционала плотности. DFT исследование выявило два практически изоэнергетических пути. Первый путь (Схема 2.50) предполагает безбарьерную координацию молекулы HBpin на олово(II).

На этой стадии электронная пара одного из атомов кислорода HBpin координируется на вакантную орбиталь Sn с высоким p -характером (99 %, согласно NBO-анализу) с образованием донорно-акцепторного промежуточного соединения int1 ($\text{Sn}\cdots\text{O}(\text{HBpin}) = 3.084 \text{ \AA}$). Было установлено, что Int1 стабилизирован на 6.7 ккал/моль относительно изолированных молекул **3e** + HBpin. Последующее присоединение бензальдегида к int1 приводит к образованию слабосвязанного ассоциата int2 ($\text{O}(\text{PhCHO})\cdots\text{B}(\text{HBpin}) = 3.008 \text{ \AA}$), который энергетически предпочтительнее на 13.6 ккал/моль по сравнению с исходными компонентами (**3e** + HBpin + PhCHO). Нуклеофильная атака борильного центра карбонильным кислородом происходит через четырехчленное переходное состояние (ПС) TS2-3 с преодолением энергетического барьера в 18.1 ккал/моль. TS2-3 характеризуется сокращением расстояний $\text{Sn}\cdots\text{O}(\text{HBpin})$ и $\text{O}(\text{PhCHO})\cdots\text{B}(\text{HBpin})$ до 2.914 Å и 1.581 Å, соответственно. В дополнение к этим структурным изменениям, межатомные расстояния Sn-N(2) и Sn-N(3) были удлинены примерно на 0.1 Å. Последующий перенос атома водорода на карбонильный атом углерода позволяет образовать int3, в котором алкоксипинаколборонатный эфир ($\text{PhCH}_2\text{OBpin}$) координирован металлоцентр ($\text{Sn}\cdots\text{O}(\text{PhCH}_2\text{OBpin}) = 3.012 \text{ \AA}$). Последующее элиминирование продукта приводит к регенерации катализатора.

Альтернативный путь состоит в первичной безбарьерной координации молекулы PhCHO (Схема 2.51) на Sn(II) с образованием промежуточного соединения int4 ($\text{Sn}\cdots\text{O}(\text{PhCHO}) = 3.450 \text{ \AA}$), энергетическая предпочтительность которого равна 7.5 ккал/моль.

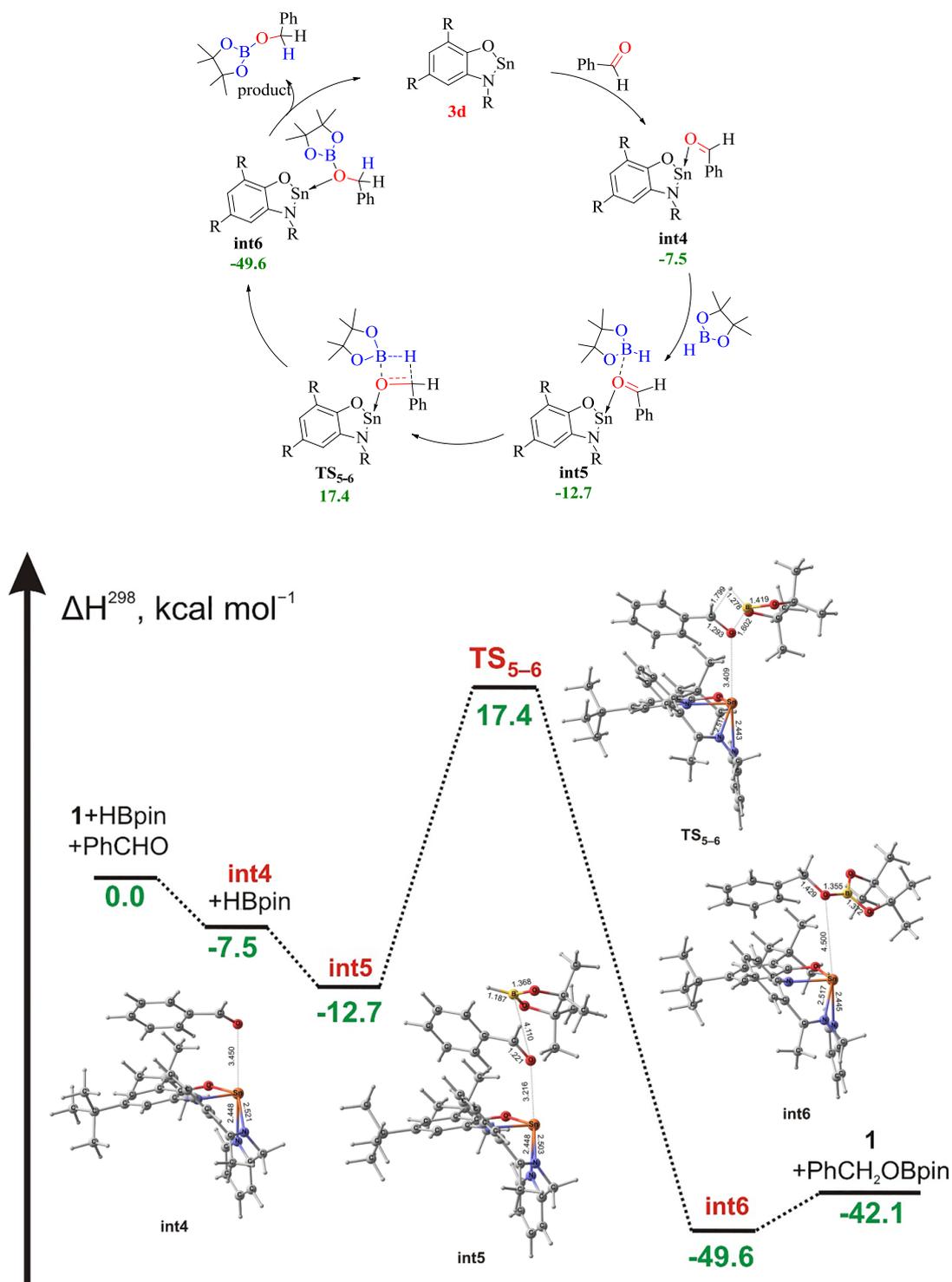


Схема 2.51. Каталитический цикл и предложенный механизм гидроборирования PhCHO с использованием катализатора **3e**. Относительные энтальпии структуры (ΔH^{298} , ккал/моль), рассчитанные по DFT CAM-B3LYP/dgdzvp+D3BJ (SMD, растворитель - бензол), показаны зеленым цветом.

Было обнаружено, что Int4 образует слабосвязанный ассоциат int5 с молекулой HBpin, который лежит на 12.7 ккал/моль ниже по сравнению с тремя компонентами (**3e** + PhCHO + HBpin). После этого происходит сокращение межатомного расстояния O(PhCHO)⋯B(HBpin) (до 1.602 Å) и нуклеофильная атака борильного центра карбонильным кислородом. Последняя происходит через четырехчленную структуру TS5-6, дестабилизированную на 17.4 ккал/моль. Последующий перенос атома водорода на карбонильный атом углерода позволяет образовать int6, в котором алкоксипинаколборонатный эфир практически не координирован с катализатором ($\text{Sn}\cdots\text{O}(\text{PhCH}_2\text{OBpin}) = 4.500 \text{ \AA}$). При диссоциации int6 высвобождается катализатор **3e** и целевой продукт PhCH₂OBpin.

Следует отметить, что рассчитанный энергетический барьер для гидроборирования PhCHO с помощью HBpin без участия катализатора составляет 29.8 ккал/моль. Таким образом, соединение **3e** в качестве катализатора значительно (~10 ккал/моль) снижает активационный барьер исследуемой реакции. Полученные расчетные результаты согласуются с экспериментальными данными, что указывает на высокую каталитическую эффективность комплекса **3e**.

Мы провели дополнительные эксперименты для выбора наиболее вероятного механизма реакции. В ЯМР эксперименте реакционная смесь 1:1.5 комплекса **3e** и бензальдегида в C₆D₆ не демонстрирует изменений в спектрах ¹H и ¹¹⁹Sn по сравнению с исходными соединениями. Однако реакция **3e** с избытком HBpin приводит к образованию аддукта олова(II). Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn реакционной смеси показывает только один сигнал при -161.5 м.д., что значительно отличается от спектра чистого **3e** (-343.3 м.д.). Спектр ЯМР ¹¹B демонстрирует два сигнала при 28.45 м.д. (непрореагировавший HBpin) и 21.74 м.д. – отражает образование нового трехкоординационного борного центра [282]. Основываясь на этих данных, мы предполагаем, что реакция начинается с безбарьерной координации молекулы HBpin к соединению олова(II), и первый путь (Схема 2.51) является наиболее вероятным.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу *o*-амидофенолятных комплексов олова, германия и свинца, а также все манипуляции связанные с изучением их химических превращений проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали согласно стандартным методикам [283, 284]. Коммерчески доступные реактивы SnCl₂*diox, GeCl₂*diox, BuLi, Li(N(SiMe₃)₂)₂, щелочные металлы, элементарная сера, тетраметилтиурамдисульфид (ТМТДС), [CpM(CO)_n]₂ (M=Fe, n=2; M=W, n=3), трифлат серебра, HgBr₂, Ni(COD)₂, Cp₂V, пинаколборан, триметилсилилцианид использовали без дополнительной очистки. Следующие соединения синтезировали согласно известным методикам: **3a-d** [122], Fe₂(CO)₉ [285], [CpNi(CO)]₂ [285], димер 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксид и димер 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксид [212], 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден карбен [286], бис-(бис-(триметилсилил)амид олова(II) [70], 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохион [287]. Fe₂(μ-S₂)(CO)₆ любезно предоставлен д.х.н. С.Н. Конченко.

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000-450 см⁻¹). Элементный анализ был выполнен на приборе Elementar Vario EL cube. Спектры ЭПР зарегистрированы на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (*g*_i = 2.0037). Симуляция спектров ЭПР произведена при помощи WinEPR SimFonia (Bruker) и программного пакета Easyspin для Matlab [288]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-200, Bruker Avance Neo 300 МГц, Bruker Avance III 400 МГц с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона. Спектры электронного поглощения фиксировали на спектрометре СФ-2000. Квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 09 [289]. Рентгеноструктурный анализ соединений проведен на дифрактометрах, Smart Apex (Bruker AXS), Rigaku OD Xcalibur E, Bruker D8 *Quest*, Oxford Diffraction (Gemini S) (ЦКП ИМХ РАН, Нижний Новгород), и Bruker APEX II, Bruker D8 *Venture* (ЦКП ИОНХ РАН, Москва), а также на станции «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация) с использованием CCD детектора Rayonix SX165 CCD. Основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры **4a** обобщены в таблице 3.1. Кристаллографические данные соединений находятся в открытом доступе в Кембриджской структурной базе данных (CCDC), номера депонирования приведены в таблице «Нумерация соединений».

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединения **4a**

Соединение	4a
Формула	$C_{36}H_{58}Ge_2N_2O_2S_2$
Молекулярная масса	760.14
Температура, К	100
Длина волны, Å	0.79312
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P -1
a, Å	5.9807(9)
b, Å	8.6734(8)
c, Å	18.6797(12)
α , град	90.605
β , град	97.032
γ , град	90.731
Объем, Å ³	961.53(18)
Z	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.313
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	2.262
Общее число измеренных отражений	22811
Число независимых отражений	15896 [R(int) = 0.0420]
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1638
R_1/wR_2 (по всем данным)	R1 = 0.0629, wR2 = 0.1666
GOF(F ²)	1.134
Остаточная электронная плотность, e ⁻ Å ⁻³	1.109 / -0.667

Общие методики получения плюмбиленов **1a,b**.

Эквимольное количество раствора $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ в гексане добавляли к раствору 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(замещенного)-*о*-аминофенола (0.3 г $^{\text{tBu}}\text{ArNH}_2$ или 0.41 г $^{\text{dipp}}\text{ArNH}_2$ 1.08 ммоль) в 10 мл THF. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч без нагревания. Цвет реакционной смеси приобрел светло-оранжевый оттенок. Полученный раствор добавили к суспензии PbCl_2 (0.3 г, 1.08 ммоль) в 5 мл THF. Раствор энергично перемешивали в течение 1,5 ч при нагревании на водяной бане (60°C). Цвет реакционной смеси менялся на темно-коричневый, и наблюдался мелкий порошкообразный осадок LiCl . Все летучие вещества упаривали при пониженном давлении. Остаток растворили в 15 мл гексана и отфильтровали. Комплексы **1a,b** были выделены в виде желтых кристаллических твердых веществ из соответствующих концентрированных гексановых растворов.

$^{\text{tBu}}\text{ArPb}$ **1a**. Выделено 0.35 г комплекса с выходом 67%. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PbNO}$ (%): С 44.80; Н 6.06. Найдено(%): С 44.91; Н 6.14.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{мд}$): 1.01 (с, 9H, (tBu)); 1.33 (с, 9H, (tBu)); 1.58 (с, 9H, N(tBu)); 6.64 (м, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.22 (м, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$).

$^{\text{dipp}}\text{ArPb}$ **1b**. Выделено 0.32 г комплекса с выходом 70%. Вычислено (%): С 53.40; Н 6.03. Найдено(%): С 53.57; Н 6.20.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{мд}$): 1.01 (д, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.04 (д, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.22 (с, 9H, (tBu)); 1.55 (с, 9H, (tBu)); 3.40 (септ, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$; $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 6.65 (м, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$), 7.1 (м, 3H, H_{ar}); 7.35 (м, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$).

Общие методики получения гермиленов **2a-c**.

Раствор $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (3.8 мл для **2a**, 3.46 мл для **2b**, 3.42 мл для **2c**) с концентрацией 1 моль/л в гексане был добавлен к раствору соответствующего лиганда (0.53 г, 1.91 ммоль $^{\text{tBu}}\text{ArNH}_2$; 0.512 г, 1.73 ммоль $^{\text{Ph}}\text{ArNH}_2$; 0.61 г, 1.71 ммоль $^{\text{Ad}}\text{ArNH}_2$) в THF (5 мл). Смесь нагревали в течение 1 ч. Полученный раствор добавили к $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (0.44 г, 1.91 ммоль для **2a**, 0.4 г, 1.73 ммоль для **2b**, 0.4 г, 1.71 ммоль для **2c**) в THF (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при нагревании на водяной бане (60°C), цвет раствора стал оранжевым. Все летучие вещества были удалены при пониженном давлении. Остаток растворили в 15 мл гексана и отфильтровали. Комплексы **2b,c** были выделены в виде красного и желтого, соответственно, твердого вещества из концентрированных растворов в гексане. Комплекс **2a**, был выделен путем хранения концентрированного раствора в пентане в течение ночи при -35°C.

$^{\text{tBu}}\text{ArGe}$ **2a**. Выделено 0.49 г комплекса с выходом 74%. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{GeNO}$ (%): С, 61.11; Н, 8.40. Найдено (%): С, 61.23; Н, 8.52.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 200 МГц, $\delta/\text{мд}$): 7.28 (д, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 2.1$); 7.23 (д, 1H, H_{Ar} , $J_{\text{H,H}} = 1.99$); 1.78 (с, 9H, N-(tBu)); 1.45 (с, 9H, (tBu)); 1.42 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 200 МГц, δ , м.д.): 154.7 (C-O); 141.1 (C-(tBu)); 135.0 (C-N); 138.5 (C-(tBu)); 113.1, 109.7 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 55.8 (N-C-(tBu)); 35.1, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 32.1, 31.5, 29.9 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$).

$^{\text{Ph}}$ APGe **2b**. Выделено 0.5 г. комплекса с выходом 78%. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{GeNO}$ (%): C, 65.27; H, 6.85; N 3.81. Найдено (%): C, 65.24; H, 7.03; N 3.71.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{мд}$): 1.32 (с, 9H, (tBu)); 1.79 (с, 9H, (tBu)); 7.15–6.96 (м, 5H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 7.20 (с, 1H, H_{AP}); 7.29 (д, 1H, H_{AP}).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 200 МГц, δ , м.д.): 31.7, 29.8 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$); 35.0, 34.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 114.3, 106.7 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 135.4–125.3 (Ph); 135.4 (C-N); 139.51 (N-C(Ph)); 142.7, 141.6 (C-(tBu)); 152.6 (C-O).

$^{\text{Ad}}$ APGe **2c**. Выделено 0.4 г. комплекса с выходом 80%. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{GeNO}$ (%): C, 67.64; H, 8.28; N 3.29. Найдено (%): C, 67.91; H, 8.44; N 3.12.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{мд}$): 7.51 (д, 1H, H_{AP}); 7.24 (с, 1H, H_{AP}); 2.16 (с, 6H, (CH_2)); 1.96 (с, 3H, (CH)); 1.79 (с, 9H, (tBu)); 1.55 (с, 6 H, (CH_2)); 1.45 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 200 МГц, δ , м.д.): 140.8, 137.9 ($\text{C}_{\text{арил-tBu}}$); 135.4 (C-O); 121.5 (C-N); 113.3, 110.0 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 57.5 (N- C_{Ad}); 45.1, 35.6 (CH_2_{Ad}); 36.0–34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 32.0, 30.1 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$); 29.8 (CH_{Ad}).

Методика получения гермилена **2d**.

Навеску иминохинона $^{\text{Phenox}}$ imQ (0.4 г, 0.95 ммоль) растворенную в THF (5 мл), добавляли к избытку мелконарезанного металлического лития. Реакцию вели при небольшом нагревании и перемешивании до смены окраски с ярко синей на желтую. Полученный раствор дилитиевой соли $^{\text{Phenox}}$ APLi₂ добавляли к дихлориду диоксана германия (0.219 г; 0.95 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение часа на водяной бане, при этом процесс сопровождался выпадением хлорида лития и сменой окраски на интенсивно-оранжевую. THF удалили при пониженном давлении, остаток растворяли в толуоле и отфильтровывали от осадка LiCl при помощи шприцевого фильтра в перчаточном боксе в инертной атмосфере. После концентрирования раствора в три раза, был выделен оранжевый кристаллический продукт **2d**.

$^{\text{Phenox}}$ APGe **2d**. Выделено 0.379 г комплекса с выходом 81%. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{GeNO}_2$ (%): C 68.04; H 7.95; N 2.83. Найдено(%): C 68.33; H 8.14; N 2.70.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 7.1, 7.09, 6.99 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{HH}} = 2.27$); 1.7 (с., 9H, N(tBu)); 1.66, 1.62, 1.28 (с., 9H, tBu).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 152.3, 144.7 (C_{AP}); 139.3, 138.5, 137.5 (C-O); 131.4, 129.9 (C-N); 126.5, 126.0, 119.5, 116.1, 112.7 (C_{AP}); 35.1, 34.4, 34.2, 34.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.06, 30.9, 30.5, 29.4 (C_{tBu}).

Методика получения станилена **3e**.

Раствор $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.25 г, 5.7 ммоль) в $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hex}$ добавили к раствору лиганда $^{\text{Ru-2-ил-метан}}$ APR₂ (0.245 г, 5.7 ммоль) в THF (15 мл). В течение нескольких минут цвет реакционной

смеси изменился на интенсивно-красный. Затем реакционную смесь перемешивали в течение одного часа при нагревании на водяной бане 60°C. Все растворители удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в 20 мл толуола при кипячении. Затем при концентрировании комплекс **3e** выпал в виде насыщенных красно-оранжевых кристаллов.

Ру-2-ил-метан APSn **3e**. Выделено 0.25 г комплекса с выходом 80%. Вычислено для C₂₈H₃₃N₃OSn (%): C, 61.56; H, 6.09; N, 7.69. Найдено(%): C, 61.80; H, 6.35; N 7.54.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 9.02 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=6.3); 8.06 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=6.3); 7.54 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=1.92); 7.22 (с, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=1.92); 7.10 (м, 2H, H_{N-Ph}); 6.68 (м, 2H, H_{N-Py}); 6.41 (м, 1H, H_{N-Py}); 6.11 (д, 1H, H_{N-Py}, J_{H,H}=9.05) 4.02 (м, 2H, (CH₂)); 2.10 (с, 9H, (tBu)); 1.52 (с, 3H, (CH₃)); 1.42 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 166.5 (C=N); 156.0, 154.3, 151.0 (C_{Ar}); 147.4 (N-C_{Ph}); 139.6 (C_{Ar}); 138.4 (C-O); 136.0, 134.5, 131.0, 130.5 (C_{Ar}); 126.0 (C_{AP-N}); 123.0, 122.6, 121.6, 116.8, 133.2, 109.3 (C_{Ar}); 53.8 (N(CH₂)); 35.3, 34.3 (C_{четв}); 32.1, 30.6 (CH₃(tBu)); 18.9 (C(Me)=N).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): -343.3.

Ру-2-ил-метан APH₂ получали спеканием PhC(O)Me APH₂ [] (1 г, 2.95 ммоль) и 2-пиколиламина (0.35 мл, 2.95 ммоль) в течение 5-6 часов при 120°C в вакуумированной ампуле. Полученное вещество темно-коричневого цвета измельчали в ультразвуковой ванне в присутствии минимальных количеств изопропанола (10мл). Образующийся порошок ярко-желтого цвета отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола.

Выделено после перекристаллизации: 0.8 г лиганда с выходом 63 %. Вычислено для C₂₈H₃₅N₃O (%): C, 78.28; H, 8.21; N 9.78. Найдено (%): C, 78.50; H, 8.13; N 9.62.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д.): 1.19 (с, 9H, (tBu)), 1.36 (с, 9H, (tBu)), 2.42 (с, 3H, (-CH₃)), 4.88 (с, 2H, (-CH₂)), 6.75 (м, 2H, -C=CH и -OH)), 6.97 (с, 2H, (-C=CH)), 7.16 (м, 2H, (-C=CH)), 7.68 (м, 3H, (-C=CH)), 8.02 (с, 1H, (-C=CH)), 8.47 (с, 1H, (-C=CH)), 11.45 (с, 1H, (-NH)).

Спектр ЯМР ¹³C (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 170.1 (C=N); 159.7, 149.3, 148.4 (C_{Ar}); 148.1 (N-C_{Ph}); 136.7 (C_{Ar}); 141.7 (C-O); 135.5, 130.7, 129.5 (C_{Ar}); 127.9 (C_{AP-N}); 121.9, 121.7, 121.6, 121.1, 120.7, 116.7, 114.4 (C_{Ar}); 57.2 (N(CH₂)); 35.0, 34.3 (C_{четв}); 31.6, 29.6 (CH₃(t-Bu)); 16.8 (C(Me)=N).

ИК спектр, ν/см⁻¹: 459 сл; 474 ср; 515 с; 544 сл; 560 сл; 578 сл; 594 ср; 635 ср; 648 с; 655 ср; 672 ср; 737 с; 753 с; 768 ср; 822 ср; 845 ср; 872 ср; 885 сл; 914 ср; 931 сл; 939 сл; 957 сл; 968 ср; 980 ср; 1007 с; 1027 сл; 1039 ср; 1051 ср; 1065 с; 1097 ср; 1123 ср; 1140 ср; 1148 сл; 1165 ср; 1195 ср; 1212 сл; 1228 сл; 1250 с; 1284 сл; 1302 с; 1328 ср; 1361 ср; 1376 сл; 1387 сл; 1422 ср; 1441 с; 1479 ср; 1520 с; 1574 с; 1597 с; 1611 с; 1638 сл; 1699 сл; 1720 сл; 1740 ср; 1764 сл; 1777

ср; 1818 сл; 1851 сл; 1862 сл; 1873 сл; 1903 сл; 1945 ср; 1956 сл; 1978 сл; 2997 сл; 3065 сл; 3084 сл; 3401 сл.

Реакция комплексов **2a,b** с элементарной серой.

К навеске серы (0.034г; 0.13 ммоль) в большом объеме толуола (15-20 мл) медленно добавляли раствор гермилена (0.374 г, **4a** и 0.426 г, **4c**; 1 ммоль) в том же растворителе. Реакция протекает со скоростью смешения реагентов и очень быстро набирает насыщенный желтый цвет. Плохо растворимые ярко-желтые мелкокристаллические продукты **4a,c** начинают выпадать через несколько минут.

(^tBuAPGe)₂S₂ **4a**. Выделено 0.65 г комплекса с выходом 86%. Вычислено для C₃₆H₅₈Ge₂N₂O₂S₂ (%): C 56.87; H 7.69; N 3.68. Найдено(%): C 57.16; H 7.94; N 3.49.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 200 МГц, δ/мд): 7.40 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.1); 6.87 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.99); 1.65 (с, 9H, N-(tBu)); 1.41 (с, 9H, (tBu)); 1.36 (с, 9H, (tBu)).

(^{Ad}APGe)₂S₂ **4c**. Выделено 0.82 г комплекса с выходом 90%. Вычислено для C₄₈H₇₀Ge₂N₂O₂S₂ (%): C 62.9; H 7.70; N 3.06. Найдено(%): C 63.38; H 7.89; N 2.84.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ/мд): 7.17 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.65); 6.79 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.68); 2.60 (с, 6H, (CH₂)); 1.85 (с, 3H, (CH)); 1.46 (с, 9H, (tBu)); 1.40 (с, 6 H, (CH₂)); 1.33 (с, 9H, (tBu)).

Реакция комплекса **3c** с ТМТДС.

К желтому раствору комплекса **3c** (0.47 г, 1 ммоль) в CH₂Cl₂ (20 мл) прилили раствор ТМТДС (0.24 г, 1 ммоль) в гексане (10 мл). Окраска реакционной смеси мгновенно изменялась на красно-фиолетовую. Реакционную смесь выдерживали в течение 3-х часов при комнатной температуре. После концентрирования раствора комплекс ^{Ad}APSn(S₂CNMe₂)₂ **5** был выделен в виде диамагнитного кристаллического вещества насыщенного красно-фиолетового цвета, которые после фильтрования сушили при комнатной температуре в вакууме форвакуумного насоса.

^{Ad}APSn(S₂CNMe₂)₂ **5**. Выделено 0.489 г комплекса с выходом 70%. Вычислено для C₃₀H₄₇N₃OS₄Sn (%): C 50.56; H 6.65. Найдено(%): C 50.68; H 6.74.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 7.56 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.8); 7.09 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.7); 2.33 (с, 12 H, Me); 1.88 (с, 9H, N(tBu)), 1.53 (с, 9H, (tBu)), 1.65 (с, 3H, -CH-); 2.78 (с, 6H, -CH₂-); 2.22 (с, 6H, -CH₂-).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 198.6 (C (TMTDS)); 138.1, 137.6 (C-(tBu)); 135.0 (C-O); 128.9 (C-N); 115.0 - 110.3 (C_{арил}); 57.8 (N-C_{Ad}); 45,29 (CH₃ (TMTDS)); 37.8, 35.7 (CH_{2Ad}); 34.0 (CH_{Ad}); 32.2-30.7 (C_{четв}); 30.5 (CH₃(tBu)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): -656.5.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1582 с, 1414 с, 1359 ср, 1329 с, 1286 ср, 1266 ср, 1256 ср, 1232 ср, 1211 с, 1111 сл, 1101 сл, 1051 сл, 1026 ср, 994 с, 914 сл, 870 с, 797 с, 775 сл, 693 сл, 656 ср, 609 ср, 534 сл, 446 сл.

Реакция комплексов **2b** и **3b** с $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$.

Раствор **2b** или **3b** (0.581 ммоль) в толуоле (20 мл) был добавлен к раствору $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6]_2$ (0.581 ммоль) в том же растворителе. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение двух дней. За это время цвет раствора изменился на бордово-коричневый. Реакционную смесь концентрировали до объема 10 мл. Соединения **7Ge** и **7Sn** были выделены в виде темно-красного кристаллического порошка. Маточный раствор смешивали с 1 мл пиридина. Комплексы **9Ge** и **9Sn** были осаждены обычным способом в виде оранжевых мелкокристаллических продуктов после хранения реакционной смеси при 8 °С в течение ночи и высушены при пониженном давлении на линии Шленка.

$\text{Ge}(\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6)_2$ **7Ge**. Выделено 0.18 г комплекса с выходом 41%. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{Fe}_4\text{GeO}_{12}\text{S}_4$ (%): С, 18.95. Найдено(%): С, 19.15. Характеристики ИК спектров соответствуют описанным ранее [198].

$\text{Sn}(\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6)_2$ **7Sn**. Выделено 0.2 г комплекса с выходом 43%. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{Fe}_4\text{SnO}_{12}\text{S}_4$ (%): С, 17.87. Найдено(%): С, 17.98.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 491 ср; 551 ср; 571 ср; 613 ср; 2014 с; 2041 с; 2072 с.

$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Ge}(\text{Py})_2$ **9Ge**. Выделено 0.22 г комплекса с выходом 47%. Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{GeN}_4\text{O}_2$ (%): С, 73.09; Н, 7.36; N, 6.82. Найдено(%): С, 73.36; Н, 7.57, N, 6.68.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.34 (с, 18Н, (tBu)); 1.78 (с, 18Н, (tBu)); 6.39 (м, 2Н, H_{Py}); 6.07 (м, 4Н, H_{Py}); 7.03-6.87 (м, 4Н, H_{Py}); 7.19, 7.04 (д, 2Н, H_{AP}); 7.22-7.10 (м, 6Н, H_{Ph}); 7.42 (м, 4Н, H_{Ph}).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 30.0, 29.5 (CH_3 (tBu)); 112.3, 108.7 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 34.8, 34.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 124.2 (C-N); 129.7 - 125.9 (N-Ph); 136.3 (C_{Py}); 140.9 (C-O); 140.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 142.0, 141.4 (C-(tBu)); 149.9 (C_{Py}); 150.0 (C_{Py}).

$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Sn}(\text{Py})_2$ **9Sn**. Выделено 0.23 г комплекса с выходом 45%. Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{SnN}_4\text{O}_2$ (%): С, 69.21; Н, 6.97; N, 6.46. Найдено(%): С, 69.49; Н, 7.12, N, 6.28.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.26 (с, 18Н, t-Bu); 1.79 (с, 18Н, (tBu)); 6.07 (м, 4Н, H_{Py}); 6.41 (м, 2Н, H_{Py}); 7.00-6.88 (м, 4Н, H_{Py}); 7.00-6.88 (м, 2Н, H_{Ph}); 7.07 (д, 2Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.25 (м, 4Н, H_{Ph}); 7.37 (д, 2Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.47 (м, 4Н, H_{Ph}).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 31.8, 29.8 (CH_3 (tBu)); 35.1, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 113.1, 109.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 121.5 (C-N); 128.8 - 123.1 (N-Ph); 134.3 (C_{Py}); 138.9 (C-O); 139.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 146.8, 146.2 (C-(tBu)); 149.5 (C_{Py}); 150.0 (C_{Py}).

Реакция комплекса **2b** с $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$ ($M=\text{Fe}$, $n=2$; $M=\text{W}$, $n=3$).

К навеске $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$ (0.4 ммоль; $M = \text{Fe}$ ($n = 2$), 0.14 г; $M = \text{W}$ ($n = 3$), 0.27 г) добавляли бледно-желтый раствор гермилена **2b** (0.4 ммоль, 0.15 г) в ТГФ, практически моментально произошло изменение цвета на интенсивно бардовый, реакционную смесь оставляли на 12 ч при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Комплексы **10a** и **10b** выделяли в виде диамагнитных кристаллических веществ темно-красного цвета из концентрированного раствора в гексане при комнатной температуре.

$^{\text{Ph}}\text{APGe}(\text{FeCr}(\text{CO})_2)_2$ **10a**. Выделено 0.22 г, комплекса с выходом 78%.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 7.6 (д., 2H, H_{Ph} , $J_{\text{H,H}} = 7.7$); 7.52 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.1 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.33 (м., 2H, H_{Ph}); 6.95 (м., 1H, H_{Ph}); 4.2 (с., 10H, Cr); 1.8 (с., 9H, (tBu)); 1.38 (с., 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 214.3, 213.3 ($\text{C}\equiv\text{O}$); 152.4, 148.4, 139.6, 122.0, 121.1 (C_{Ph}); 139.2 ($\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}}$); 133.5 ($\text{C}-\text{N}$); 129.4 ($\text{C}-\text{O}$); 83.3 (Cr); 34.9, 34.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 29.8, 31.8 (C_{tBu}).

$^{\text{Ph}}\text{APGe}(\text{WCr}(\text{CO})_3)_2$ **10b**. Выделено 0.26 г, комплекса с выходом 63%.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 7.63 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.61 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.44 (с., 1H, H_{Ph}); 7.34 (м., 2H, H_{Ph}); 7.01 (м., 2H, H_{Ph}); 4.81 (с., 10H, Cr); 1.82 (с., 9H, (tBu)); 1.38 (с., 9H, ((tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 400 МГц, δ , м.д.): 220.4, 217.7, 217.5 ($\text{C}\equiv\text{O}$); 151.6, 147.7, 140.3, 123.2, 121.8 (C_{Ph}); 139.8 ($\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}}$); 133.5 ($\text{C}-\text{N}$); 129.5 ($\text{C}-\text{O}$); 90.23 (Cr); 34.95, 34.48 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.8, 30.1 ($\text{C}_{\text{t-Bu}}$).

Реакции окисления гермиленов и плюмбиленов.

Реакции одноэлектронного окисления проводились в рамках ЭПР эксперимента. Окислитель ($^{\text{Et}}\text{RO}\cdot$, $^{\text{Me}}\text{RO}\cdot$ или HgBr_2), и гермилен или плюмбилен в небольшом количестве помещался на дно ЭПРной ампулы. Смесь и замораживалась и вакуумировалась. Затем к замороженной смеси медленно конденсировался толуол или тетрагидрофуран. Смесь размораживалась непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра.

Реакция восстановления гермилена **2a**.

К желтому раствору комплекса **2a** (0.66 г, 1.9 ммоль) в 30 мл THF при перемешивании добавляют мелко нарезанный металлический калий (37 мг, 0.95 ммоль). Цвет реакционной смеси постепенно становился интенсивно-синим. Процесс завершается в течение 4-х суток, когда в растворе не остается кусочков металлического калия. Соединение **15** было выделено из концентрированного раствора THF (5 мл) в виде темно-синего кристаллического продукта, чрезвычайно чувствительного к воздуху.

В случае, когда восстановление проводится калием интеркалированным в графит (0.25 г, 1.9 ммоль) реакция завершается за 1 сутки. Раствор **15** фильтровали от графита и выделяли

аналогично описанному выше. Независимо от метода синтеза характеристики комплекса комплекса **15** остаются неизменными.

(^tBuAPGe)₄K₂(THF)₆ **15**. Выделено 0.4 г комплекса с выходом 46%. Вычислено для C₉₆H₁₆₄Ge₄K₂N₄O₁₀ (%): C, 60.59; H, 8.69. Найдено(%): C, 60.72; H, 8.94.

Спектр ЯМР ¹H (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 6.84, 6.72, 6.59, 6.53 (д, 2H, (H_{AP})); 1.54, 1.26 (с, 18H, N-(tBu)); 1.42 1.20 (с, 36H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 153.7, 147.5 (C-O); 139.7, 138.3, 137.0, 136.6 (C-(tBu)); 128.6, 127.9 (C-N); 111.8, 110.4, 109.3, 108.7 (C_{арил}); 54.0, 50.2 (N-C-(tBu)); 34.9, 34.5, 34.0, 33.7 (C_{четв}); 31.5, 31.3, 30.9, 29.7, 29.4 (CH₃(tBu)).

Реакция комплексов **3a** и **3c** с Fe₂(CO)₉.

К раствору станиленов **3a** и (0.368 г, 0.78 ммоль **3c** или 0.280 г, 0.72 ммоль **3a**) в толуоле (10 мл) добавляли суспензию Fe₂(CO)₉ (0.28 г, 0.78 ммоль для **3c** или 0.262 г, 0.72 ммоль для **3a**) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали в темноте при 20°C в течение 2 сут. За это время цвет раствора изменился на интенсивно коричневый. Соединения были выделены в виде желтых мелкокристаллических материалов.

^tBuAPSnFe(CO)₄ **16a**. Выделено 0.28 г комплекса с выходом 68%. Вычислено для C₂₂H₂₉FeNO₅Sn (%): C, 47.01; H, 5.20. Найдено(%): C, 47.23; H, 5.35.

Спектр ЯМР ¹H (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 7.16 (д, 2H, J_{H,H} = 2.2, H_{AP}); 6.99 (д, 2H, J_{H,H} = 2.2, H_{AP}); 1.40 (с, 9H, N-(tBu)); 1.29 (с, 9H, (tBu)); 1.21 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 138.2, 139.5 (C-(tBu)); 127.1 (C-O); 124.2 (C-N); 122.3, 123.0 (C_{арил}); 60.3 (N-C_{четв}); 34.3, 34.7 (C_{четв}); 33.6–27.4 (CH₃(tBu)); 210.5 (C=O).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): -77.2.

ИК спектр, ν/см⁻¹: 2047 с; 1984 с; 1961 с; 1938 с; 1409 с; 1397 с; 1286 с; 1249 с; 1202 с; 1163 с; 1120 с; 1031 с; 945 с; 914 с; 896 с; 865 с; 844 с; 828 с; 807 с; 777 с; 756 с; 737 с; 685 с; 662 с; 619 с; 572 с; 538 с; 527 с; 487 с; 458 с.

^{Ad}APSnFe(CO)₄ **16c**. Выделено составил 0.35 г, комплекса с выходом 70%. Вычислено для C₂₈H₃₅NO₅SnFe (%): C 52.54; H 5.51. Найдено(%): C 52.71; H 5.69.

Спектр ЯМР ¹H (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 6.84 (д., 2H, J_{H,H} = 2.3, H_{AP}); 6.70 (д., 2H, J_{H,H} = 2.3, H_{AP}); 1.19 (с., 9H, (tBu)); 1.08 (с., 9H, (tBu)); 2.08 (с., 3H, -CH-); 2.05 (с., 6H, -CH₂-); 1.66 (с., 6H, -CH₂-).

Спектр ЯМР ¹³C (THF-*d*₈, 400 МГц, δ/мд): 137.6, 134.3 (C-(tBu)); 125.9 (C-O); 124.6 (C-N); 120.8, 123.9 (C_{арил}); 57.4 (N-C_{четв}); 34.4, 33.3 (C_{четв}); 31.6–29.6 (CH₃(tBu)); 211.1 (C=O).

ИК спектр, ν/см⁻¹: 2043 с, 1982 с, 1935 с, 1557 с, 1412 с, 1285 с, 1267 с, 1244 с, 1202 с, 1186 с, 1130 с, 1105 с, 1043 с, 972 с, 939 с, 939 с, 914 с, 872 с, 829 с, 804 с, 766 с, 750 с, 692 с, 665 с, 617 с, 549 с, 522 с.

Реакция гермилена **2d** с Ni(COD)₂.

Навеску комплекса **2d** (0.35 г; 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к замороженному в жидком азоте раствору бисциклооктадиен никеля (0.048 г; 0.17 ммоль) в том же растворителе (3 мл). Затем реакционную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры. Полученный раствор выдержали в течение 2 суток в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал красно-коричневый цвет. После концентрирования из раствора выделяли коричневый мелкокристаллический комплекс **17** и высушивали при нагревании в условиях пониженного давления. Выход 0.86 г (0.43 ммоль, 61%).

(^{Phenox}APGe)₄Ni **17**. Вычислено для C₁₁₂H₁₆₄Ge₄N₄NiO₈ (%): C 66.08; H 7.72; N 2.75. Найдено(%): C 66.45; H 7.96; N 2.51.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 7.03, 6.94, 6.81 (д., 1H, H_{AP}); 1.58 (д., 18H, (tBu)); 1.31, 1.27 (с., 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (C–O); 130.8, 130.3 (C–N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.8, 34.4, 33.9, 33.7 (C_{четв}); 31.13, 30.8, 30.6, 29.9 (C_{tBu}).

Реакция гермилена **2d** с [CpNi(CO)]₂.

Навеску комплекса **2d** (0.35 г; 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к раствору димера циклопентадиенилакарбонила никеля (0.215 г, 0.711 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Затем реакционную смесь выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал коричневую окраску. Из концентрированного раствора в гексане выделяли красно-коричневый мелкокристаллический комплекс **18**.

(^{Phenox}APGe)₂(NiCp)₂ **18**. Выделено 0.48 г, комплекса с выходом 54%. Вычислено для C₆₆H₉₂Ge₂N₂Ni₂O₄ (%): C 66.22; H 7.36; N 2.09. Найдено(%): C 66.51; H 7.48 ; N 2.1.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 7.5, 7.2, 7.0 (д., 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.02); 5.15 (с., 5H, Cp); 1.74, 1.69, 1.67, 1.36 (с., 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 400 МГц, δ, м.д.): 151.6, 144.5 (C_{AP}); 139.4, 138.1, 137.7 (C–O); 132.3, 130.06 (C–N); 128.9, 126.7, 118.5, 114.9, 111.3 (C_{AP}); 88.29 (Cp); 37.1, 35.27, 34.71, 34.36 (C_{четв}); 31.19, 31.02, 30.59, 29.6 (C_{tBu}).

Методика синтеза оксидов аминифенолятов германия **19b** и **19d**.

К смеси толуол (7 мл) и H₂O (0.2 ммоль, 3.64 мкл) (отбирали при помощи микропипетки) при интенсивном перемешивании добавляли раствор гермилена **2b** или **2d** (0.2 г, 0.4 ммоль **2d**, или 0.14 г, 0.4 ммоль **2b**) в том же растворителе (10 мл). Реакционная смесь приобретала желтый оттенок, ее выдерживали в течение часа при интенсивном перемешивании и далее использовали без выделения.

Реакция комплексов **19b** и **19d** с 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден карбеном.

Слегка мутный полученный раствор **19b** или **19d** фильтровали на шприцевом фильтре 0.45 мкм и обрабатывали 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиденом (0.4 ммоль, 0.072 г.) в том же растворителе. Объем реакционной смеси был уменьшен вдвое и хранился в течение ночи. Бесцветные кристаллические продукты **20** и **23** были собраны и высушены при пониженном давлении.

(^{Ph}APGe)₂O(Im)₂ **20**. Выделено 0.29 г, комплекса с выходом 74 %. Вычислено для C₆₂H₉₂Ge₂N₆O₃ (%): C, 68.80; H, 8.32; N, 7.54. Найдено(%): C, 69.11; H, 8.54; N, 7.42.

Спектр ЯМР ¹H (толуол-d₆, 400 МГц, δ, м.д.): 1.17, 1.15 (с, 12H, CH₃(N-iPr)); 1.34 (с, 18H, (tBu)); 1.47 (с, 18H, (tBu)); 1.83 (с, 12H, C-Me); 3.81 (м, 4H, CH(iPr)); 7.35–6.66 (м, 10H, H_{Ph}); 7.59 (д, 2H, H_{AP}, J = 1.87 Hz); 7.71 (д, 2H, H_{AP}, J = 7.64 Hz); 10.0 (с, 2H, CH).

(^{Phenox}APGe)₂O(Im)₂ **23**. Выделено 0.27 г, комплекса с выходом 50 %. Вычислено (%): C, 68.48; H, 8.91; N, 6.14. Найдено(%): C, 68.59; H, 9.03; N, 6.25.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 7.11 (д., 1H, H_{AP}); 6.69 (с., 2H, H_{AP}); 3.8 (CH_{iPr}); 1.75, 1.72, 1.69, 1.37 (с., 9H, (tBu)). 1.35 (с., 6H, C-Me); 1.22 (д., iPr).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆; 20°C; δ, м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (C-O); 130.8, 130.3 (C-N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.03, 34.0, 34.4, 34.7 (C_{четв}); 31.63, 31.45, 30.9, 30.0 (C_{tBu}); 22.06 (C_{iPr}); 7.55 (C_{Me Im}).

Реакция комплекса **19b** с ванадоценом.

К реакционной смеси после гидролиза **2b** добавили раствор Cr₂V в THF (0.121 г; 6.73 ммоль). Первоначальный цвет ванадоцена исчезает в течение трех дней, а длительное хранение концентрированной реакционной смеси приводит к выпадению комплекса **21** в виде темно-красных кристаллов, чувствительных к воздуху. Кристаллы **21** были собраны и высушены при пониженном давлении.

(^{Ph}APGe)₂O(Cr₂V)₂ **21**. Выделено 0.57 г, комплекса с выходом 44%. Вычислено для C₁₀₀H₁₂₀Ge₄N₄O₆V₂. (%): C, 64.35; H, 6.48; N, 3.00. Найдено(%): C, 64.72; H, 6.83; N, 2.87.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.26 (с, 18H, (tBu)); 1.44 (с, 18H, (tBu)); 6.4–6.95 (м, 10H, H_{Ph}); 7.36 (д, 2H, H_{AP}, J_{H,H} = 0.55); 7.04 (д, 2H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.84).

Реакция комплекса **19b** с [CpNi(CO)]₂.

Навеску комплекса **2b** (0.35 г; 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к раствору димера циклопентадиенилакарбонила никеля (0.215 г, 0.711 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Затем реакционную смесь выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал коричневую окраску. Из концентрированного раствора в гексане выделяли красно-коричневый мелкокристаллический комплекс **22**.

(^{Ph}APGe)O(^{Ph}AmPGe)(CpNi)₂ **22**. Выделено 0.48 г, комплекса с выходом 54 %. Вычислено для C₆₆H₉₂Ge₂N₂Ni₂O₄ (%): C 66.22; H 7.36; N 2.09. Найдено(%): C 66.51; H 7.48 ; N 2.1.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 7.5, 7.2, 7.0 (д., 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.02); 5.15 (с., 5H, Cp); 1.74, 1.69, 1.67, 1.36 (с., 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 151.6, 144.5 (C_{AP}); 139.4, 138.1, 137.7 (C–O); 132.3, 130.06 (C–N); 128.9, 126.7, 118.5, 114.9, 111.3 (C_{AP}); 88.29 (Cp); 37.1, 35.27, 34.71, 34.36 (C_{четв}); 31.19, 31.02, 30.59, 29.6 (C_{tBu}).

Реакция 19d с графитом калия.

Гидролиз гермилена **2b** проводили аналогично описанному выше. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в THF (10 мл). Полученный раствор приливали к КС₈ (0.054 г, 0.4 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 сут. После фильтрации от выделившегося графита и концентрирования из раствора выделяли бесцветные кристаллы комплекса **24**. Соединение оказалось крайне неустойчиво и быстро разлагалось после выделения из растворителя, что не позволило получить удовлетворительные аналитические данные. Молекулярная структура установлена методом монокристалльного РСА.

Реакция 3d с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохионом.

Раствор станнилена **3d** (0.17 г; 0.3 ммоль) в гексане медленно добавили к 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиону (0.07 г; 0.3 ммоль) в том же растворителе. Цвет реакционной смеси стал интенсивно-оранжевым после нагревания на водяной бане. Последующее выпаривание привело к выделению красного мелкокристаллического продукта.

^{Me}₂^{N-R}APSnCat₂ **25d**. Выделено 0.18 г, комплекса с выходом 78 %. Вычислено (%): C, 64.74; H, 7.82. Найдено(%): C, 64.96; H, 7.95.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 7.71 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 8.8); 7.26 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 8.2); 7.21 (м, 2H, H_{Ar}); 6.91 (м, 1H, H_{Ar}); 6.71 (м, 1H, H_{Ar}); 6.51 (с, 2H, 3,6 Q); 4.11 (м, 1H, (-HCH-)); 4.0 (м, 1H, (-HCH-)); 3.87 (м, 1H, (-HCH-)); 2.83 (м, 3H, (NMe₂), J_{H,Sn} = 20.7); 2.60 (м, 1H, (-HCH-)); 2.57 (с, 3H, (C(Me))); 2.37 (м, 3H, (NMe₂); J_{H,Sn} = 25.5); 2.03 (м, 2H, (-CH₂-)); 1.51 (с, 9H, (tBuQ)); 1.37 (с, 9H, (tBuAP)); 1.29 (с, 9H, (tBuAP)); 1.0 (с, 9H, (tBuQ)).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 14.12 (CH₃); 30.12, 29.9 (CH₃ (tBu)AP); 31.83, 28.96 (CH₃ (tBu)Q); 31.39, 34.03, 34.22, 34.43 (C_{четв} (tBu)); 26.3 (-CH₂-); 45.39, 35.17 (N-(CH₃)₂); 50.24 (-CH₂-); 51.51 (-CH₂-); 177.2 (C=N); 111.9, 113.82, 114.52, 116.62, 116.89, 118.04, 121.45, 131.01, 132.44, 133.14, 133.43, 133.72, 135.0, 137.2, 147.3, 149.7, 149.9, 154.6. (CH_{Ar}).

¹¹⁹Sn (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): -476.9.

Реакция 3e с Fe₂(μ-S₂)(CO)₆.

К раствору станнилена **3e** (0.2 г, 3.66 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили [Fe₂(μ-S₂)(CO)₆]₂ (0.125 г, 3.66 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали в темноте

в течение двух дней, и цвет изменился на темно-красный. Красный кристаллический продукт был выделен после упаривания растворителя.

^{Ру-2-ил-метан} APSnS₂Fe₂(CO)₆ **26e**. Выделено 0.24 г, комплекса с выходом 73%. Вычислено для C₃₄H₃₃Fe₂N₃O₇S₂Sn (%): C, 45.87; H, 3.74; N, 4.72; Найдено(%): C, 46.16; H, 3.91; N 4.59.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 8.89 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=5.3); 7.60 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=5.3); 7.35 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=2.09); 7.26 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=2.09); 7.19 (м, 1H, H_{N-Ph}); 6.92 (м, 3H, H_{N-Ph}); 6.55 (м, 2H, H_{N-Py}); 6.23 (м, 1H, H_{N-Py}); 6.11 (д, 1H, H_{N-Py}, J_{H,H}=8.10); 4.56 и 3.94 (д, 1H каждый, CH₂); 1.91 (с, 9H, (tBu)); 1.73 (с, 3H, CH₃); 1.27 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 210.2 (CO); 174.5 (C=N); 151.7, 150.9, 150.6 (C_{Ar}); 145.9 (N-C_{Ph}); 139.5 (C_{Ar}); 138.3 (C-O); 135.3, 135.2, 133.7, 131.0 (C_{Ar}); 123.8 (C_{AP-N}); 122.5, 121.5, 120.1, 118.5, 115.7, 111.2 (C_{Ar}); 50.4 (N(CH₂)); 35.7, 34.1 (C_{четв}); 31.0, 31.6 (CH₃(tBu)); 20.94 (C(Me)=N).

¹¹⁹Sn (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): -486.3.

ИК спектр, ν/см⁻¹: 500 ср; 511 сл; 531 ср; 567 с; 579 с; 616 с; 639 сл; 652 ср; 700 сл; 718 ср; 735 ср; 742 ср; 756 с; 780 сл; 818 ср; 855 ср; 870 ср; 917 ср; 946 ср; 984 ср; 1013 сл; 1025 с; 1038 сл; 1051 ср; 1067 сл; 1079 ср; 1123 ср; 1146 с; 1162 с; 1239 с; 1258 ср; 1270 ср; 1281 ср; 1299 сл; 1332 с; 1351 сл; 1361 сл; 1376 ср; 1389 сл; 1413 ср; 1440 ср; 1482 ср; 1557 ср; 1569 ср; 1582 ср; 1598 ср; 1608 ср; 1920 с; 1956 с; 1968 с; 1999 с; 2024 с; 2063 с.

Реакция **3e** с [CrFe(CO)₂]₂.

Раствор станилена **3e** (0.12 г, 2.19 ммоль) в THF (15 мл) добавили к эквимольной смеси [CrFe(CO)₂]₂ (0.077 г, 2.19 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Смесь перемешивали в течение одной недели. За это время цвет реакции изменился на практически черный. Интенсивно фиолетовоокрашенный кристаллический продукт был выделен из гексана.

^{Ру-2-ил-метан} AP`SnFeCrCO₂ **27e**. . Выделено 0.93 г, комплекса с выходом 57 %. Вычислено для C₃₈H₄₄FeN₃O₃Sn (%):C, 61.37; H, 7.19; N, 4.99. Найдено(%): C, 61.49; H, 7.28; N 4.81.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 8.17 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=7.1); 8.01 (д, 1H, H_{N-Ph}, J_{H,H}=7.1); 7.69 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=2.2); 7.21 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H}=2.2); 7.05 (м, 1H, H_{N-Ph}); 6.77 (м, 1H, H_{N-Ph}); 6.37 (м, 1H, H_{N-Py}); 6.05 (д, 1H, H_{N-Py}, J_{H,H}=8.10); 5.8 (м, 1H, H_{N-Py}); 5.63 (м, 1H, H_{N-Py}); 4.23 (с, 1H, CH); 3.94 (с, 5H, Cp); 1.91 (с, 3H, CH₃); 1.83 (с, 9H, (tBu)); 1.46 (с, 9H, (tBu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): 212.25, 211.22 (CO); 148.3 (C=N); 148.0 (N-C_{Ph}); 142.3, 140.7, 139.2; 137.2, 135.6, 134.3, 134.2, (C_{Ar}); 130.4 (C-O); 128.9 (C_{AP-N}); 118.8, 118.6, 118.2, 113.8, 110.2, 107.02, 98.65 (C_{Ar}); 88.13 (N(CH)); 81.2 (Cp); 35.2, 34.3 (C_{четв}); 31.9, 30.1 (CH₃(t-Bu)); 18.17 (C(Me)=N).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆; 400 МГц, δ, м.д.): -128.9.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 468 ср ; 490 сл ; 520 ср ; 544 с ; 565 с ; 596 с ; 648 с ; 696 ср ; 723 ср ; 756 с ; 779 сл ; 829 с ; 845 с ; 868 ср ; 918 сл ; 937 сл ; 957 сл ; 988 ср ; 1018 ср ; 1032 сл ; 1053 ср ; 1115 сл ; 1126 сл ; 1142 ср ; 1161 с ; 1204 ср ; 1229 ср ; 1248 с ; 1262 с ; 1273 ср ; 1289 ср ; 1308 ср ; 1321 сл ; 1350 ср ; 1377 ср ; 1418 ср ; 1443 с ; 1460 с ; 1487 ср ; 1536 ср ; 1553 ср ; 1574 ср ; 1595 ср ; 1607 ср ; 1731 ср ; 1758 с ; 1906 ср ; 1939 с ; 1956 с .

Реакция **3d** и **3e** с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Раствор станнилена **3d** или **3e** (0.131 г, 2.39 ммоль **3e** или 0.17 г; 0.3 ммоль **3d**) в толуоле (15 мл) добавили к эквимольной смеси $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.08 г, 2.39 ммоль для **3e** или 0.07 г; 0.3 ммоль для **3d**) в том же растворителе (10 мл). Смесь перемешивали в течение трех дней. За это время цвет реакции не изменился. Из реакционной смеси выпали темно-красные кристаллы **28d** или **28e** соответственно.

$^{\text{Me}}_2^{\text{N-R}}\text{APSnFe}(\text{CO})_4$ **28d**. Выделено 0.18 г, комплекса с выходом 78 %. Вычислено для (%): С, 64.74; Н, 7.82. Найдено (%): С, 64.96; Н, 7.95.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 7.71 (д, 1Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 8.8$); 7.26 (д, 1Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 8.2$); 7.21 (м, 2Н, H_{Ar}); 6.91 (м, 1Н, H_{Ar}); 6.71 (м, 1Н, H_{Ar}); 6.51 (с, 2Н, 3,6 Q); 4.11 (м, 1Н, (-HCH-)); 4.0 (м, 1Н, (-HCH-)); 3.87 (м, 1Н, (-HCH-)); 2.83 (м, 3Н, (NMe_2), $J_{\text{H,Sn}} = 20.7$); 2.60 (м, 1Н, (-HCH-)); 2.57 (с, 3Н, (CMe)); 2.37 (м, 3Н, (NMe_2); $J_{\text{H,Sn}} = 25.5$); 2.03 (м, 2Н, (- CH_2 -)); 1.51 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}\text{Q}$)); 1.37 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}\text{AP}$)); 1.29 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}\text{AP}$)); 1.0 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}\text{Q}$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 14.12 (CH_3); 30.12, 29.9 (CH_3 ($^{\text{tBu}}\text{AP}$)); 31.83, 28.96 (CH_3 ($^{\text{tBu}}\text{Q}$)); 31.39, 34.03, 34.22, 34.43 ($\text{C}_{\text{четв}}$ ($^{\text{t-Bu}}$)); 26.3 (- CH_2 -); 45.39, 35.17 ($\text{N}-(\text{CH}_3)_2$); 50.24 (- CH_2 -); 51.51 (- CH_2 -); 177.2 ($\text{C}=\text{N}$); 111.9, 113.82, 114.52, 116.62, 116.89, 118.04, 121.45, 131.01, 132.44, 133.14, 133.43, 133.72, 135.0, 137.2, 147.3, 149.7, 149.9, 154.6. (CH_{Ar}).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): -476.9.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526 сл ; 594 сл ; 631 сл ; 645 ср ; 666 сл ; 701 с ; 739 с ; 764 с ; 781 ср ; 816 ср ; 849 сл ; 863 ср ; 874 ср ; 919 ср ; 937 ср ; 956 сл ; 975 с ; 984 ср ; 1005 сл ; 1019 сл ; 1033 ср ; 1061 (ср); 1106 сл ; 1115 сл ; 1148 ср ; 1162 ср ; 1204 ср ; 1227 ср ; 1246 ср ; 1257 ср ; 1274 ср ; 1302 сл ; 1325 ср ; 1351 сл ; 1402 с ; 1547 ср ; 1561 сл ; 1585 ср ; 1606 ср .

$^{\text{Ru-2-ил-метан}}\text{APSnFe}(\text{CO})_4$ **28e**. Выделено 0.12 г, комплекса с выходом 82 %. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{FeN}_3\text{O}_5\text{Sn}$ (%): С, 53.82; Н, 4.66; N, 5.88. Найдено (%): С, С, 54.06; Н, 4.81; N 5.74.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 400 МГц, δ , м.д.): 9.19 (д, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Ph}}$, $J_{\text{H,H}} = 5.9$); 7.97 (д, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Ph}}$, $J_{\text{H,H}} = 5.9$); 7.61 (д, 1Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.24 (д, 1Н, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.13 (м, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Ph}}$); 7.03 (м, 3Н, $\text{H}_{\text{N-Ph}}$); 6.72 (м, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Py}}$); 6.65 (м, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Py}}$); 6.48 (м, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Py}}$); 6.08 (д, 1Н, $\text{H}_{\text{N-Py}}$, $J_{\text{H,H}} = 8.10$); 3.97 и 3.67 (d, 1Н каждый, CH_2); 1.87 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}$)); 1.56 (с, 3Н, CH_3); 1.41 (с, 9Н, ($^{\text{tBu}}$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 400 МГц, δ , м.д.): 214.3 (CO); 173.7 (C=N); 151.6, 147.0, 140.2 (C_{Ar}); 133.4 (N- C_{Ph}); 131.2 (C-O); 124.3 ($\text{C}_{\text{Ar-N}}$); 130.4 – 128.9 (C_{Ar}); 123.5- 108.6 (C_{Ar}); 51.8 (N(CH_2)); 35.2, 34.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.8, 30.1 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$); 20.6 (C(Me)=N).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 ; 400 МГц, δ , м.д.): -70.1.

ИК спектр, ν/cm^{-1} : 455 сл; 475 ср; 507 ср; 529 с; 546 сл; 623 с; 654 ср; 664 сл; 702 сл; 718 ср; 745 ср; 760 с; 764 с; 780 сл; 820 ср; 852 ср; 880 ср; 920 сл; 947 сл; 967 сл; 988 ср; 1007 сл; 1029 ср; 1054 ср; 1073 сл; 1110 сл; 1123 ср; 1146 с; 1166 с; 1204 ср; 1239 ср; 1285 ср; 1301 ср; 1339 ср; 1361 ср; 1415 ср; 1438 ср; 1461 ср; 1530 ср; 1563 ср; 1581 ср; 1598 ср; 1610 ср; 1745 ср; 1895 с; 1926 с; 1959 с; 2028 с.

Общая процедура для реакций цианосилилирования или гидроборирования альдегидов.

К раствору бензальдегида (0.25 ммоль, 25.5 мкл) и H_2Bpin (0.25 ммоль, 35.9 мкл) или TMSCN (0.25 ммоль, 31.2 мкл) в дейтерированном растворителе (500 мкл), катализатора (1–0.02 моль%), мезитилена (15 мкл) добавляли в ЯМР-пробирку. Полученный раствор перемешивали в течение соответствующего времени при комнатной температуре. Реакционную смесь характеризовали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Значения конверсии рассчитывали на основе площади интегрирования продукта и исходного материала в спектрах ЯМР ^1H с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

ВЫВОДЫ

- 1) Разработаны методики синтеза соединений Ge(II), Sn(II) и Pb(II) на основе различных би- и полидентатных 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(R)-*о*-аминофенолятных лигандов.
- 2) Установлено, что производные германия с пространственно-затрудненными 3,5-ди-*трет*-бутил-N-(R)-*о*-амидофенолятными лигандами имеют мономерное строение в отличие от более тяжелых аналогов - станниленов и плюмбиленов.
- 3) Показана множественная реакционная способность O,N-гетероциклических комплексов олова, германия и свинца в реакциях с окислителями, восстановителями, кислотами и основаниями Льюиса.
- 4) Продемонстрирована возможность получения парамагнитных производных тяжелых аналогов карбенов на основе германия и свинца в ходе одноэлектронного окисления редокс-активного лиганда.
- 5) Разработана методика получения оксодигермиленов и продемонстрирована их способность вступать в координационные взаимодействия с соединениями переходных металлов.
- 6) Показано, что O,N-гетероциклические соединения элементов 14-ой группы в низких степенях окисления эффективно катализируют реакции цианосилилирования и гидроборирования альдегидов в мягких условиях и с высокими выходами.

Нумерация соединений. (Таблица 3.2)

№	Аббревиатура / CCDC №	№	Аббревиатура / CCDC №
1a	^{tBu} APb / 1831609	10b	^{Ph} APGe(WCp(CO) ₃) ₂ / 2118154
1b	^{dipp} APb / 1831610	11a	^{Ph} _{im} SQGe(FeCp(CO) ₂) ₂ (OTf)
2a	^{tBu} APGe / 1914424	11b	^{Ph} _{im} SQGe(WCp(CO) ₃) ₂ (OTf)
2b	^{Ph} APGe / 2014125	12	^{Ad} _{im} SQGeOR ^{Et}
2c	^{Ad} APGe / 2074539	13	^{Phenox} _{im} SQGeOR ^{Me}
2d	^{Phenox} APGe / 2117783	14	^{tBu} _{im} SQPbBr
3a	^{tBu} APSn	15	(^{tBu} APGe) ₄ K ₂ (THF) ₆ / 1914425
3b	^{Ph} APSn	16a	^{tBu} APSnFe(CO) ₄ / 1852033
3c	^{Ad} APSn	16c	^{Ad} APSnFe(CO) ₄
3d	^{Me} ₂ ^{N-R} APSn	17	(^{Phenox} APGe) ₄ Ni / 2124277
3e	^{Py-2-ил-метан} APSn / 2090707	18	(^{Phenox} APGe) ₂ (NiCp) ₂ / 2125357
4a	(^{tBu} APGe) ₂ S ₂	19b	(^{Ph} AmPGe) ₂ O
4c	(^{Ad} APGe) ₂ S ₂	19d	(^{Phenox} AmPGe) ₂ O
5	^{Ad} APSn(S ₂ CNMe ₂) ₂ / 1905420	20	(^{Ph} APGe) ₂ O(Im) ₂ / 2059875
6Ge	[^{Ph} APGe(S ₂ Fe ₂ (CO) ₆)]	21	(^{Ph} APGe) ₂ O(Cp ₂ V) ₂ / 2059876
6Sn	[^{Ph} APSn(S ₂ Fe ₂ (CO) ₆)]	22	(^{Ph} APGe)O(^{Ph} AmPGe)(CpNi) ₂ / 2118155
7Ge	Ge(S ₂ Fe ₂ (CO) ₆) ₂ / 2014126	23	(^{Phenox} APGe) ₂ O(Im) ₂
7Sn	Sn(S ₂ Fe ₂ (CO) ₆) ₂ / 2014127	24	(^{Phenox} APGe) ₂ OK ₂ (THF) ₃ / 2118393
8Ge	(^{Ph} AP) ₂ Ge	25d	^{Me} ₂ ^{N-R} APSnCat ₂ / 1890903
8Sn	(^{Ph} AP) ₂ Sn	26e	^{Py-2-ил-метан} APSnS ₂ Fe ₂ (CO) ₆ / 2115105
9Ge	(^{Ph} AP) ₂ Ge(Py) ₂ / 2014128	27e	^{Py-2-ил-метан} AP'SnFeCpCO ₂ / 2115107
9Sn	(^{Ph} AP) ₂ Sn(Py) ₂	28d	^{Me} ₂ ^{N-R} APSnFe(CO) ₄ / 1890904
10a	^{Ph} APGe(FeCp(CO) ₂) ₂ / 2118153	28e	^{Py-2-ил-метан} APSnFe(CO) ₄ / 2115106

Список сокращений.

ТИРТ- 2,6,2',6'-тетра-изопропил-м-дифенилбензол

ТБР- тригонально-бипириимидальное расположение

TON- turning over number – число моль субстрата которое способен реализовать моль катализатора, до того момента отравления катализатора.

Hex- гексан

AP- *o*-амидофенолятный дианион

THF- тетрагидрофуран

imQ- *o*-иминохинон

Phenox -

Dirp – 2,6-ди-изо-пропилфенил

COD- циклооктадиен

ЭПР- электронный парамагнитный резонанс

ЯМР- ядерный магнитный резонанс

Pу - пиридин

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь

РСА – рентгеноструктурный анализ

CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre - Кембриджский центр кристаллографических структур

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staudinger H. *Utfber Reaktionen des Methylens. Diazomethan* / H. Staudinger, O. Kupfer // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* - 1912. - №. 45. - P. 501-509.
2. Schmeisser M. *Darstellung des Dichlorcarbens CCl₂ aus CCl₄ und Kohlenstoff* / M. Schmeisser, H. Schroter // *Angew. Chem.* - 1960. - №. 72. - P. 349-350.
3. Arduengo A. J. *A Stable Crystalline Carbene* / Arduengo A. J., Harlow R.L., Kline M. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1991. - №. 113. - P. 361-363.
4. Herrmann W.A. *N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis* / W. A. Herrmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - V. 41, - №. 8. - P. 1290-1309.
5. Hopkinson M.N. *An overview of N-heterocyclic carbenes* / M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius // *Nature.* - 2014. - V. 510, - №. 7506. - P. 485-496.
6. Wurtemberger-Pietsch S. *25 years of N-heterocyclic carbenes: activation of both main-group element-element bonds and NHCs themselves* / S. Wurtemberger-Pietsch, U. Radius, T.B. Marder // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 45, - №. 14. - P. 5880-5895.
7. Jahnke M.C. *Introduction to N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Stereoelectronic Parameters* / M. C. Jahnke, F. E. Hahn. - 2nd Edition Edited by Silvia Díez-González, The Royal Society of Chemistry., 2017.
8. Enders D. *Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes* / Enders D., Niemeier O., Henseler. A. // *Chem Rev.* - 2007. - №. 107. - P. 5606-5655.
9. Visbal R. *N-Heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications* / R. Visbal, M. C. Gimeno // *Chem Soc Rev.* - 2014. - V. 43, - №. 10. - P. 3551-3574.
10. Naumann S. *Liberation of N-heterocyclic carbenes (NHCs) from thermally labile progenitors: protected NHCs as versatile tools in organo- and polymerization catalysis* / S. Naumann, M. R. Buchmeiser // *Catal. Sci. Technol.* - 2014. - V. 4, - №. 8. - P. 2466-2479.
11. Liu W. *Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs* / W. Liu, R. Gust // *Chem Soc Rev.* - 2013. - V. 42, - №. 2. - P. 755-773.
12. Lavallo V. *CO fixation to stable acyclic and cyclic alkyl amino carbenes: stable amino ketenes with a small HOMO-LUMO gap* / V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2006. - V. 45, - №. 21. - P. 3488-3491.
13. Frey G.D. *Facile splitting of hydrogen and ammonia by nucleophilic activation at a single carbon center* / G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand // *Science.* - 2007. - V. 316, - №. 5823. - P. 439-441.
14. Peris E. *Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis* / E. Peris // *Chem Rev.* - 2018. - V. 118, - №. 19. - P. 9988-10031.

15. Bourissou D. Stable Carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand // *Chem Rev.* - 2000. - №. 100. - P. 39-91.
16. Yao S. A New Area in Main-Group Chemistry: Zerovalent Monoatomic Silicon Compounds and Their Analogues / S. Yao, Y. Xiong, M. Driess // *Acc. Chem. Res.* - 2017. - V. 50, - №. 8. - P. 2026-2037.
17. Chu T. Oxidative Addition and Reductive Elimination at Main-Group Element Centers / T. Chu, G. I. Nikonov // *Chem Rev.* - 2018. - V. 118, - №. 7. - P. 3608-3680.
18. Hadlington T.J. Low-valent group 14 element hydride chemistry: towards catalysis / T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones // *Chem. Soc. Rev.* - 2018. - V. 47, - №. 11. - P. 4176-4197.
19. Weetman C. The Road Travelled: After Main-Group Elements as Transition Metals / C. Weetman, S. Inoue // *ChemCatChem.* - 2018. - V. 10, - №. 19. - P. 4213-4228.
20. Dasgupta R. N-heterocyclic germylenes and stannylenes: Synthesis, reactivity and catalytic application in a nutshell / R. Dasgupta, S. Khan. *Advances in Organometallic Chemistry*, chapter 3, volume 74, Elsevier Inc., 2020.
21. Nechaev M.S. Tetrylenes: Electronic Structure, Stability, Reactivity, and Ligand Properties—A Comparative DFT Study / M. S. Nechaev // *Organometallics* - 2021.- V. 40, - №. 20. - P. 3408-3423.
22. Lee V.Y. Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb / V. Y. Lee, A. Sekiguchi. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, UK., 2010.
23. Trinquier G. Double Bonds and Bridged Structures in the Heavier Analogues of Ethylene / G. Trinquier // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - №. 112. - P. 2130-2137.
24. Kirmse W. Carbene Chemistry / W. Kirmse. Academic Press., 1964.
25. Kirmse W. Persistent triplet carbenes / Kirmse W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2003. - V. 42, - №. 19. - P. 2117-2119.
26. Balasubramanian K. The singlet–triplet energy separation in silylene / K. Balasubramanian, A. D. McLean // *Chem. Phys.* - 1986. - V. 85, - №. 9. - P. 5117-5119.
27. Balasubramanian K. Relativistic configuration interaction calculations for polyatomics: Applications to PbH_2 , SnH_2 , and GeH_2 / K. Balasubramanian // *Chem. Phys.* - 1988. - V. 89, - №. 9. - P. 5731-5738.
28. Gaspar P.P. Silylenes / P. P. Gaspar. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, chapter 43, volume 2., 1998.
29. Gaspar P.P. Tri-tert-butylsilyl(triisopropylsilyl)silylene $(\text{tBu})_3\text{Si-Si-Si}(\text{iPr})_3$ and Chemical Evidence for Its Reactions from a Triplet Electronic State / P. P. Gaspar, P. Jiang // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - №. 123. - P. 8622-8623.

30. Sekiguchi A. Bis(tri-tert-butylsilyl)silylene: Triplet Ground State Silylene / A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota // *J. Am. Chem. Soc.* - 2003. - №. 125. - P. 4962-4963.
31. Huheey J.E., Keiter A., Keiter E.R.L. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität* / Huheey J.E., Keiter A., Keiter E.R.L., Steudel, R. deGruyter., 2012.
32. Ghadwal R.S. Dichlorosilylene: A High Temperature Transient Species to an Indispensable Building Block / R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky // *Acc. Chem. Res.* - 2013. - V. 46, - №. 2. - P. 444-456.
33. Kulishov V.I. Crystal structure of the germanium dichloride complex with 1,4-dioxane / Kulishov V.I., Bokii N.G., Struchkov Yu.T., Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Perl'mutter B.L. // *Zh. Strukt. Khim.* - 1970. - V. 11, - P. 61-64.
34. Tian X. Crystal structure of germanium(II) dichloride solvated by tetrahydrofuran / X. Tian, T. Pape, N. W. Mitzel // *Heteroatom Chemistry.* - 2005. - V. 16, - №. 5. - P. 361-363.
35. Pukko P. *Relativistic Theory Of Nuclear Spin-Spin Coupling In Molecules* / Pukko. P. // *Chemical physics.* - 1977. - №. 22. - P. 289-296.
36. Pyykkö P. *Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought* / P. Pyykkö // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 2012. - V. 63, - №. 1. - P. 45-64.
37. Clementi E. Atomic Screening Constants from SCF Functions / E. Clementi, D. L. Raimondi // *J. Chem. Phys.* - 1963. - V. 38, - №. 11. - P. 2686-2689.
38. Slater J.C. Atomic Shielding Constants / J. C. Slater // *Phys. Rev.* - 1930. - V. 36, - №. 1. - P. 57-64.
39. Desclaux J.P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$ / J. P. Desclaux // *At. Data Nucl. Data Tables.* - 1973. - №. 12. - P. 311-406.
40. Hahn F.E. N,N-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole / F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser // *Chem. Eur. J* - 1995. - V. 5, - №. 6. - P. 1931-1935.
41. Arduengo A.J. Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines / A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler // *Tetrahedron.* - 1999. - V. 55, - P. 14523-14534.
42. Gehrhus B. Synthesis, structures and oxidative addition reactions of new thermally stable silylenes; crystal structures of $[\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_2^t\text{Bu}))_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2]$ and $[\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_2^t\text{Bu}))_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2(\mu\text{-E})]_2$ (E = Se or Te) / Gehrhus B., Hitchcock P.B., Lappert M. F., Heinicke J., Boese R., Blaser D. // *J. Organomet.Chem.* - 1996. - V. 521, - P. 211-220.
43. Gehrhus B. *Synthesis, Structures and Reactions of New Thermally Stable Silylenes* / Gehrhus B. , Lappert M. F. , Heinicke J. , Boesec R. , Blaser D. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1995. - P. 1931-1932.

44. Kong L. N-Aryl substituted heterocyclic silylenes / L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui // Dalton Trans. - 2009. - №. 28. - P. 5444-5446.
45. Kuhl O. Influence of anellation in unsaturated heterocyclic diamino-germylenes / Kuhl O., Lonnecke P., Heinicke. J. // Polyhedron - 2001. - P. 2215-2222.
46. Dodds C.A. N-Heterocyclic Germylenes: Structural Characterisation of Some Heavy Analogues of the Ubiquitous N-Heterocyclic Carbenes / C. A. Dodds, A. R. Kennedy, M. D. Spicer // Heteroat. Chemistry - 2019. - V. 2019, - P. 1-8.
47. Braunschweig H. Synthesis and Characterisation of N,N''-Disubstituted 1,2-phenylenebis(amido)tin(II) Compounds; X-Ray Structures of 1,2-C₆H₄[N(CH₂Bu^t)₂Sn and 1,2-C₆H₄[N(CH₂Bu^t)₂Sn(tmeda) / Braunschweig H., Gehrhus B., Hitchcock P.B., Lappert. M.F. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie - 1995. - №. 621. - P. 1922-1928.
48. Leites L.A. Aromaticity of an Unsaturated N-Heterocyclic Stannylyene (HCRN)₂SnII As Studied by Optical Spectra and Quantum Chemistry. Comparison in the Series (HCRN)₂EII, E = C, Si, Ge, Sn (R = t-Bu or Dip) / L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegerev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West // Organometallics. - 2015. - V. 34, - №. 11. - P. 2278-2286.
49. Hahn F.E. Synthesis and Characterization of Stable N-Heterocyclic Plumbylenes / F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape // Eur. J. Inorg.Chem. - 2008. - V. 2008, - №. 7. - P. 1039-1041.
50. Aysin R.R. Optical spectra, electronic structure and aromaticity of benzannulated N-heterocyclic carbene and its analogues of the type C₆H₄(NR)₂E: (E = Si, Ge, Sn, Pb) / R. R. Aysin, S. S. Bukalov, L. A. Leites, A. V. Zabula // Dalton Trans. - 2017. - V. 46, - №. 27. - P. 8774-8781.
51. Chen J.Y. Theoretical investigations of the reactivities of saturated five-membered ring N-heterocyclic carbenes with heavier group 14 elements / J. Y. Chen, M. D. Su // Dalton Trans. - 2011. - V. 40, - №. 31. - P. 7898-907.
52. Bent H.A. An Appraisal Of Valence-Bond Structures And Hybridization In Compounds Of The First-Row Elements / H. A. Bent // Chem. Rev. - 1961. - №. 61. - P. 275-311.
53. Krummenacher I. Two Different Products Observed in the Reaction of a Bis(germylene) with Molybdenum Hydride [Mo(H)Cp(CO)₃] / I. Krummenacher, F. Breher // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2006. - V. 632, - №. 6. - P. 965-971.
54. Krummenacher I. Cationic Main Group Element Cages of Germanium(II) and Tin(II) Consisting of 3,5-Di(t-butyl) Substituted Pyrazolyl Ligands in the Bridging Position / I. Krummenacher, C. Oswald, H. Rügger, F. Breher // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2007. - V. 633, - №. 13-14. - P. 2354-2361.
55. Hahn F.E. Preparation and Molecular Structures of Stable Bis(germylenes) with Pincer Topology / F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp // Eur. J. Inorg. Chem. - 2007. - V. 2007, - №. 17. - P. 2405-2408.

56. Zabula A.V. Preparation and Coordination Chemistry of Bidentate Benzimidazoline-2-germylenes / A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp // *Organometallics*. - 2007.- №. 26. - P. 1972-1980.
57. Hahn F.E. Benzannulated Bisgermylenes - Aggregation Behavior and Coordination Chemistry / F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp // *Z. Anorg. Allg. Chem.*- 2008. - V. 634, - №. 12-13. - P. 2397-2401.
58. Айсин Р.Р. Букалов С.С. Ароматичность ненасыщенных N-гетероциклических карбенов и их тяжелых аналогов: анализ методом EDDB / Айсин Р.Р., Букалов С.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2021. - V. 4, - P. 706-714.
59. Hahn F.E. Preparation and Molecular Structure of a Cyclic Bisgermylene with two Lutidine Bridging Groups / F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, F. Hupka // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2009. - V. 635, - №. 9-10. - P. 1341-1344.
60. Hahn F.E. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry / F. E. Hahn, M. C. Jahnke // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2008. - V. 47, - №. 17. - P. 3122-72.
61. Boehme C. Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes / C. Boehme, G. Frenking // *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. - №. 118. - P. 2039-2046.
62. Heinicke J. Higher Carbene Homologues: Naphtho[2,3d]-1,3,2k²-diazagermole, - diazastannole Attempted Reduction of 2,2-Dichloronaphtho[2,3-d]-1,3,2-diazasilole / J. Heinicke, A. Oprea // *Heteroat. Chem.*- 1998. - V. 4, - №. 9. - P. 541-545.
63. Heinicke J. Unsymmetrical Carbene Homologues: Isolable Pyrido[b]-1,3,2λ²-diazasilole, - germole and stannole and Quantum-Chemical Comparison with Unstable Pyrido[c] Isomers / J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi // *Chem. Eur. J.* - 1998. - V. 4, - №. 3. - P. 439-444.
64. Ullah F. Stabilization of Unsymmetrically Annelated Imidazol-2-ylidenes with Respect to Their Higher Group 14 Homologues by n-/p-HOMO Inversion** / F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. W. Heinicke // *Angew. Chemie. Int. Ed.*- 2007. - V. 46, - №. 15. - P. 2697-2700.
65. Kira M. The First Isolable Dialkylsilylene / M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - №. 121. - P. 9722-9723.
66. Abe T. New isolable dialkylsilylene and its isolable dimer that equilibrate in solution / T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134, - №. 49. - P. 20029-20032.
67. Tanaka R., Iwamoto T., Kira M. Fused tricyclic disilenes with highly strained Si-Si double bonds: addition of a Si-Si single bond to a Si-Si double bond / R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2006. - V. 45, - №. 38. - P. 6371-6373.

68. Davidson P.J. Subvalent Group 4B Metal Alkyls and Amides. Part I. The Synthesis and Physical Properties of Kinetically Stable Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]germanium(II), -tin(II), and -lead(II) / P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1976. - P. 2268-2274.
69. Davidson P.J. Stabilisation of Metals in a Low Co-ordinative Environment using the Bis(trimethylsilyl)methyl Ligand; Coloured SnII and PbII Alkyls, $M[CH(SiMe_3)_2]_2$ / P. J. Davidson, M. F. Lappert // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1973. - P. 317.
70. Harris D.H. Monomeric, volatile bivalent amides of group IVB-elements, $M(NR_2)_2$ and $M(NRR)_2$ ($M=Ge, Sn, \text{ or } Pb$; $R_1=Me_3Si, R_2=Me_3C$) / D. H. Harris, M. F. Lappert // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1974. - №. 21. - P. 895-896.
71. Hoffmann R. Non-Least-Motion Potential Surfaces. The Dimerization of Methylene and Nitroso Compounds / R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - №. 92. - P. 1460–1466.
72. Alder R.W. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about Ccarbene-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and ^{13}C NMR Shifts / R. W. Alder, M. E. Blake, J. M. Oliva // *J. Phys. Chem. A* - 1999. - №. 103. - P. 11200-11211.
73. Trinquier G. Nonclassical Distortions at Multiple Bonds / G. Trinquier, J. P. Malrieu // *J. Am. Chem. Soc.* - 1987. - №. 109. - P. 5303-5315.
74. Klinkhammer K. W. Recent advances in structural chemistry of organic germanium, tin and lead compounds, in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds* / Klinkhammer K. W. - Volume 2 Edited by Zvi Rappoport. John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
75. Jacobsen H. Nonclassical Double Bonds in Ethylene Analogues: Influence of Pauli Repulsion on Trans Bending and π -Bond Strength. A Density Functional Study / H. Jacobsen, T. Ziegler // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - №. 116. - P. 3667–3679.
76. Fujimori S. Stannabenzenyipotassium: The First Isolable Tin-Containing Benzene Derivative / S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh // *Chemistry*. - 2018. - V. 24, - №. 64. - P. 17039-17045.
77. Ghosh M. N-Heterocyclic silylenes in coinage metal chemistry: an account of recent advances / M. Ghosh, S. Khan // *Dalton Trans.* - 2021. - V. 50, - №. 31. - P. 10674-10688.
78. Krahfuss M.J. N-Heterocyclic silylenes as ambiphilic activators and ligands / M. J. Krahfuss, U. Radius // *Dalton Trans.* - 2021. - V. 50, - №. 20. - P. 6752-6765.
79. Shan C. Where silylene-silicon centres matter in the activation of small molecules / C. Shan, S. Yao, M. Driess // *Chem. Soc. Rev.* - 2020. - V. 49, - №. 18. - P. 6733-6754.

80. Yang W. Progress in the preparation and characterization of silylene iron, cobalt and nickel complexes / W. Yang, Y. Dong, H. Sun, X. Li // Dalton Trans. - 2021. - V. 50, - №. 20. - P. 6766-6772.
81. Wang L. Isolable silylenes and their diverse reactivity / L. Wang, Y. Li, Z. Li, M. Kira // Coord. Chem. Rev. - 2022. - V. 457, - 214413.
82. Deak N. The Role of Monoanionic Aryl Pincer Ligands in the Stabilization of Group 14 Metallylenes / N. Deak, D. Madec, G. Nemes // Eur. J. Inorg. Chem. - 2020. - V. 2020, - №. 29. - P. 2769-2790.
83. Erickson J.D. Molecular Zinc Species with Ge–Zn and Sn–Zn Bonds: A Reversible Insertion of a Stannylene into a Zinc–Carbon Bond / J. D. Erickson, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, P. P. Power // Organometallics. - 2016. - V. 35, - №. 12. - P. 2124-2128.
84. McCrea-Hendrick M.L. Counterintuitive Interligand Angles in the Diaryls $E\{C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-iPr_3)_2\}_2$ (E = Ge, Sn, or Pb) and Related Species: The Role of London Dispersion Forces / M. L. McCrea-Hendrick, M. Bursch, K. L. Gullett, L. R. Maurer, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power // Organometallics. - 2018. - V. 37, - №. 13. - P. 2075-2085.
85. Perla L.G. Steric and Electronic Properties of the Bulky Terphenyl Ligand Ar^tBu_6 ($Ar^tBu_6 = C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-tBu_3)_2$) and Synthesis of Its Tin Derivatives Ar^tBu_6SnCl , $Ar^tBu_6SnSn(H)_2Ar^tBu_6$, and $Ar^tBu_6SnSnAr^tBu_6$: A New Route to a Distannyne via Thermolysis of the Asymmetric Hydride $Ar^tBu_6SnSn(H)_2Ar^tBu_6$ / L. G. Perla, J. M. Kulenkampff, J. C. Fettinger, P. P. Power // Organometallics. - 2018. - V. 37, - №. 21. - P. 4048-4054.
86. Schneider J. Diverse Activation Modes in the Hydroboration of Aldehydes and Ketones with Germanium, Tin, and Lead Lewis Pairs / J. Schneider, C. P. Sindlinger, S. M. Freitag, H. Schubert, L. Wesemann // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 2017. - V. 56, - №. 1. - P. 333-337.
87. Seow C. A Bis(germyliumylidene)silver(I) Complex Dication / C. Seow, M. L. B. Ismail, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So // Organometallics. - 2018. - V. 37, - №. 9. - P. 1368-1372.
88. Rey Planells A., Espinosa Ferao A. Accurate Ring Strain Energies of Unsaturated Three-Membered Heterocycles with One Group 13-16 Element / A. Rey Planells, A. Espinosa Ferao // Inorg Chem. - 2022. - V. 61, - №. 17. - P. 6459-6468.
89. Purushothaman I. Different Donor-Acceptor Interactions of Carbene Ligands in Heteroleptic Divalent Group 14 Compounds, LEL' (E=C-Sn; L=N-Heterocyclic Carbene; L'=Cyclic Alkyl(Amino) Carbene) / I. Purushothaman, S. De, P. Parameswaran // Chemistry. - 2018. - V. 24, - №. 15. - P. 3816-3824.
90. Vermeeren P. How metallylenes activate small molecules / P. Vermeeren, M. T. Doppert, F. M. Bickelhaupt, T. A. Hamlin // Chem. Sci. - 2021. - V. 12, - №. 12. - P. 4526-4535.

91. Grabowski S.J. π -Hole Tetrel Bonds—Lewis Acid Properties of Metallylenes / S. J. Grabowski // *Crystals*. - 2022. - V. 12, - №. 1. - P.112-126.
92. Herrmann W.A. Stable Cyclic Germanediyls (“Cyclogermynes”): Synthesis, Structure, Metal Complexes, and Thermolyses** / W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, W. M. // *Angew. Chem.* - 1992. - №. 31. - P. 1485–1488.
93. Oetzel J. Redox-Active N-Heterocyclic Germynes and Stannylens with a Ferrocene-1,1'-diyl Backbone / J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pottgen, M. Maier, R. F. Winter, M. C. Holthausen, U. Siemeling // *Chemistry*. - 2017. - V. 23, - №. 5. - P. 1187-1199.
94. Wang W. Bis(silylenyl)- and bis(germylenyl)-substituted ferrocenes: synthesis, structure, and catalytic applications of bidentate silicon(II)-cobalt complexes / W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2012. - V. 51, - №. 25. - P. 6167-71.
95. Sasamori T. Ferrocenyl-substituted low-coordinated heavier group 14 elements / T. Sasamori // *Dalton Trans.* - 2020. - V. 49, - №. 24. - P. 8029-8035.
96. Suzuki Y. A Redox-Active Bis(ferrocenyl)germylene and Its Reactivity / Y. Suzuki, T. Sasamori, J. D. Guo, N. Tokitoh // *Chemistry*. - 2018. - V. 24, - №. 2. - P. 364-368.
97. Nayyar B. N-Functionalized Ferrocenes: Subvalent Group XIV Element Chlorides and tert-Butyllithium-Induced C-C Bond Cleavage under Mild Conditions / B. Nayyar, H. Alnasr, W. Hiller, K. Jurkschat // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2018. - V. 57, - №. 19. - P. 5544-5547.
98. Walz F. A Redox-Switchable Germylene and its Ligating Properties in Selected Transition Metal Complexes / F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Koppe, C. E. Anson, F. Breher // *Chemistry*. - 2017. - V. 23, - №. 5. - P. 1173-1186.
99. Weyer N. Stable N-Heterocyclic Germynes of the Type $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NR}\}_2\text{Ge}]$ and Their Oxidation Reactions with Sulfur, Selenium, and Diphenyl Diselenide / N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2019. - V. 645, - №. 3. - P. 188-197.
100. Siemeling U. Reactive Dimerization of an N-heterocyclic Plumbylene: CH Activation with PbII / U. Siemeling, R. Guthardt, J. Oetzel, J. I. Schweizer, C. Bruhn, R. Langer, M. Maurer, J. Vícha, P. Shestakova, M. C. Holthausen // *Angew. Chem.* - 2019. - V. 58, - №. 5. - P. 1387-1391.
101. Böserle J. Synthesis and reactivity of a germylene stabilized by a boraguanidinate ligand / J. Böserle, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6, - №. 23. - P. 19377-19388.
102. Böserle J. Insertion of the N,B,N -chelated germylene into P-Cl Bond(s) in selected chlorophosphines / J. Böserle, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál // *J. Organomet. Chem.* - 2018. - V. 855, - P. 44-50.

103. Boserle J. Diverse reactivity of a boraguanidinato germylene toward organic pseudohalides / J. Boserle, G. Zhigulin, S. Ketkov, R. Jambor, A. RuZicka, L. Dostal // Dalton Trans. - 2018. - V. 47, - №. 42. - P. 14880-14883.
104. Del Rio N. A Stable Heterocyclic Amino(phosphanylidene-sigma(4)-phosphorane) Germylene / N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Muller, T. Kato // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 2016. - V. 55, - №. 15. - P. 4753-4758.
105. Del Rio N. N,P-Heterocyclic Germylene/B(C₆F₅)₃ Adducts: A Lewis Pair with Multi-reactive Sites / N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Muller, T. Kato // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 2016. - V. 56, - №. 5. - P. 1365-1370.
106. Druzhkov N.O. Stabilization of low valent 14 group metal complexes by 9,10-diamidophenanthrene ligand / N. O. Druzhkov, G. G. Kazakov, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, E. N. Egorova, A. V. Piskunov, G. A. Abakumov // Inorg. Chem. Comm. - 2018. - V. 90, - P. 92-96.
107. Lu X. A Two-Coordinate Neutral Germylene Supported by a β -Diketimate Ligand in the Radical State / X. Lu, H. Cheng, Y. Meng, X. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Chen, Y. Wang, G. Tan, A. Li, W. Wang // Organometallics. - 2017. - V. 36, - №. 15. - P. 2706-2709.
108. Додонов В. А. Станнилены на основе нейтрального, анионного и дианионного 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена / В. А. Додонов, О. А. Кушнерова, Д. А. Разборов, Е. В. Баранов, Е. А. Уливанова, А. Н. Лукоянов, И. Л. Федюшкин // Изв. АН. Сер. хим. - 2022. - V. 2, - P. 322.
109. Abakumov G.A. EPR spectra of paramagnetic stannylenes, derivatives of 1-chloro-1-stanna-2,5-diaza-3-cyclopentene / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Piskunov, N. O. Druzhkov // Doklady Chemistry. - 2004. - V. 399, - №. 1-3. - P. 223.
110. Piskunov A.V. New paramagnetic N-heterocyclic stannylenes: An EPR study / A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691, - №. 8. - P. 1531-1534.
111. Janes T. Reactivity of heavy carbene analogues towards oxidants: a redox active ligand-enabled isolation of a paramagnetic stannylene / T. Janes, P. Zatsepin, D. Song // Chem Commun (Camb). - 2017. - V. 53, - №. 21. - P. 3090-3093.
112. Sugimoto H. Tin(II)-Nitrene Radical Complexes Formed by Electron Transfer from Redox-Active Ligand to Organic Azides and Their Reactivity in C(sp³)-H Activation / H. Sugimoto, M. Yano, K. Sato, M. Miyanishi, K. Sugisaki, Y. Shiota, A. Kaga, K. Yoshizawa, S. Itoh // Inorg. Chem. - 2021. - V. 60, - №. 24. - P. 18603-18607.
113. Clough B.A. New Scandium Borylimido Chemistry: Synthesis, Bonding, and Reactivity / B. A. Clough, S. Mellino, E. Clot, P. Mountford // J. Am. Chem. Soc. - 2017. - V. 139, - №. 32. - P. 11165-11183.

114. Clough B.A. New Titanium Borylimido Compounds: Synthesis, Structure, and Bonding / B. A. Clough, S. Mellino, A. V. Protchenko, M. Slusarczyk, L. C. Stevenson, M. P. Blake, B. Xie, E. Clot, P. Mountford // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56, - №. 17. - P. 10794-10814.
115. Hadlington T.J. Stabilization of a two-coordinate, acyclic diaminosilylene (ADASi): completion of the series of isolable diaminotetrylenes, :E(NR₂)₂ (E = group 14 element) / T. J. Hadlington, J. A. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones // *Chem Commun (Camb)*. - 2016. - V. 52, - №. 8. - P. 1717-1720.
116. Kelly J.A. Synthesis and Reactivity Studies of Amido-Substituted Germanium(I)/Tin(I) Dimers and Clusters / J. A. Kelly, M. Juckel, T. J. Hadlington, I. Fernandez, G. Frenking, C. Jones // *Chem. Eur. J.* - 2019. - V. 25, - №. 11. - P. 2773-2785.
117. Loh Y.K. An N-Heterocyclic Boryloxy Ligand Isoelectronic with N-Heterocyclic Imines: Access to an Acyclic Dioxysilylene and its Heavier Congeners / Y.K. Loh, L. Ying, M. Angeles Fuentes, D. C. H. Do, S. Aldridge // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2019. - V. 58, - №. 15. - P. 4847-4851.
118. Kristinsdottir L. Synthetic, structural and reaction chemistry of N-heterocyclic germylene and stannylene compounds featuring N-boryl substituents / L. Kristinsdottir, N. L. Oldroyd, R. Grabner, A. W. Knights, A. Heilmann, A. V. Protchenko, H. Niu, E. L. Kolychev, J. Campos, J. Hicks, K. E. Christensen, S. Aldridge // *Dalton Trans.* - 2019. - V. 48, - №. 31. - P. 11951-11960.
119. Krupski S. Protic N-Heterocyclic Germylenes and Stannylenes: Synthesis and Reactivity / S. Krupski, C. Schulte to Brinke, H. Koppetz, A. Hepp, F. E. Hahn // *Organometallics.* - 2015. - V. 34, - №. 11. - P. 2624-2631.
120. Moos E.M.B. A Metal-Containing N-Heterocyclic Germylene Based on an Oxalamidine Framework / E. M. B. Moos, W. Feuerstein, F. Krämer, F. Breher // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2018. - V. 644. - №. 18. - P. 1115-1122.
121. Schwamm R.J. Synthesis of Heavy N- Heterocyclic Tetrylenes: Influence of Ligand Sterics on Structure / R. J. Schwamm, C. A. Randow, A. Mouchfiq, M. J. Evans, M. P. Coles, J. Robin Fulton // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2021. - V. 2021, - №. 34. - P. 3466-3473.
122. М. Г. Чегерев, Комплексы олова (II,IV) на основе пространственно-затрудненных *o*-аминофенолов. Окислительно-восстановительные превращения. дисс. ...канд.хим.наук: 02.00.08. / Чегерев Максим Геннадьевич. -М.,2017. -172 с.
123. Alvarez-Rodriguez L. Synthesis and initial transition metal chemistry of the first PGeP pincer-type germylene / L. Alvarez-Rodriguez, J. Brugos, J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, E. Perez-Carreno, D. Polo // *Chem Commun (Camb)*. - 2017. - V. 53, - №. 5. - P. 893-896.

124. Gans-Eichler T. The transfer of tin and germanium atoms from N-heterocyclic stannylenes and germylenes to diazadienes / T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nattinen, M. Nieger // *Chemistry*. - 2006. - V. 12, - №. 4. - P. 1162-73.
125. Gans-Eichler T. Tin Analogues of Arduengo Carbenes: Synthesis of 1,3,-Diazastannoles and Transfer of Sn Atoms between a 1,3,2 λ^2 Diazastannole and a Diazadiene / T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2002. - №. 41. - P. 1888–1891.
126. Charmant J.P. Syntheses and molecular structures of some saturated N-heterocyclic plumblylenes / J. P. Charmant, M. F. Haddow, F. E. Hahn, D. Heitmann, R. Frohlich, S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass // *Dalton Trans.* - 2008. - №. 43. - P. 6055-6059.
127. Mansell S.M. Coordination chemistry of N-heterocyclic stannylenes: a combined synthetic and Mossbauer spectroscopy study / S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50, - №. 6. - P. 2252-2263.
128. Bischof, T. An indenide-tethered N-heterocyclic stannylene / T. Bischof, K. J. Evans, M. F. Haddow, S. M. Mansell // *Acta Crystallogr E. Crystallogr. Commun.* - 2020. - V. 76, - №. Pt 2. - P. 254-256.
129. Cabeza J.A. Facile cyclometallation of a mesitylsilylene: synthesis and preliminary catalytic activity of iridium(III) and iridium(V) iridasilacyclopentenes / J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, L. Gonzalez-Alvarez // *Chem Commun (Camb)*. - 2017. - V. 53, - №. 74. - P. 10275-10278.
130. Cabeza J.A. Mesityl(amidinato)tetrylenes as ligands in iridium(I) and iridium(III) complexes: silicon versus germanium and simple kappa(1)-coordination versus cyclometallation / J. A. Cabeza, J. M. Fernandez-Colinas, P. Garcia-Alvarez, L. Gonzalez-Alvarez, E. Perez-Carreño // *Dalton Trans.* - 2019. - V. 48, - №. 29. - P. 10996-11003.
131. Pahar S. Access to Silicon(II)– and Germanium(II)–Indium Compounds / S. Pahar, S. Karak, M. Pait, K. V. Raj, K. Vanka, S. S. Sen // *Organometallics*. - 2018. - V. 37, - №. 7. - P. 1206-1213.
132. Chlupatý T. Oxidative Additions of Homoleptic Tin(II) Amidinate / T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, M. Alonso, F. De Proft, H. Kampová, J. Brus, A. Růžička // *Organometallics*. - 2015. - V. 34, - №. 3. - P. 606-615.
133. Chlupatý T. Reactivity of Tin(II) Guanidinate with 1,2- and 1,3-Diones: Oxidative Cycloaddition or Ligand Substitution? / T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, J. Merna, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžička // *Organometallics*. - 2014. - V. 34, - №. 11. - P. 2202-2211.
134. Ahmet I.Y. Tin guanidinato complexes: oxidative control of Sn, SnS, SnSe and SnTe thin film deposition / I. Y. Ahmet, M. S. Hill, P. R. Raithby, A. L. Johnson // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, - №. 14. - P. 5031-5048.

135. Ahmet I.Y. Oxidative Addition to SnII Guanidinate Complexes: Precursors to Tin(II) Chalcogenide Nanocrystals / I. Y. Ahmet, J. R. Thompson, A. L. Johnson // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2018. - V. 2018, - №. 15. - P. 1670-1678.
136. Sen N. Cyclic Four-Membered Stanna Thio and Seleno Compounds from 2-Aminopyridinato Stannylenes / N. Sen, S. Pal, V. V. Khade, S. Khan // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2019. - V. 2019, - №. 41. - P. 4450-4454.
137. Karmakar A. Packing polymorphism in 3-amino-2-pyrazinecarboxylate based tin(ii) complexes and their catalytic activity towards cyanosilylation of aldehydes / A. Karmakar, S. Hazra, G. M. D. M. Rúbio, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro // *New J. Chem.* - 2018. - V. 42, - №. 21. - P. 17513-17523.
138. Wang L. Stable divalent germanium, tin and lead amino(ether)-phenolate monomeric complexes: structural features, inclusion heterobimetallic complexes, and ROP catalysis / L. Wang, S. C. Rosca, V. Poirier, S. Sinbandhit, V. Dorcet, T. Roisnel, J. F. Carpentier, Y. Sarazin // *Dalton Trans.* - 2014. - V. 43, - №. 11. - P. 4268-4286.
139. Álvarez-Rodríguez L. The transition-metal chemistry of amidinosilylenes, -germylenes and -stannylenes / L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo // *Coord. Chem. Rev.* - 2015. - V. 300, - P. 1-28.
140. Raghavendra B. Transmetallation vs adduct: Diverse reactivity of N,O-ketiminato germylene with $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ or Ir ; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) and MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) / B. Raghavendra, K. Bakthavachalam, T. Das, T. Roisnel, S. S. Sen, K. Vanka, S. Ghosh // *J. Organomet. Chem.* - 2020. - V. 911, - P. 121142
141. Bakthavachalam K. Cyclometallation of a germylene ligand by concerted metalation-deprotonation of a methyl group / K. Bakthavachalam, S. Dutta, A. C. B. Raghavendra, A. Haridas, S. S. Sen, D. Koley, S. Ghosh // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, - №. 44. - P. 15835-15844.
142. Kao H.-M. Synthesis and structures of three, four, and six-coordinate monomeric tin(II) and tin(IV) compounds containing η^2 -ketimate ligands / H.-M. Kao, S.-M. Ho, I. C. Chen, P.-C. Kuo, C.-Y. Lin, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, J.-H. Huang, G.-H. Lee // *Inorg. Chim. Act.* - 2008. - V. 361, - №. 9-10. - P. 2792-2798.
143. Gao Y. Germanium and Tin Monoxides Trapped by Oxophilic Germylene and Stannylene Ligands / Y. Gao, Y. Yang, W. Zheng, Y. Su, X. Zhang, H. W. Roesky // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56, - №. 17. - P. 10220-10225.
144. Wang H. Synthesis, Structure, and Reactivity of Carboranyl-Supported Germylenes: Approaching Germanones / H. Wang, Z. Xie // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 2017, - №. 38-39. - P. 4430-4435.

145. Mohapatra C. Isolation of a Diylide-Stabilized Stannylene and Germylene: Enhanced Donor Strength through Coplanar Lone Pair Alignment / C. Mohapatra, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, K.-S. Feichtner, C. Schwarz, V. H. Gessner // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2019. - V. 58, - №. 22. - P. 7459-7463.
146. Förster C. A Ferrocenyl Amino Substituted Stannylene as an Intramolecular Fe→Sn Lewis Adduct / C. Förster, P. M. Becker, K. Heinze // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2018. - V. 644, - №. 17. - P. 1057-1063.
147. Aman M. Ambiguous Role of N → Sn Coordinated Stannylene: Lewis Base or Acid? / M. Aman, L. Dostál, Z. Růžicková, S. Mebs, J. Beckmann, R. Jambor // *Organometallics*. - 2019. - V. 38, - №. 4. - P. 816-828.
148. Aman M. Stabilization of two coordinate tetrylene by borylamide ligand / M. Aman, O. Mrózek, L. Dostál, Z. Růžicková, R. Jambor // *J. Organom. Chem.* - 2018. - V. 872, - P. 1-7.
149. Seow C. Synthesis of a Germylidenide Anion from the C–C Bond Activation of a Bis(germylene) / C. Seow, H.-W. Xi, Y. Li, C.-W. So // *Organometallics*. - 2016. - V. 35, - №. 8. - P. 1060-1063.
150. Wu Y. Main group metal-ligand cooperation of N-heterocyclic germylene: an efficient catalyst for hydroboration of carbonyl compounds / Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L. L. Liu, Y. Zhao // *Chem Commun (Camb)*. - 2016. - V. 52, - №. 95. - P. 13799-13802.
151. Zoller T. Rational Syntheses and Serendipity: Complexes $[\text{LSnPtCl}_2(\text{SMe}_2)]_2$, $[\{\text{LSnPtCl}(\text{SMe}_2)\}_2\text{SnCl}_2]$, $[(\text{LSn})_3(\text{PtCl}_2)(\text{PtClSnCl})\{\text{LSn}(\text{Cl})\text{OH}\}]$, and $[\text{O}(\text{SnCl})_2(\text{SnL})_2]$ with $\text{L}=\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2$ / T. Zoller, C. Dietz, F. Winter, R. Pottgen, S. I. Gorelsky, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, - №. 21. - P. 5551-5561.
152. Ceriotti A. Electronic stabilization of trigonal bipyramidal clusters: the role of the Sn(II) ions in $[\text{Pt}_5(\text{CO})_5\{\text{Cl}_2\text{Sn}(\mu\text{-OR})\text{SnCl}_2\}_3]^{3-}$ (R = H, Me, Et, iPr) / A. Ceriotti, M. Daghetta, S. El Afefey, A. Ienco, G. Longoni, G. Manca, C. Mealli, S. Zacchini, S. Zarra // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50, - №. 24. - P. 12553-12561.
153. Krämer F. NON-Ligated N-Heterocyclic Tetrylenes / F. Krämer, M. S. Luff, U. Radius, F. Weigend, F. Breher // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2021. - V. 2021, - №. 35. - P. 3591-3600.
154. Karlov S.S. Tetrylenes based on tri- and tetradentate ONO-, NNO-, NNN-, and ONNO-type ligands: synthesis, structure, and reactivity / S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, M. P. Egorova // *Russ. Chem. Bul. Int. Ed.* - 2019. - V. 68, - №. 6. - P. 1129—1142.
155. Zaitsev K.V. Extending the family of stable heavier carbenes: New tetrylenes based on N,N,O-ligands / K. V. Zaitsev, V. S. Cherepakhin, A. V. Churakov, A. S. Peregodov, B. N. Tarasevich, M. P. Egorov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov // *Inorg. Chim. Act.* - 2016. - V. 443, - P. 91-100.

156. Mankaev B.N. New tetrylenes based on substituted diethylenetriamines: synthesis and use as initiators for ϵ -caprolactone polymerization / B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, M. V. Vershinina, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov // *Rus. Chem. Bul.* - 2019. - V. 68, - №. 2. - P. 389-393.
157. Zaitsev K.V. Insertion of germlyenes into Ge–X bonds giving molecular oligogermenes: theory and practice / K. V. Zaitsev, O. K. Poleshchuk // *Monatsh. Chem.* - 2019. - V. 150, - №. 10. - P. 1773-1778.
158. Zaitsev K. V. Germlyenes and stannylenes based on aminobisphenolate ligands: insertion into the C—Br bond / Zaitsev K. V. , Kuchuk E. A. , Churakov A. V. , Zaitseva G. S. , Egorov M. P. , Karlova S. S. // *Rus. Chem. Bul.* - 2017. - V. 66, - №. 4. - P. 622-627.
159. Zaitsev K.V. Synthesis and structural characterization of low-valent group 14 metal complexes based on aminobisphenol ligands / K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, M. A. Navasardyan, M. P. Egorov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov // *Inorg. Chim. Act.* - 2017. - V. 461, - P. 213-220.
160. Mankaev B.N. Tetrylenes based on 1,10-phenanthroline-containing diol: the synthesis and application as initiators of ϵ -caprolactone polymerization / B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, V. S. Timashova, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov // *Rus. Chem. Bul.* - 2018. - V. 67, - №. 3. - P. 542-547.
161. Gordon R. Chemical vapor deposition of coatings on glass / R. Gordon // *J. Non-Cryst. Solids* - 1997. - №. 218. - P. 81-91.
162. Lee Y.S. Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells / Y. S. Lee, J. Heo, S. C. Siah, J. P. Mailoa, R. E. Brandt, S. B. Kim, R. G. Gordon, T. Buonassisi // *Energy Environ. Sci.* - 2013. - V. 6, - №. 7. - P. 2112.
163. Rosental A. Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by atomic layer deposition / A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Hårsta, A. Aidla, J. Aarik, V. Sammelselg, T. Uustare // *Sens. Actuators B Chem.* - 2003. - V. 93, - №. 1-3. - P. 552-555.
164. George S.M. N-Alkoxy Carboxamide Stabilized Tin(II) and Germanium(II) Complexes for Thin-Film Applications / S. M. George, J. H. Nam, G. Y. Lee, J. H. Han, B. K. Park, C. G. Kim, D. J. Jeon, T.-M. Chung // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - V. 2016, - №. 36. - P. 5539-5546.
165. Han J.H. Growth of p-Type Tin(II) Monoxide Thin Films by Atomic Layer Deposition from Bis(1-dimethylamino-2-methyl-2-propoxy)tin and H₂O / J. H. Han, Y. J. Chung, B. K. Park, S. K. Kim, H.-S. Kim, C. G. Kim, T.-M. Chung // *Chem. Mater.* - 2014. - V. 26, - №. 21. - P. 6088-6091.

166. Huster N. Additive-free spin coating of tin oxide thin films: synthesis, characterization and evaluation of tin β -ketoiminates as a new precursor class for solution deposition processes / N. Huster, D. Zanders, S. Karle, D. Rogalla, A. Devi // Dalton Trans. - 2020. - V. 49, - №. 31. - P. 10755-10764.
167. Tupala J. Atomic layer deposition of tin oxide thin films from bis[bis(trimethylsilyl)amino]tin(II) with ozone and water / J. Tupala, M. Kemell, M. Mattinen, K. Meinander, S. Seppälä, T. Hatanpää, J. Räisänen, M. Ritala, M. Leskelä // J. Vac. Sci. Technol. A. - 2017. - V. 35, - №. 4. - P. 041506.
168. Praban S. Synthesis and characterizations of bis(phenoxy)-amine tin(II) complexes for ring-opening polymerization of lactide / S. Praban, S. Yimthachote, J. Kiriratnikom, S. Chotchatchawankul, J. Tantirungrotechai, K. Phomphrai // J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. - 2019. - V. 57, - №. 20. - P. 2104-2112.
169. Rittinghaus R.D. Undiscovered Potential: Ge Catalysts for Lactide Polymerization / R. D. Rittinghaus, J. Tremmel, A. Růžička, C. Conrads, P. Albrecht, A. Hoffmann, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, R. Jambor, S. Herres-Pawlis // Chem. Eur. J. - 2020. - V. 26, - №. 1. - P. 212-221.
170. Dasgupta R. N-Heterocyclic Germylene and Stannylene Catalyzed Cyanosilylation and Hydroboration of Aldehydes / R. Dasgupta, S. Das, S. Hiwase, S. K. Pati, S. Khan // Organometallics. - 2019. - V. 38, - №. 7. - P. 1429-1435.
171. Sen N. Heavier Tetrylenes as Single Site Catalysts / N. Sen, S. Khan // Chem. Asian J. - 2021. - V. 16, - №. 7. - P. 705-719.
172. Arsenyeva K.V. O,N-Heterocyclic germylenes as efficient catalysts for hydroboration and cyanosilylation of benzaldehyde / K. V. Arsenyeva, K. I. Pashanova, O. Y. Trofimova, I. V. Ershova, M. G. Chegerev, A. A. Starikova, A. V. Cherkasov, M. A. Syroeshkin, A. Y. Kozmenkova, A. V. Piskunov // New J. Chem.- 2021. - V. 45, - №. 26. - P. 11758-11767.
173. Tsys K.V. Stable O,N-heterocyclic plumbylenes bearing sterically hindered o-amidophenolate ligands / K. V. Tsys, M. G. Chegerev, G. K. Fukin, A. V. Piskunov // Mend. Commun. - 2018. - V. 28, - №. 5. - P. 527-529.
174. Tsys K.V. Low-valent oligogermanium amidophenolate complex comprising a unique Ge₄ chain / K. V. Tsys, M. G. Chegerev, G. K. Fukin, A. G. Starikov, A. V. Piskunov // Mend. Commun. - 2020. - V. 30, - №. 2. - P. 205-208.
175. Арсеньева К.В. Редокс-активный гермилен на основе 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она: синтез, строение и химические свойства. / К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, М. А. Жеребцов, М. Г. Чегерев, А. В. Черкасов, И. А. Якушев, П. А.В. // Координационная химия - 2022. - V. 48, - №.8. - P. 458-472.

176. Arsenyeva K.V. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ -dithio-bis(tricarbonyliron) / K. V. Arsenyeva, I. V. Ershova, M. G. Chegerev, A. V. Cherkasov, R. R. Aysin, A. V. Lalov, G. K. Fukin, A. V. Piskunov // *J. Organomet. Chem.* - 2020. - V. 927, - 121524.
177. Chegerev M.G. Insight into the Electron Density Distribution in an O,N-Heterocyclic Stannylene by High-Resolution X-ray Diffraction Analysis / M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, K. V. Tsys, A. G. Starikov, K. Jurkschat, E. V. Baranov, A. I. Stash, G. K. Fukin // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2019. - V. 2019, - №. 6. - P. 875-884.
178. Piskunov A.V. New tin(II) and tin(IV) amidophenolate complexes / A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. S. Shavyrin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Inorg. Chem. Comm.* - 2006. - V. 9, - №. 6. - P. 612-615.
179. Nishio M. CH- π hydrogen bonds in biological macromolecules / M. Nishio, Y. Umezawa, J. Fantini, M. S. Weiss, P. Chakrabarti // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V. 16, - №. 25. - P. 12648-12683.
180. Tiekink E.R.T. The remarkable propensity for the formation of C-H $\cdots\pi$ (chelate ring) interactions in the crystals of the first-row transition metal dithiocarbamates and the supramolecular architectures they sustain / E. R. T. Tiekink // *CrystEngComm.* - 2020. -V. 22, -№. 43. - P. 7308-7333.
181. Izod K. P-Ge/Sn π Interactions Versus Arene...Ge/Sn Contacts for the Stabilization of Diphosphatetrylenes, (R₂P)₂E (E = Ge, Sn) / K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell // *Inorg. Chem.* - 2020. - V. 59, - №. 1. - P. 863-874.
182. Li J. Weak arene stabilization of bulky amido-germanium(II) and tin(II) monocations / J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pottgen, I. Krossing, C. Jones // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2012. - V. 51, - №. 38. - P. 9557-9561.
183. Batsanov S.S. / S. S. Batsanov // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 1991. - №. 36. - P. 1694-1706.
184. Kupers M. Unexpected Ge-Ge Contacts in the Two-Dimensional Ge₄ Se₃ Te Phase and Analysis of Their Chemical Cause with the Density of Energy (DOE) Function / M. Kupers, P. M. Konze, S. Maintz, S. Steinberg, A. M. Mio, O. Cojocar-Miredin, M. Zhu, M. Muller, M. Luysberg, J. Mayer, M. Wuttig, R. Dronskowski // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2017. -V, 56. -№. 34. - P. 10204-10208.
185. Aysin R.R. Aromaticity Suppression by Intermolecular Coordination. Optical Spectra and Electronic Structure of Heavy Carbene Analogues with an Amidophenolate Backbone / R. R. Aysin, S. S. Bukalov, L. A. Leites, A. V. Lalov, K. V. Tsys, A. V. Piskunov // *Organometallics.* - 2019. - V. 38, - №. 16. - P. 3174-3180.
186. Пискунов А.В. Комплексы олова(II) на основе N-алкилзамещенных о - амидофенолятных лигандов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные

превращения / А. В. Пискунов, К. В. Цыс, М. Г. Чегерев, А. В. Черкасов // Координационная химия - 2019. - V. 45, - №. 9. - P. 527-538.

187. Brown S.N. Metrical oxidation states of 2-amidophenoxide and catecholate ligands: structural signatures of metal-ligand pi bonding in potentially noninnocent ligands / S. N. Brown // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51, - №. 3. - P. 1251-1260.

188. Пискунов. А.В. Гетерометаллические комплексы германия (IV) на основе N-фенилзамещенного *o*-амидофенолятного лиганда / А. В. Пискунов, К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, А. В. Черкасов // Координационная химия - 2022. - V. 48, - №. 5. - P. 277-286.

189. Lohse S.E. Applications of colloidal inorganic nanoparticles: from medicine to energy / S. E. Lohse, C. J. Murphy // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134, - №. 38. - P. 15607-15620.

190. Smyder J.A. Coming attractions for semiconductor quantum dots / J. A. Smyder, T. D. Krauss // Mater. Today - 2011. - V. 14, - №. 9. - P. 382-387.

191. Alanazi A.M. A molecular precursor route to quaternary chalcogenide CFTS (Cu₂FeSnS₄) powders as potential solar absorber materials / A. M. Alanazi, F. Alam, A. Salhi, M. Missous, A. G. Thomas, P. O'Brien, D. J. Lewis // RSC Adv. - 2019. - V. 9, - №. 42. - P. 24146-24153.

192. Taskesen T. Resilient and reproducible processing for CZTSe solar cells in the range of 10% / T. Taskesen, V. Steininger, W. Chen, J. Ohland, U. Mikolajczak, D. Pareek, J. Parisi, L. Gütay // Prog Photovolt. - 2018. - V. 26, - №. 12. - P. 1003-1006.

193. Lin Y. "Zeoball" [Sn₃₆Ge₂₄Se₁₃₂]²⁴⁻: a molecular anion with zeolite-related composition and spherical shape / Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V.134, - №.10. - P.4497-500.

194. Wu T. Largest Molecular Clusters in the Supertetrahedral Tn Series / T. Wu, L. Wang, X. Bu, V. Chau, F. P. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - №.132. - P. 10823–10831.

195. Chегerev M.G. Multiple Reactivity of SnII Complexes Bearing Catecholate ando-Amidophenolate Ligands / M.G. Chегerev, A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, G.A. Abakumov // Eur. J. Inorg. Chem. - 2016. - V. 2016, - №.23. - P. 3813-3821.

196. Bouška M. Oxidative Addition of Diorgano Disulfides to Distannyne [{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}Sn]₂ / M. Bouška, M. Novák, L. Dostál, A. Růžička, T. Mikysek, R. Metelka, R. Jambor // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - V. 2014, - №.2. - P. 310-318.

197. Nametkin N.S. Synthesis And Molecular Structub~ Of Derivatives Of Dithiodiiron Hexacarbonyl Containing Silicon And Germanium / N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, G. G. Aleksandrov, O. V. Kuz'min, A. I. Nekhaev, V. G. Andrianov, M. Mavlonov, Y. T. Struchkov // Rus. Chem. Bul. - 1979. - №. 28. - P. 1266-1271.

198. Seyferth D. Chemistry of p-Dithio-bis(tricarbonyliron), a Mimic of Inorganic Disulfides. 1. Formation of Di-p-thiolato-bis(tricarbonyliron) Dianion' / D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song // *Organometallics*. - 1982. - №. 1. - P. 125-133.
199. Miller J.S. Oxidation leading to reduction: redox-induced electron transfer (RIET) / J. S. Miller, K. S. Min // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2009. - V. 48, - №. 2. - P. 262-272.
200. Okuniewski A. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas / A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker // *Polyhedron*. - 2015. - V. 90, - P. 47-57.
201. Piskunov A.V. New Germanium Complexes Containing Ligands Based on 4,6-Di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-iminobenzoquinone in Different Redox States / A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2008. - V. 2008, - №. 9. - P. 1435-1444.
202. Chegerev M.G. Redox Isomerism in Main-Group Chemistry: Tin Complex with o-Iminoquinone Ligands / M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. A. Starikova, S. P. Kubrin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Europ. J. Inorg. Chem.* - 2018. - V. 2018, - №. 9. - P. 1087-1092.
203. Kazakov G.G. The reactivity of N-heterocyclic germylenes and stannylenes based on 9,10-phenanthrendiimines towards metal carbonyls and sulfur / G. G. Kazakov, N. O. Druzhkov, E. V. Baranov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov // *J. Organomet. Chem.* - 2021. - V. 946-947, - P. 121887.
204. Holt M.S. Transition Metal-Tin Chemistry / M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson // *Chem. Rev.* - 1989. - V. 89, - P. 11-49.
205. Piskunov A.V. New organobimetallic compounds containing catecholate and o-semiquinolinate ligands / A. V. Piskunov, A. V. Lado, E. V. Ilyakina, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *J. Organomet. Chem.* - 2008. - V. 693, - №. 1. - P. 128-134.
206. Filippou A.C. Dimetallagermanes of molybdenum and tungsten: synthesis, structure and reactions / A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz // *Dalton Trans.* - 1998. - V. 12. - P. 2029-2036.
207. Абакумов Г.А. Новые парамагнитные производные n-гетероциклических гермиленов. эпр-исследование / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, А. В. Пискунов, и др. // *Докл. РАН* - 2005. - V. 404. - №. 4.- P.496-499.
208. Tumanskii B. Radical Reactions of a Stable N-Heterocyclic Germylene: EPR Study and DFT Calculation / B. Tumanskii, P. Pine, Y. Apeloig // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127, - №.23. - P.8248-8249.
209. Абакумов Г.А. / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. И. Ермолаев, и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* - 1995. - №.8. - P. 1568-1573

210. Fedushkin I.L. Divalent Germanium Compound with a Radical-Anionic Ligand: Molecular Structures of $(\text{dpp-BIAN})^{\cdot-}\text{GeCl}$ and Its Hydrochloration Products $[(\text{dpp-BIAN})(\text{H})_2]^+[\text{GeCl}_3]^-$ and $[\{(\text{dpp-BIAN})(\text{H})_2\}^+ \}_2(\text{Cl})][\text{GeCl}_3](\text{dpp-BIAN})$ 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov // *Inorg. Chem.* - 2004. - №.43. - P. 7807-7815.
211. Dhiman A. Electrochemistry and Computations of Stable Silylenes and Germylenes / A. Dhiman, T. Müller, R. West, J. Y. Becker // *Organometallics.* - 2004. - №. 23. - P. 5689-5693.
212. Abakumov G.A. The oxidation of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenols. The reversible dimerization of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenoxy radicals / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, A. V. Piskunov // *Tetrahedron lett.* - 2005. - V.46, - №.23. - P.4095-4097.
213. Piskunov A.V. / A. V. Piskunov, I. N. Meshcheryakova, E. V. Baranov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Russ. Chem. Bul.* - 2010. - №. 59. - P.361-370.
214. Abakumov G.A. New lead(II) catecholate and o-semiquinone complexes / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Piskunov, A. V. Lado, G. K. Fukin, L. G. Abakumova // *Russ. Chem. Bul.* - 2006. - №. 55. - P.1146-1154
215. Stegmann H.B. Paramagnetic organolead complexes. EPR investigation of their formation and structures / H. B. Stegmann, M. Schenkl, K. Scheffler // *J. Organomet. Chem.* - 1991. - V. 414, - P. 145-153.
216. Becker M. Persistent Radicals of Trivalent Tin and Lead / M. Becker, C. Forster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger // *Inorg. Chem.* - 2008. - №. 47. - P. 9965-9978.
217. Hayakawa N. 1,2-Dihalodigermenes bearing bulky Eind groups: synthesis, characterization, and conversion to halogermolenoids / N. Hayakawa, T. Sugahara, Y. Numata, H. Kawaai, K. Yamatani, S. Nishimura, S. Goda, Y. Suzuki, T. Tanikawa, H. Nakai, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo // *Dalton Trans.* - 2018. - V.47, - №. 3. - P. 814-822.
218. Pu L. Germanium and Tin Analogues of Alkynes and Their Reduction Products / L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power // *J. Am. Chem. Soc.* - 2003. - №. 125. - P. 11626-11636.
219. Peng Y. Substituent effects in ditetrel alkyne analogues: multiple vs. single bonded isomers / Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power // *Chem. Sci.* - 2010. - V. 1. - №. 4. - P.461-468.

220. Sugiyama Y. Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermyne: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne / Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - №. 128. - P. 1023-1031.
221. Nieder D. Isolation and Reactivity of a Digerma Analogue of Vinylolithiums: a Lithium Digermenide / D. Nieder, L. Klemmer, Y. Kaiser, V. Huch, D. Scheschkewitz // *Organometallics.* - 2017. -V. 37, -№. 5. - P. 632-635.
222. Li J. A digermyne with a Ge-Ge single bond that activates dihydrogen in the solid state / J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133, - №. 46. - P. 18622-18625.
223. Jones C. Preparation, characterization, and theoretical analysis of group 14 element(I) dimers: a case study of magnesium(I) compounds as reducing agents in inorganic synthesis / C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch // *Inorg. Chem.* - 2011. -V.50, -№.24. - P.12315-12325.
224. Ismail M.L.B. Reactivity of a Base-Stabilized Germanium(I) Dimer toward Group 9 Metal(I) Chloride and Dimanganese Decacarbonyl / M. L. B. Ismail, F. Q. Liu, W. L. Yim, R. Ganguly, Y. Li, C. W. So // *Inorg. Chem.* - 2017. -V.56. - №.9. -P.5402-5410.
225. Woodul W.D. A neutral, monomeric germanium(I) radical / W. D. Woodul, E. Carter, R. Muller, A. F. Richards, A. Stasch, M. Kaupp, D. M. Murphy, M. Driess, C. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133, - №.26. - P.10074-10077.
226. Glendening E.D. NBO PROGRAM 6.0, Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, / E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold // - 2013. - V.34, - №.16. - P.1429-1437.
227. Harvey J.N. The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces / J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch // *Theor. Chem. Acc.* - 1998. - №. 99. - P. 95-99.
228. Álvarez-Rodríguez L. From a Diphosphanegermylene to Nickel, Palladium, and Platinum Complexes Containing Germyl PGeP Pincer Ligands / L. Álvarez-Rodríguez, J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño // *Chem. Eur. J.* - 2017. - V. 23, - №. 60. - P. 15107-15115.
229. Jana A. Syntheses of Iron Carbonyl N-Heterocyclic Stannylene Complexes / A. Jana, R. Azhakar, H.W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2011. - V. 637, - №. 12. - P. 1795-1799.
230. Deak N. Bis-Sulfonyl O,C,O-Chelated Metallylenes (Ge, Sn) as Adjustable Ligands for Iron and Tungsten Complexes / N. Deak, P. M. Petrar, S. Mallet-Ladeira, L. Silaghi-Dumitrescu, G. Nemes, D. Madec // *Chemistry.* - 2016. - V. 22, - №. 4. - P. 1349-1354.

231. Khrustalev V.N. Can $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ behave as a stannylyene? Equatorial-axial isomerism in the tin(II)-iron(0) complex $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn-Fe}(\text{CO})_4$ / V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, S. S. Bukalov, L. A. Leites // Dalton Trans. - 2007. - №. 32. - P. 3489-3492.
232. Gendy C. Nickel as a Lewis Base in a T-Shaped Nickel(0) Germylene Complex Incorporating a Flexible Bis(NHC) Ligand / C. Gendy, A. Mansikkamaki, J. Valjus, J. Heidebrecht, P. C. Hui, G. M. Bernard, H. M. Tuononen, R. E. Wasylishen, V. K. Michaelis, R. Roesler // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 2019. - V. 58, - №. 1. - P. 154-158.
233. Ullah F. Transition Metal Complexes of N-Heterocyclic Germylenes / F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. Heinicke // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - V. 2009, - №. 2. - P. 221-229.
234. Byers L.R. Structural Characterization of the (Methylcyclopentadienyl)- and Cyclopentadienylnickel Carbonyl Dimers, $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\mu\text{-CO})_2]$ (R = CH₃, H): Stereochemical Analysis of Planar and Nonplanar $\text{Ni}_2(\text{CO})_2$ Cores Containing Metal-Metal Single Bonds / L. R. Byers, L. F. Dahl // Inorg. Chem. - 1980. - V. 19, - P. 680-692.
235. Hermann W.A. Organometallic oxides: the example of trioxo-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) / W. A. Hermann, E. Herdtcheck, M. Floel, e. al. // Polyhedron. - 1987. - V. 6, - №.6. - P.1165-1182.
236. Pankratov L.V. Reactions of pentafluorophenyl germanium hydrides with nickelocene. / L. V. Pankratov, V. I. Nevodchikov, L. N. Zakharov, M. N. Bochkarev, I. V. Zdanovich, V. N. Latyaeva, Y. T. Struchkov // J. Organomet. Chem. - 1992. - V. 429, - №. 1. - P. 13-26.
237. Arsenyeva K.V. Facile synthesis of digermylene oxide and its reactivity towards vanadocene: the first example of Cp_2V -germylene coordination / K. V. Arsenyeva, M. G. Chegerev, A. V. Cherkasov, K. I. Pashanova, I. V. Ershova, O. Y. Trofimova, A. V. Piskunov // Mend. Commun.- 2021. - V. 31, - №. 3. - P. 330-333.
238. Summerscales O.T. Tethered Heavy Dicarbene Analogues: Synthesis and Structure of Ditetryldiyl Ethers $(\text{Ar}'\text{E})_2(\mu\text{-O})$ (E = Ge, Sn; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-iPr}_2)_2$) / O. T. Summerscales, M. M. Olmstead, P. P. Power // Organometallics. - 2011. - V. 30, - №. 13. - P. 3468-3471.
239. Zhang S.-H. Synthesis and Characterization of an Amidinate-Stabilized Bisgermylene Oxide and Sulfide / S.-H. Zhang, C.-W. So // Organometallics. - 2011. - V. 30, - №. 7. - P. 2059-2062.
240. Siwatch R.K. Digermylene oxide complexes: facile synthesis and reactivity / R. K. Siwatch, D. Yadav, G. Mukherjee, G. Rajaraman, S. Nagendran // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52, - №. 23. - P. 13384-13391.

241. Li J. The Facile Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with an Amido-Digermine** / J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones // *Angew. Chem.* - 2012. - V. 51, - №. 34. - P. 8611-8614.
242. Hadlington, T.J. Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Equivalents Catalyzed by Two-Coordinate Amido–Germanium(II) and –Tin(II) Hydride Complexes / T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones // *ACS Catal.* - 2017. - V. 7, - №. 3. - P. 1853-1859.
243. Pal S. Acyclic α -Phosphinoamido-Germylene: Synthesis and Characterization / S. Pal, R. Dasgupta, S. Khan // *Organometallics.* - 2016. - V. 35, - №. 20. - P. 3635-3640.
244. Nikiforov G.B. / G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, J. Magull, A. Ringe, R. B. Oswald // *Inorg. Chem.* - 2008. - №. 47. - P. 2171-2179.
245. Carroll T.G. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Analyses of Vanadocene Tetrametaphosphate and Phosphinate Derivatives / T. G. Carroll, R. Garwick, J. Telsler, G. Wu, G. Ménard // *Organometallics.* - 2018. - V. 37, - №. 6. - P. 848-854.
246. Melounkova L. Vanadocene complexes bearing N,N'-chelating ligands: Synthesis, structures and in vitro cytotoxic studies on the A549 lung adenocarcinoma cell line / L. Melounkova, A. Machalkova, R. Havelek, J. Honzicek, M. Rezacova, I. Cisarova, E. Peterova, J. Vinklerek // *J. Inorg. Biochem.* - 2019. - V. 195, - P. 182-193.
247. Stamatatos T.C. Bis(aqua)bis(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium(IV)bis(trifluoromethanesulfonate) tetrahydrofuran solvate: Synthesis and characterization / T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, N. Klouras // *Inorg. Chim. Act.* - 2013. - V. 394, - P. 747-751.
248. Pohlmann H. / H. Pohlmann, E. Weiss // *Chem. Ber.* - 1988. - №. 121. - P. 1427-1433.
249. Pankratov L.V. / L. Pankratov, I.V. Zhdanovich, M.N. Bochkarev, V.I. Nevodchikov, S.Y. Khorshev, V.N. Latyaeva, A.N. Lineva, A.S. Batsanov, Y.T. Struchkov // *Organomet. Chem. USSR* - 1991. - №. 4. - P. 348
250. Eremenko I.L. / I. L. Eremenko, Y. T. Struchkov, I. V. Zhdanovich, L. V. Pankratov, M. N. Bochkarev, V. N. Latyaeva, A. N. Lineva // *Zh. Neorg. Khim.* - 1996. - №. 41. - P. 1028.
251. Zhdanovich I.V. / I. V. Zhdanovich, A. N. Lineva, V. N. Latyaeva, V. M. Novotortsev, Y. T. Struchkov, I. L. Eremenko // *Zh. Neorg. Khim.* - 1999. - №. 44. - P. 1123
252. Titova S.N. / S. N. Titova, V. T. Bychkov, G. A. e. a. Domrachev // *J. Organomet. Chem.* - 1980. - V. 18, - №. 2. - P. 167.
253. Veith, M. / M. Veith, L. Stahl // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1993. - V. 32. - N. 1. - P. 106.
254. Arsenyeva K.V. Stable heterocyclic stannylene: The metal, ligand-centered reactivity, and effective catalytic hydroboration of aldehydes / K. V. Arsenyeva, A. V. Klimashevskaya, K. I.

Pashanova, O. Y. Trofimova, M. G. Chegerev, A. A. Starikova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, I. A. Yakushev, A. V. Piskunov // *Appl. Organomet. Chem.* - 2022. - V. 36, - №. 4. - e6593.

255. Tsys K.V. Synthesis and reactivity of monomeric stannylene supported by the new tetradentate O,N,N,N-chelating ligand / K. V. Tsys, M. G. Chegerev, K. I. Pashanova, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // *Inorg. Chim. Act.*- 2019. - V. 490, - P. 220-226.

256. Iovkova-Berends L. Extending the Family of N-Heterocyclic Heavy Carbene Analogues: Synthesis and Crystal and Molecular Structures of $\text{MeN}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})]_2\text{Sn}$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$, PhCH_2 , Me_3CCH_2) / L. Iovkova-Berends, M. Seiger, T. Westfeld, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - V. 2013, - №. 34. - P. 5836-5842.

257. Arauzo A. Reactions of Late First-Row Transition Metal (Fe-Zn) Dichlorides with a PGeP Pincer Germylene / A. Arauzo, J. A. Cabeza, I. Fernández, P. García-Álvarez, I. García-Rubio, C. J. Laglera-Gándara // *Chem. Europ. J.* - 2021. - V. 27, - №. 15. - P. 4985-4992.

258. Krebs K. M. Coordination chemistry of stannylene-based Lewis pairs – insertion into M–Cl and M–C bonds. From base stabilized stannylenes to bidentate ligands / K. M. Krebs, S. Freitag, J. J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann // *Dalton Trans.*- 2018. - V. 47, - №.1. - P. 83-95.

259. Cabeza J.A. Phosphane-functionalized heavier tetrylenes: synthesis of silylene- and germylene-decorated phosphanes and their reactions with Group 10 metal complexes / J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara, E. Pérez-Carreño // *Dalton Trans.* - 2020. - V. 49, - №. 24. - P. 8331-8339.

260. Watanabe T. A Nickel Complex Containing a Pyramidalized, Ambiphilic Pincer Germylene Ligand / T. Watanabe, Y. Kasai, H. Tobita // *Chem. Eur. J.* - 2019. - V. 25, - №. 59. - P. 13491-13495.

261. Brugos J. Synthesis and some coordination chemistry of the PSnP pincer-type stannylene $\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, attempts to prepare the PSiP analogue, and the effect of the E atom on the molecular structures of $\text{E}(\text{NCH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, - №. 13. - P. 4534-4544.

262. Zabula A.V. Mono- and Bidentate Benzannulated N-Heterocyclic Germylenes, Stannylenes and Plumbylenes / A. V. Zabula, F. E. Hahn // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2008. - V. 2008, - №. 33. - P. 5165-5179.

263. Fedushkin I.L. Digallane with redox-active diimine ligand: dualism of electron-transfer reactions / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, V. A. Chudakova, N. L. Bazyakina, A. V. Piskunov, S. V. Demeshko, G. K. Fukin // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53, - №. 10. - P. 5159-5170.

264. Shekar S. Mixed amidophenolate-catecholates of molybdenum(VI) / S. Shekar, S. N. Brown // *Dalton Trans.* - 2014. - V. 43, - №. 9. - P. 3601-3611.

265. Szigethy G. Aluminum complexes of the redox-active [ONO] pincer ligand / G. Szigethy, A. F. Heyduk // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41, - №. 26. - P. 8144-8152.

266. Konarev D.V. {CpFe(II)(CO)₂Sn(II)(Macrocycle^{•3-})} Radicals with Intrinsic Charge Transfer from CpFe(CO)₂ to Macrocycles (Cp: Cp or Cp*); Effective Magnetic Coupling between Radical Trianionic Macrocycles^{•3-} / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. S. Batov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya // *ASC Omega*. - 2018. - V. 3, - №. 11. - P. 14875-14888.
267. Konarev D.V. Coordination Complexes of Transition Metals (M = Mo, Fe, Rh, and Ru) with Tin(II) Phthalocyanine in Neutral, Monoanionic, and Dianionic States / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, -№. 4. - P. 1390-1402.
268. Fergusson S.B. / S. B. Fergusson, L. J. Sanderson, T. A. Shackleton, M. C. Baird // *Inorg. Chim. Act.* - 1984. -№. 83. - P. 45.
269. Kotani H. Redox-Noninnocent Behavior of Tris(2-pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C-H Deprotonation / H. Kotani, T. Sugiyama, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015. - V. 137, - №. 35. - P. 11222-11225.
270. Harinath A. Facile reduction of carboxylic acids to primary alcohols under catalyst-free and solvent-free conditions / A. Harinath, J. Bhattacharjee, T. K. Panda // *Chem Commun (Camb)*. - 2019. - V. 55, - №. 10. - P. 1386-1389.
271. Stachowiak H. Catalyst-free and solvent-free hydroboration of aldehydes / H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho // *Green Chemistry* - 2018. - V. 20, - №. 8. - P. 1738-1742.
272. Wang W. Catalyst-free and solvent-free hydroboration of ketones / W. Wang, M. Luo, W. Yao, M. Ma, S. A. Pullarkat, L. Xu, P.-H. Leung // *New J. Chem.* - 2019. - V. 43, - №. 27. - P. 10744-10749.
273. Kuciński K. Lithium triethylborohydride as catalyst for solvent-free hydroboration of aldehydes and ketones / K. Kuciński, G. Hreczycho // *Green Chem.* - 2019. - V. 21, - №. 8. - P. 1912-1915.
274. Nowicki M. Catalytic and non-catalytic hydroboration of carbonyls: quantum-chemical studies / M. Nowicki, K. Kucinski, G. Hreczycho, M. Hoffmann // *Org. Biomol. Chem.* - 2021. - V. 19, - №. 13. - P. 3004-3015.
275. Xu D. Bond dissociation energy controlled σ -bond metathesis in alkaline-earth-metal hydride catalyzed dehydrocoupling of amines and boranes: a theoretical study / D. Xu, C. Shan, Y. Li, X. Qi, X. Luo, R. Bai, Y. Lan // *Inorg. Chem. Front.* - 2017. - V. 4, -№. 11. - P. 1813-1820.
276. Docherty J. H. Activation and discovery of earth-abundant metal catalysts using sodium tert-butoxide / J. H. Docherty, J. Peng, A. P. Dominey, S. P. Thomas // *Nat. Chem.* - 2017. - V. 9, - №. 6. - P. 595-600.

277. Zhang G. Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex / G. Zhang, H. Zeng, J. Wu, Z. Yin, S. Zheng, J. C. Fettinger // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2016. - V. 55, - №. 46. - P. 14369-14372.
278. Eedugurala N. Mesoporous Silica-Supported Amidozirconium-Catalyzed Carbonyl Hydroboration / N. Eedugurala, Z. Wang, U. Chaudhary, N. Nelson, K. Kandel, T. Kobayashi, I. I. Slowing, M. Pruski, A. D. Sadow // *ACS Catal.* - 2015. - V. 5, - №. 12. - P. 7399-7414.
279. Garhwal S. Manganese-Catalyzed Hydroboration of Terminal Olefins and Metal-Dependent Selectivity in Internal Olefin Isomerization-Hydroboration / S. Garhwal, A. A. Kroeger, R. Thenarukandiyil, N. Fridman, A. Karton, G. de Ruyter // *Inorg. Chem.* - 2021. - V. 60, - №. 1. - P. 494-504.
280. Nesterov V. N-Heterocyclic Carbene-Stabilized Germanium and Tin Analogues of Heavier Nitriles: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Application / V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue // *J. Am. Chem. Soc.* - 2019. - V. 141, - №. 37. - P. 14576-14580.
281. Sharma M. K. Catalytic Cyanosilylation Using Germylene Stabilized Platinum(II) Dicyanide / Sharma M. K. , Singh D. , Mahawar P. , Yadav R. , N. S. // *Dalton Trans.* - 2018. - №. 47. - P. 5943-5947.
282. Bisai M.K. Easily accessible lithium compound catalyzed mild and facile hydroboration and cyanosilylation of aldehydes and ketones / M. K. Bisai, T. Das, K. Vanka, S. S. Sen // *Chem Commun (Camb).* - 2018. - V. 54, - №.50. - P. 6843-6846.
283. Гордон А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир - 1976.
284. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. / К. Райхардт // М.: Мир - 1991.
285. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр // М.: Мир - 1986. - V. 6, - P. 1870-2222.
286. Ryan S.J. Acyl azolium fluorides for room temperature nucleophilic aromatic fluorination of chloro- and nitroarenes / S. J. Ryan, S. D. Schimler, D. C. Bland, M. S. Sanford // *Org. Lett.* - 2015. - V. 17, - №. 8. - P. 1866-1869.
287. Fukin G.K. Geometrical and energetical aspects of structure of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinones / G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, M. P. Shurygina, N. O. Druzhkov, V. A. Kuropatov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Struct. Chem.* - 2010. - V. 21, - №.3. - P. 607-611.
288. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* - 2006. - V. 178, - №. 1. - P. 42-55.
289. G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Gaussian 09, Revision E.01; Wallingford CT, 2013

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение, хочу выразить безмерную благодарность моему научному руководителю **Пискунову Александру Владимировичу!**

Так же выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента:

РСА

Фукин Г.К. (ИМХ РАН)

Черкасов А.В. (ИМХ РАН)

Баранов Е.В. (ИМХ РАН)

Румянцев Р.В. (ИМХ РАН)

Якушев И.А. (ИОНХ РАН)

ИК-спектроскопия

Кузнецова О.В. (ИМХ РАН)

Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)

Элементный анализ

Новикова О.В. (ИМХ РАН)

Квантово-химические расчеты

Старикова А.А. (ЮНЦ РАН)

Чегерев М.Г. (ЮНЦ РАН)

Электрохимические эксперименты

Сыроешкин М.А. (ИОХ РАН)

Благодарю за помощь и неоценимую моральную поддержку сотрудников лаборатории МРАЛ и ФППМ!