

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

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

На правах рукописи

КАЗАКОВ ГЕННАДИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14-15 ГРУПП И МЕТАЛЛОВ 3d РЯДА НА
ОСНОВЕ ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ**

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

Нижегород, 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Фенантредиимины [1]	8
1.2. Свойства N,N'-дизамещенных 9,10-фенантредииминов.....	13
1.3. Комплексы металлов триады железа на основе α -дииминов..	20
1.4. N-гетероциклические соединения элементов 14 группы	25
1.5. N-гетероциклические соединения элементов 15 группы	29
1.6. Комплексные соединения с фосфоленовыми лигандами	34
1.7. Заключение	39
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	41
2.1. Синтез N,N'-дизамещенных 9,10-фенантредииминов и их производных	41
2.2. Синтез металиленов на основе фенантредииминов [143]...	42
2.3. Химические свойства металиленов.....	47
2.4. Соединения элементов 15 группы [175].....	57
2.5. Синтез фосфоленовых комплексов карбониллов триады железа [180]	67
2.6. Синтез фенантредииминовых комплексов переходных металлов [186]	77
Глава 3. Экспериментальная часть.....	84
3.1. Оборудование и реактивы.....	84
3.2. Методики проведения экспериментов.....	85
ВЫВОДЫ.....	99
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	101
Приложение А (обязательное) Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия в координационной химии уделяется большое внимание лигандам переменной валентности, т.н. редокс-активным лигандам - *o*-хинонам, *o*-иминохинонам и α -дииминам. Такие лиганды, находясь в координационной сфере металла, способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной и дианионной формы, соответственно. На основе близкого аналога фенантредииминов - 1,2-бис(имино)аценафтена (**BIAN**) удалось получить комплексы с переходными металлами, которые зарекомендовали себя эффективными катализаторами циклоизомеризации, полимеризации алкенов, сополимеризации CO и стирола, CO₂ и метиленициклопропена, гидрирования алкинов. На примере бис(имино)аценафтенного дигаллана было показано обратимое присоединение алкинов, активация малых молекул и присоединения гетерокумуленов. Это демонстрирует способность комплексов непереходных металлов вступать в реакции за счет редокс-активного лиганда.

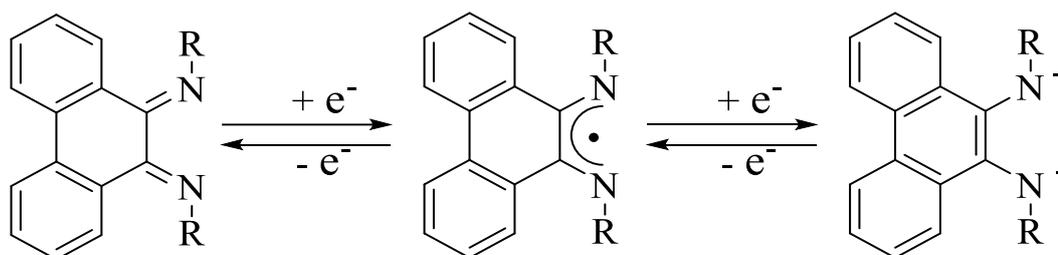


Схема 1

N,N' -дизамещенные 9,10-фенантредиимины (Схема 1) являются малоизученными лигандами в координационной химии из-за относительно недавнего открытия рациональных методов синтеза. Особенность этих лигандов - сочетание конденсированной ароматической системы фенантрена и возможности регулирования стерических и электронных эффектов путем изменения заместителей при атомах азота или введения дополнительных

групп в периферические части молекулы. Эти свойства позволяют использовать фенантредиимины в различных редокс-формах для получения широкого спектра соединений с различными элементами.

Степень разработанности темы. На данный момент в литературе имеется несколько сообщений о комплексах переходных металлов (Zn, Co, Cu и Ni), где фенантредиимины выступают в качестве нейтральных лигандов. Соединения, содержащие анион-радикальную или дианионную форму фенантредииминов, сегодня практически не изучены. Фенантредииминовые лиганды продемонстрировали свою способность экранировать координационный узел в соединениях двухвалентного углерода и германия, что выражается в препятствовании димеризации, свойственной карбенам.

В связи с этим **цель диссертационной работы** заключалась в установлении возможности получения и изучении химических свойств низковалентных производных элементов 14 и 15 группы, а также металлов 3d-ряда в комплексах с N,N'-дизамещенными 9,10-фенантредиимидами.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

- Синтез низковалентных соединений элементов 14 группы на основе диарил-, алкил-арил- и диалкил- замещенных фенантредииминов.
- Разработка методов синтеза галоген-диазафосфолов, диазидифосфолов на основе фенантредииминов и получение фосфоловых комплексов металлов триады железа.
- Поиск и оптимизация путей синтеза комплексов переходных металлов на основе фенантредииминов.

- Установление состава, структуры и свойств полученных соединений с использованием современных физико-химических методов исследования – спектральных, кристаллографических и квантово-химических.

Объекты и методы исследования. Соединения германия(II), олова(II) и фосфора(II, III) на основе N,N'-дизамещенных фенантредииминов; фосфоленовые и фенантредииминовые комплексы металлов триады железа.

Для идентификации соединений и исследования их строения использованы методы ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Изучение фосфоленовых комплексов Fe, Co и Ni выполнено с привлечением квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности.

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

- Синтезированы низковалентные соединения элементов 14 группы (гермилены, станнилены) и продемонстрирована их способность вступать в реакции окислительного присоединения за счет изменения степени окисления лиганда или элемента.

- Получены лабильные дифосфолены, диссоциирующие на свободные радикалы уже при комнатной температуре. Показано, что при взаимодействии указанных дифосфоленов с карбонилами никеля, кобальта и железа образуются фосфениевые комплексы Co(I) и Fe(I), и мостиковый фосфидный комплекс Ni(I). Образование подобных комплексов в мягких условиях зафиксировано впервые. Природа полученных комплексов была подтверждена с помощью квантово-химических расчетов.

- Изучена возможность получения комплексов переходных металлов с анион-радикальной формой фенантредииминовых лигандов путем окислительного присоединения к карбонилам никеля и железа.

На защиту выносятся следующие положения:

- получение металиленов на основе N,N'-дизамещенных фенантрендииминов и реакции окислительного присоединения к ним за счет изменения степени окисления лиганда или элемента.
- синтез 1,3,2-диаза-2-бромфосфолонов на основе N,N'-диарилзамещенных фенантрендииминов, восстановление которых приводит к димерным диазафосфоленам, способным диссоциировать на свободные радикалы при комнатной температуре.
- получение фосфолоновых и фенантрендииминовых комплексов металлов триады железа.
- результаты исследования химических свойств, молекулярного и электронного строения полученных соединений

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, планирование и осуществление экспериментальной части работы, выделение и идентификация новых соединений, интерпретация результатов спектральных исследований выполнены лично автором. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем. Регистрация спектров ЯМР выполнена к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), регистрация спектров ЭПР выполнена к.х.н. Кожановым К.А. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны 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), электрохимические эксперименты выполнены к.х.н. Арсеньевым М.А. (ИМХ РАН), квантово-химические расчеты выполнены в сотрудничестве с д.х.н. Стариковым А.Г. (ЮНЦ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на Нижегородских сессиях

молодых ученых (2020 и 2021 г.), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017 г.), открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2018 г.), на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2021 г.), XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Москва, 2021 г.), International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (Нижний Новгород, 2019 г.), XXV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2022 г.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (193 ссылок) и приложения. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста и включает 5 таблиц и 25 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» и п.6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 17-13-01428-П) и РФФИ (грант № 20-33-90063).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Фенантрендиимины [1]

Впервые незамещенный 9,10-фенантрендиимин был получен Тухтенхагеном (G. Tuchtenhagen) в 1968 г. по реакции бис(триметилсилил)амида натрия с 9,10-фенантренхиноном [2]. У этой методики есть существенный недостаток - введение заместителей у атомов азота по ней невозможно, что ограничивает применение этих дииминов в координационной химии (Схема 1.1).

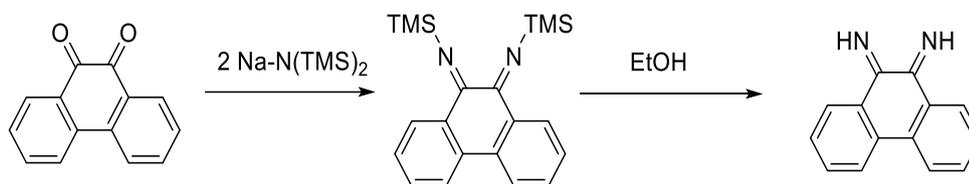


Схема 1.1

Замещенный фенантрендиимин удалось получить в 1971 г. путем восстановительного циклодегидрирования N,N' -(1,2-дифенилэтан-1,2-диилден)дианилина (Схема 1.2) [3].

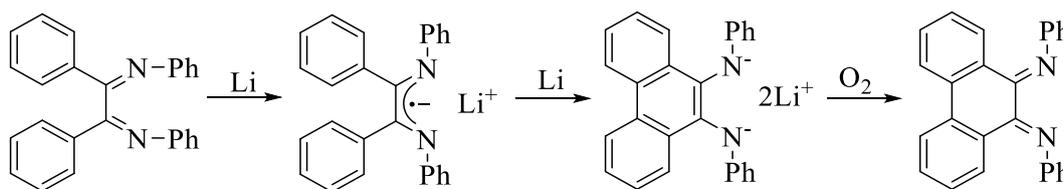


Схема 1.2

Позднее было предложено несколько новых путей получения α -дииминовых производных фенантренхинона: из 2-гидрокси-1,2-дифенилэтанона и из дибензоила (Схема 1.3) [4].

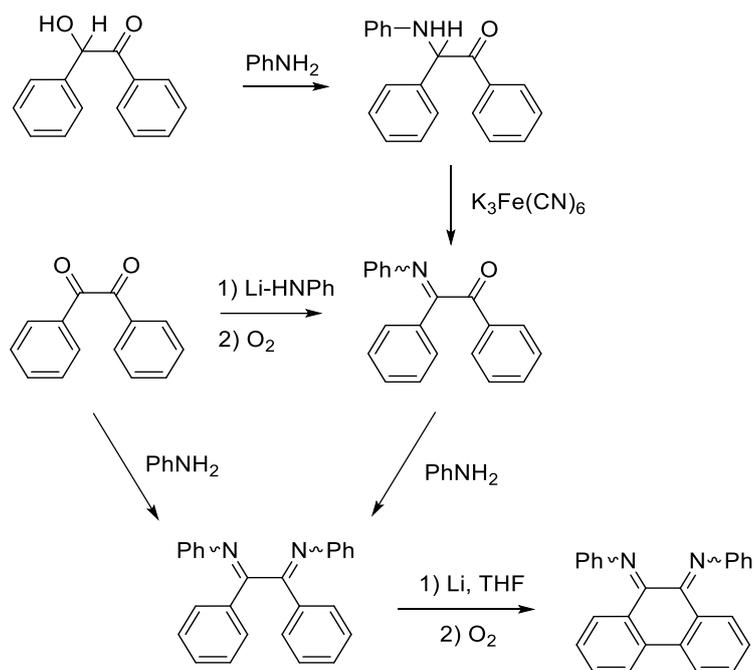
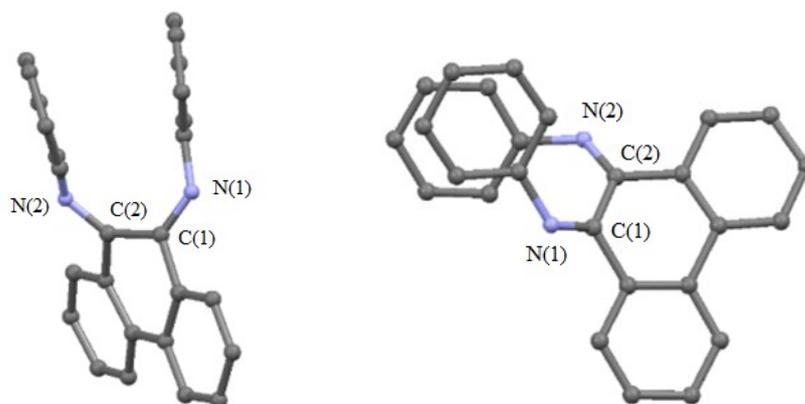


Схема 1.3

Взаимодействие иминокетона с другим анилином дает возможность получить 9,10-фенантредиимины с различными заместителями при атомах азота (Схема 1.3, А). Реакция дибензоила с избытком анилина приводит к диимину только в случае анилинов с небольшими заместителями в ароматическом кольце: толил-, метоксифенил- или 2-изопропиланилин (Схема 1.3, В). Получение фенантредииминов с алкильными заместителями по данной методике вообще невозможно.

В работе [4] была обнаружена необычность строения N,N' -дифенил-9,10-фенантредиимина, имеющего Z,Z -конфигурацию в твердом состоянии и в растворе, что несвойственно дииминам с жесткой структурой (Рис. 1.1).

Рис. 1.1. Молекулярное строение N,N' -дифенил-9,10-фенантредиимина.

В случае более стерически затрудненного заместителя – *o*-изопропилфенила – конфигурация меняется на *Z,E*, что обнаружено авторами по наличию сигналов от неэквивалентных протонов *изо*-пропильных групп в спектре ЯМР.

Синтез нового *N,N'*-дизамещенного 9,10-фенантрендиимина был описан в [5] по реакции 9,10-фенантренхинона с 2,6-диметиланилином в присутствии системы TiCl_4 /1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (**DABCO**) при 140°C с выходом продукта 50% (Схема 1.4).

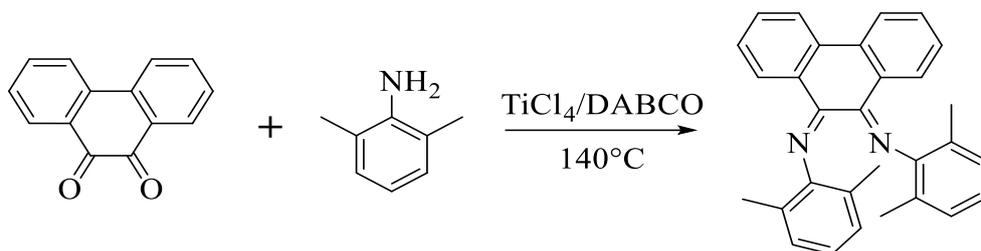


Схема 1.4

Эта реакция чувствительна к температуре и при проведении ее с повышением температуры до 160°C образуется продукт взаимодействия метильной группы заместителя при атоме азота в *E*-конфигурации и фенантреновой части с выходом до 35% (Схема 1.5).

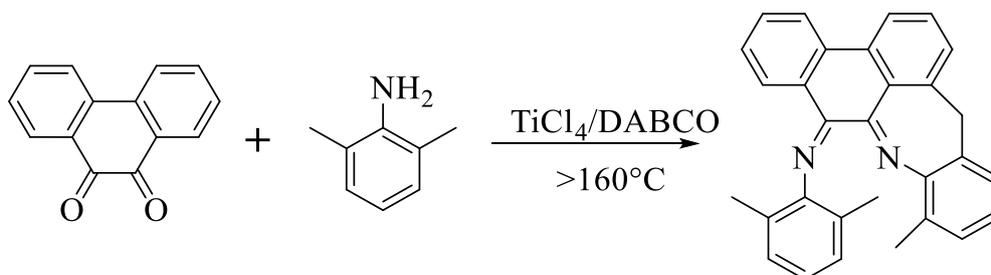


Схема 1.5

Позднее в ИМХ РАН была модифицирована методика получения дииминов в присутствии тетраоксида титана. Так, применяя шестикратный избыток первичных аминов в присутствии 2 экв. TiCl_4 в толуоле в более мягких условиях (при температуре от комнатной до 70°C) получили фенантрендиимины с заместителями при атомах азота различными по природе и электронным свойствам (Схема 1.6) [6].

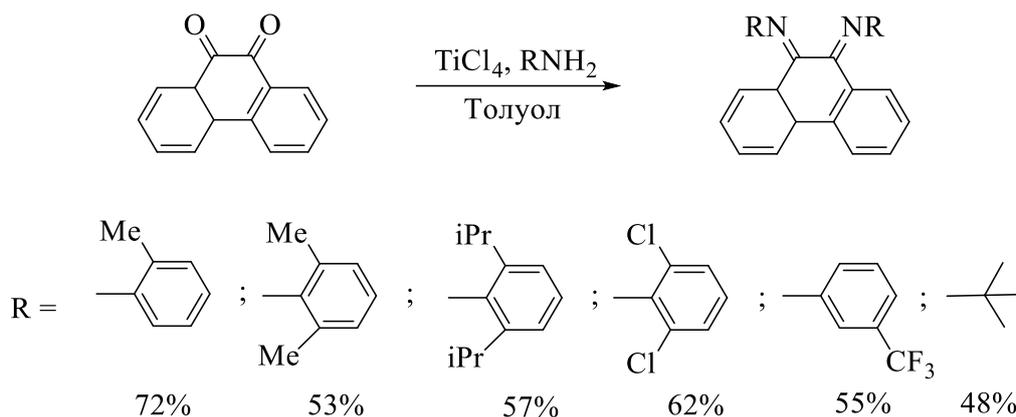


Схема 1.6

На основании того, что взаимодействие 9,10-фенантренхинона с первичными аминами в кипящем метаноле в присутствии муравьиной кислоты останавливается на образовании фенантренхинонимина, авторы предложили методику получения N,N' -дизамещенных 9,10-фенантредииминов с различными заместителями при атомах азота в две стадии (Схема 1.7): 1) взаимодействие 9,10-фенантренхинона с избытком 2,6-ди-*изо*-пропиланилина в метаноле в присутствии муравьиной кислоты с образованием хинонимина, с выходом 85%; 2) реакция 10-((2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино)фенантрен-9(10H)-она в толуоле с ароматическим или алифатическим амином (например, с *трет*-бутиламином) и TiCl_4 при комнатной температуре с образованием диимина. Выходы 75% (для *t*-BuNH₂) и 70% (для 2,6-диметиланилина).

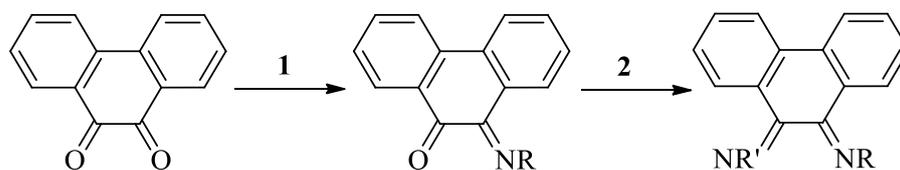


Схема 1.7

С помощью РСА авторы [6] обнаружили, что в кристаллическом состоянии диимины с *dmp*, *dipr* и *t*-Bu заместителями, а также диимин с алкильным и арильным заместителем, находятся в Z,E -форме, причем иминная группа с арильным заместителем находится в E -форме, а с алкильной – в Z -форме (Рис. 1.2).

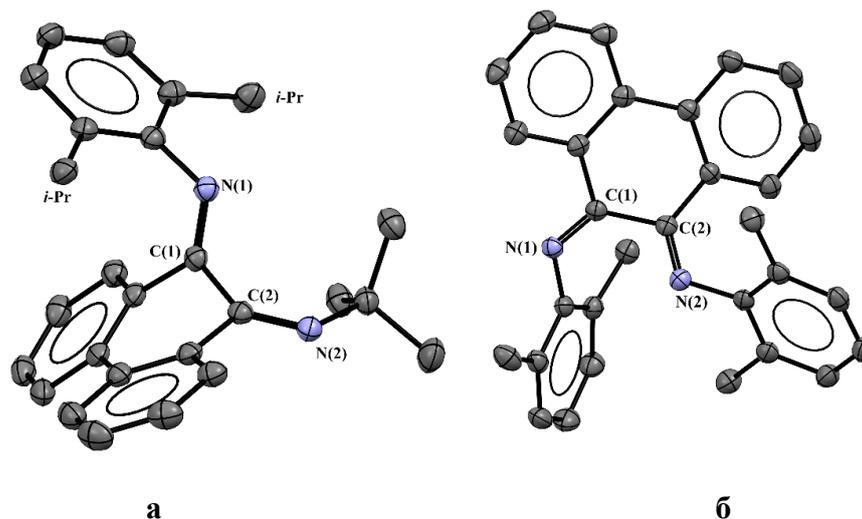


Рис. 1.2. Молекулярное строение фенантрендииминов со стерически затрудненными заместителями. а – N-трет-бутил-N'-(2,6-ди-изо-припилфенил) и б - N,N'- бис(2,6-диметилфенил) – замещенные диимины.

Также было обнаружено, что N,N'-ди-трет-бутил-9,10-фенантрендиимин сохраняет *Z,E*-конфигурацию в растворе, о чем свидетельствуют сигналы от неэквивалентных трет-бутильных групп в спектре ЯМР. Аналогично ведут себя фенантрендиимины со стерически затрудненными арильными заместителями.

В литературе имеется один пример [7] получения фенантрендиимина без использования тетрахлорида титана. Применяемый метод заключается в кипячении этанольных растворов *n*-нитроанилина и фенантренхинона в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты. Одновременно с исследованиями, проводимыми в ИМХ РАН [6], в том же 2012 г. появилось сообщение группы китайских ученых [8], посвященное синтезу N-гетероаналогов 9,10-фенантренхинона, также основанного на получении фенантрендииминов как из фенантренхинона, так и из фенантренхинониминов с применением тетрахлорида титана. Основное отличие этой методики заключается в использовании DABCO и более высокой температуры (140°C).

1.2. Свойства N,N'-дизамещенных 9,10-фенантредииминов

В применении фенантредииминов как нейтральных лигандов для получения координационных соединений можно выделить два периода: работы с фенантредиимином без заместителей при атомах азота и работы после разработки методов получения N,N'-замещенных дииминов. На базе простого фенантредиимиона получены комплексы с переходными [9] и благородными металлами [10-14]. Их синтез осуществлялся из диаминофенантрена или бис(триметилсилил)фенантредиимиона (Схема 1.8).

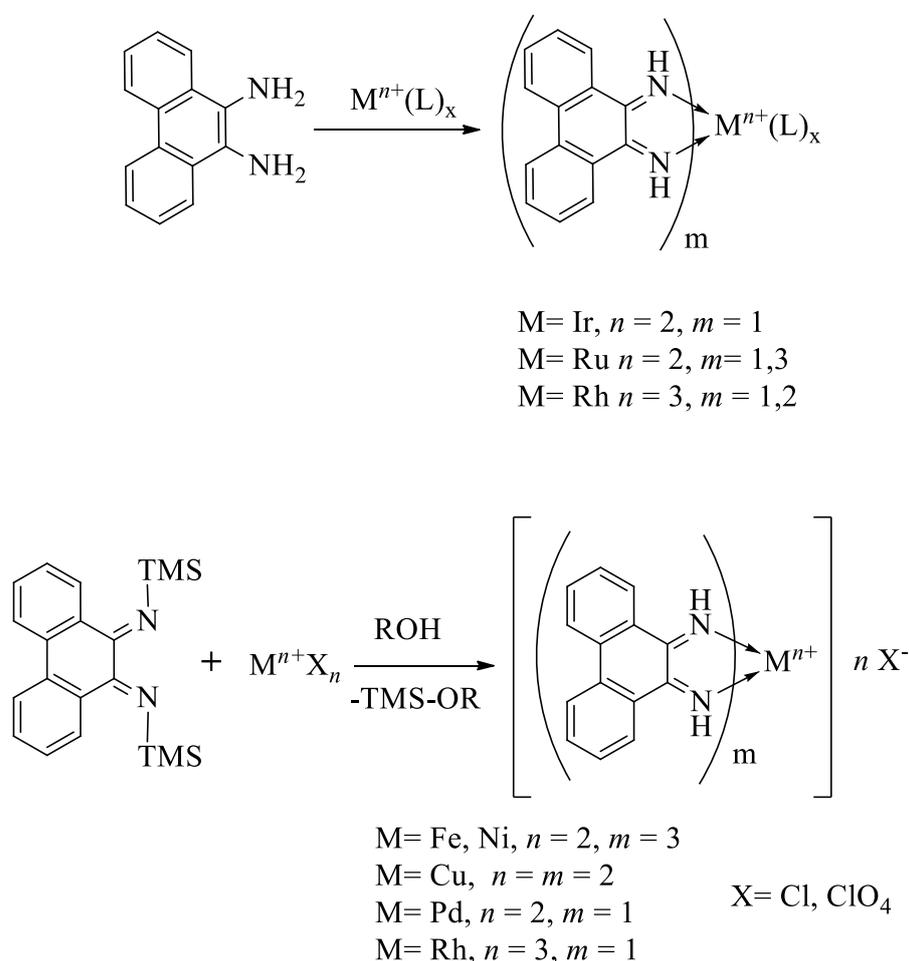


Схема 1.8

В случае кобальта происходит образование необычного комплекса, где один лиганд образует амидную связь с металлом, меняющим свою степень окисления (Схема 1.9).

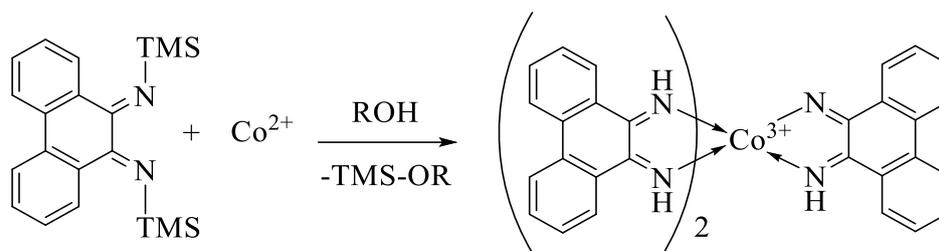


Схема 1.9

При построении металлокомплексов на базе замещенных фенантрендииминов применяется простое взаимодействие соли металла с исходным диимином (Схема 1.10). В литературе имеется несколько сообщений о производных переходных металлов (Zn [15, 16], Co [15], Cu [15], Ni [5, 15, 17]).

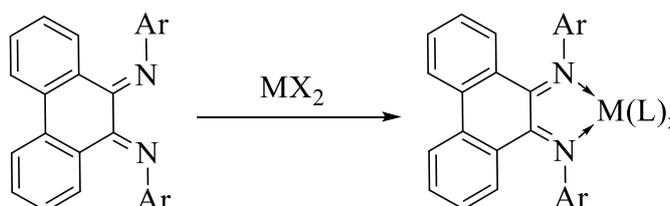


Схема 1.10

Комплексы NiBr_2 с фенантрендииминами в нейтральной форме показали себя хорошими катализаторами полимеризации алкенов [5, 18-20].

Комплексы с благородными металлами освещены намного меньше – имеется лишь несколько сообщений одной группы исследователей [21, 22]. Обнаружено, что палладациклопентадиеновые комплексы, содержащие нейтральный фенантрендииминовый лиганд способны выступать в качестве катализаторов синтеза сопряженных диенов из алкинов.

Структурные аналоги 9,10-фенантрендииминов, такие как *o*-хиноны, иминохиноны, DAD и BIAN, образуют стабильные анион-радикальные комплексы при взаимодействии с металлическим калием, которые легко удается зафиксировать с помощью метода ЭПР-спектроскопии [23-25]. Однако, несмотря на родственность фенантрендииминов этим соединениям, обнаружить их анион-радикальную форму при восстановлении калием

методом ЭПР не удалось [16]. Для оценки возможности фенантрендииминовых лигандов участвовать в редокс-превращениях методом ЦВА авторами [16] были изучены их электрохимические свойства. Было обнаружено, что восстановление фенантрендииминов протекает в одну необратимую двухэлектронную стадию с образованием дианионной формы. Волны, соответствующей одноэлектронному восстановлению нейтральных дииминов до их анион-радикальной формы, на кривой ЦВА не наблюдалось, что говорит о малой устойчивости свободной анион-радикальной формы в растворе. Авторы связывают это с быстрым диспропорционированием анион-радикальной формы на дианионную и исходный диимин (Схема 1.11).

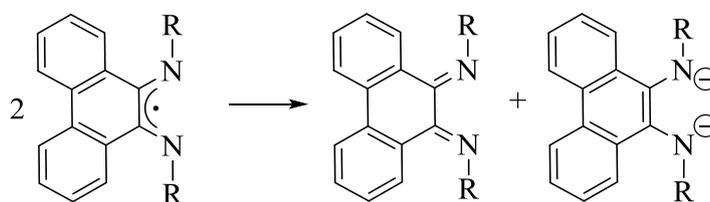


Схема 1.11

Несмотря на нестабильность анион-радикальной формы большинства фенантрендииминов, при восстановлении литием удалось получить их одноэлектронно-восстановленную форму. В спектрах ЭПР в этом случае наблюдается накопление сигнала анион-радикального производного фенантрендиимина, интенсивность которого в дальнейшем уменьшается вплоть до исчезновения (Рис. 1.3).

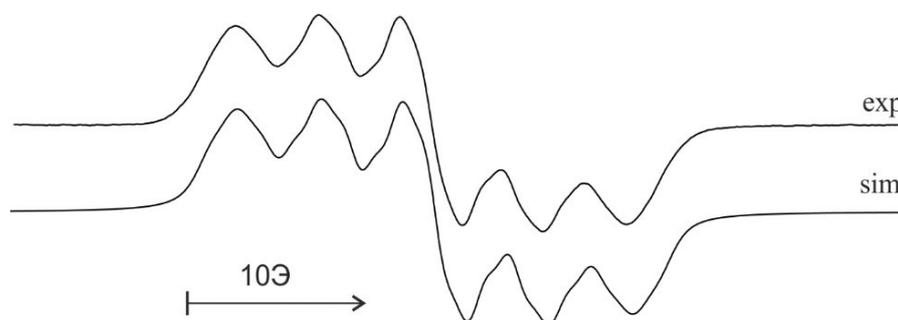


Рис. 1.3. Спектр ЭПР литиевого комплекса с N,N-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)фенантрен-9,10-диимином, $a_{N1}=a_{N2}=4.5$ Э, $a_{H1}=a_{H2}=1.45$ Э, $a_{H3}=a_{H4}=0.85$ Э, $a_{Li}=1.05$ Э.

В случае диалкил- и алкил-арил- замещенных фенантрениминов, даже в случае восстановления литием, зафиксировать одноэлектронно-восстановленную форму методом ЭПР не удастся.

Такое поведение фенантрениминов можно объяснить тем, что при восстановлении их калием образуется сольватно-разделенная ионная пара и получающийся анион-радикал диспропорционирует. В реакции с литием получается контактная ионная пара, что стабилизирует образующийся анион-радикал.

При переходе от ионно-построенной частицы к комплексу, где металл образует с анион-радикалом хелатный цикл стабилизация анион-радикала возрастает, что было продемонстрировано в реакции с карбонилем родия (Схема 1.12) [16].

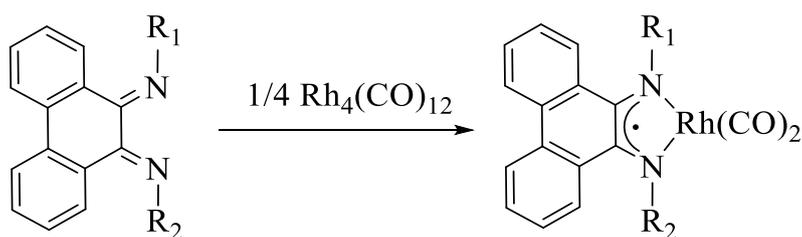


Схема 1.12

И дихлоридом хрома (Схема 1.13) [8]:

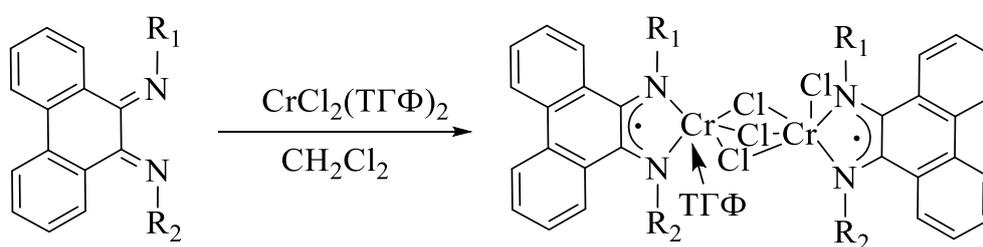


Схема 1.13

Интересны примеры анион-радикальных комплексов с незамещенным фенантренимином, где в качестве исходного соединения применяется фенантрениамин. В литературе известны примеры получения двухпалубных

комплексов кобальта [26] и многопалубных комплексов родия (Схема 1.14) [27].

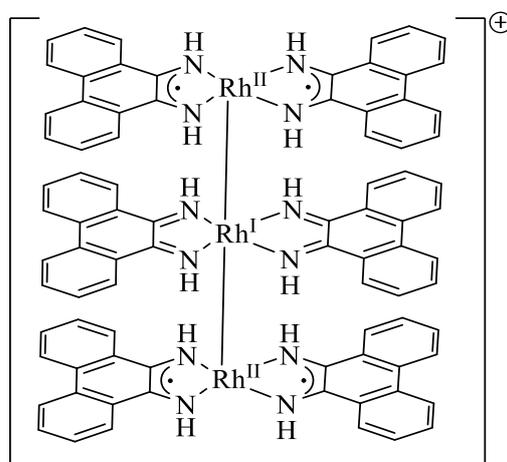


Схема 1.14

Комплексы кобальта, содержащие дианионный фенантрендииминный лиганд способны присоединять белый фосфор с переходом лиганда в анион-радикальное состояние и образованием стабильного цикло- P_4 комплекса. Этот комплекс способен присоединять различные хлорофосфины с образованием пентафосфорного комплекса, который можно разрушить цианид-анионом с образованием цианидофосфан-1-ид аниона $[R_2PPCN]^-$ (Схема 1.15) [28].

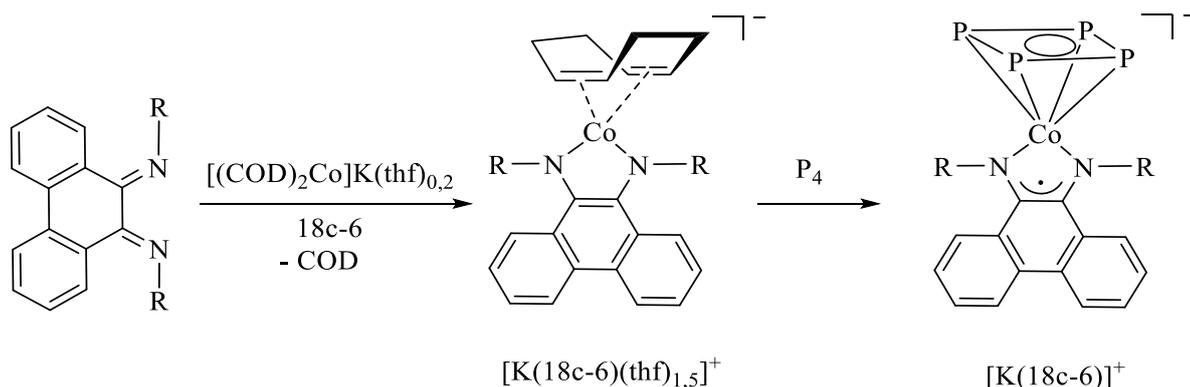


Схема 1.15

Так, несмотря на нестабильность анион-радикальной формы фенантрендииминов, координация на металл некоторых случаях позволяет стабилизировать эту форму лиганда. На данный момент в литературе известны лишь приведенные выше соединения.

Для исследования способности образовывать стабильные дианионные комплексы для ряда фенантренидииминов авторами [16] была проведена реакция окислительного присоединения лиганда к диоксанату дихлорида германия (Схема 1.16). В мягких условиях лиганд восстанавливался до дианиона, а германий (II) окислялся до Ge (IV).

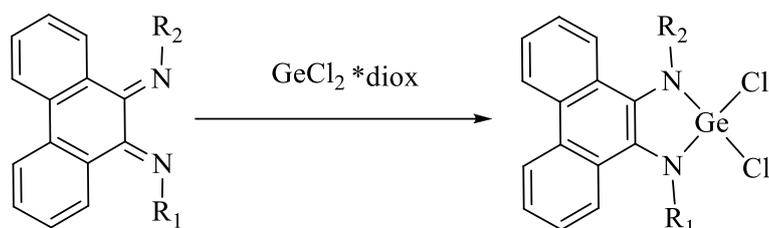


Схема 1.16

Комплекс N,N'-(2,6-диметилфенил)-9,10-фенантренидиимина с GeCl_2 был выделен в кристаллическом состоянии и охарактеризован методом РСА (Рис. 1.4).

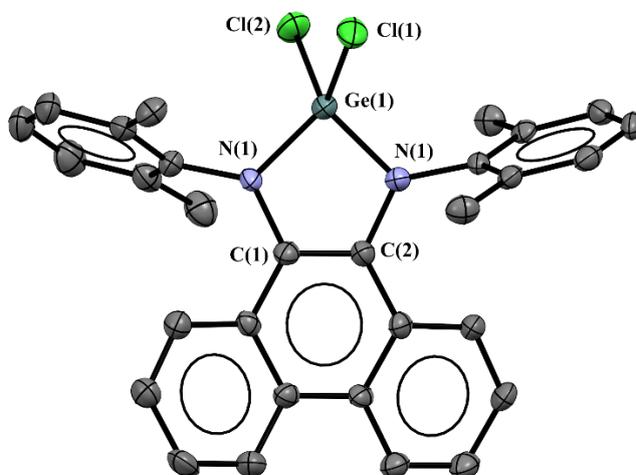


Рис. 1.4. Молекулярное строение комплекса дианионной формы N,N'-бис-(2,6-диметилфенил)-9,10-фенантренидиимина с GeCl_2 .

Известно, что структурный аналог 9,10-фенантренидииминов BIAN ведет себя в аналогичных условиях по-другому, образуя анион-радикальное производное (Схема 1.17) [29].

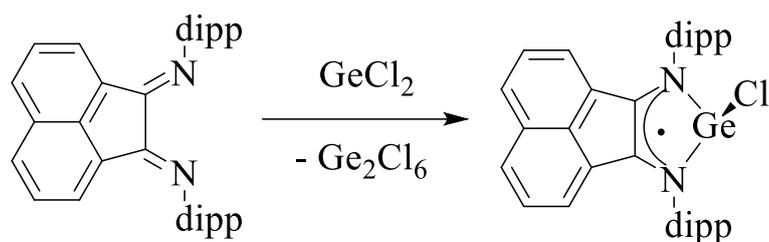


Схема 1.17

Другим примером соединения с дианионной формой фенантрендииминового лиганда является комплекс с титаном(IV). Его особенностью является искажение координационного узла, что авторы объясняют перекрыванием неподеленных электронных пар азотов со свободной d_{xy} -орбиталью титана (Схема 1.18) [30].

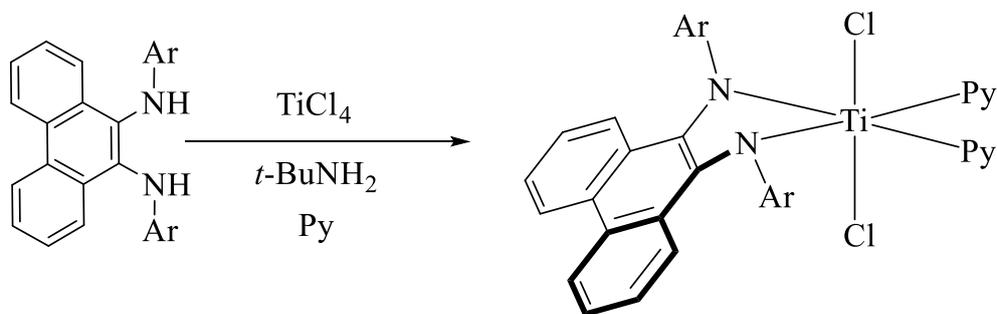


Схема 1.18

Таким образом, можно сказать, что в литературе наиболее широко представлены комплексы фенантрендииминов в нейтральном состоянии и немного примеров комплексов, где они находятся в дианионной форме. Примечательно, что, несмотря на структурную близость фенантрендииминов и BIAN, их свойства и поведение при комплексообразовании сильно различается. Это можно связать с большей делокализацией π -электронов, возникающей при переходе фенантрендиимины в восстановленное состояние, в то время как пятичленный гетероцикл BIAN с нафталиновой частью сопрягается в меньшей степени [31].

1.3. Комплексы металлов триады железа на основе α -дииминов

Как было показано ранее, α -дииминовые лиганды в металлокомплексах способны находиться в трех различных степенях окисления, что позволяет им работать в качестве электронного резервуара. В координационной химии наиболее изучены комплексы с 1,4-диазабутадиеновыми лигандами [32, 33], однако в последнее время интерес уделяется их аннелированным аналогам. Объединение С-С связи диазадиена с циклом приводит к повышению жесткости органического каркаса и позволяет получать комплексы, где оба атома азота связываются с одним металлом.

Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами способны выступать в качестве катализаторов широкого ряда органических превращений [34-42]. Производные наиболее распространенных переходных металлов (Fe, Co, Ni и т.д.) представляют интерес в качестве замены катализаторов на основе благородных металлов. Важной вехой в развитии дииминовых комплексов переходных металлов являются работы Брукхарта [43, 44], в которых показана способность комплексов железа, кобальта и никеля катализировать полимеризацию этилена и α -олефинов.

Первые сообщения о комплексах железа датируются 1953 годом, где автор [45] сообщает о темплатном синтезе $[\text{Fe}(\text{Me-DAD})_3]\text{I}_2$ из глиоксаля и метиламина. Позднее была получена серия карбонильных комплексов железа, в которых диазабутадиены, по мнению авторов, находятся в нейтральной форме (Схема 1.19) [46-50].

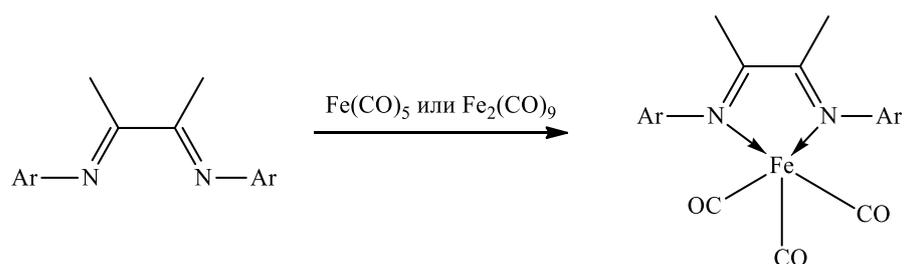


Схема 1.19

Другим путем построения комплексов с нейтральной формой лиганда является взаимодействие DAD и BIAN с галогенидами металлов (Схема 1.20) [40, 51-61].

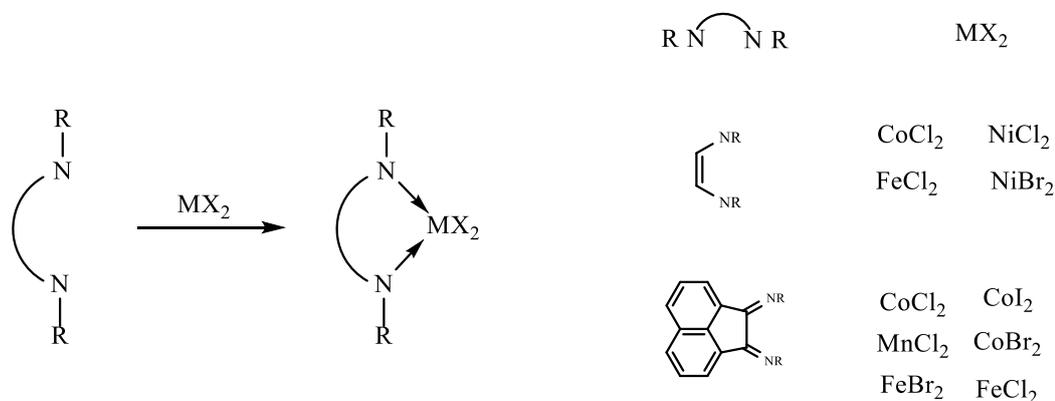


Схема 1.20

Наиболее широко изученная для соединений железа обработка подобных комплексов восстановителями в присутствии дииминов или других лигандов позволяет получать бислигандные комплексы (Схема 1.21) [35, 40, 62-66].

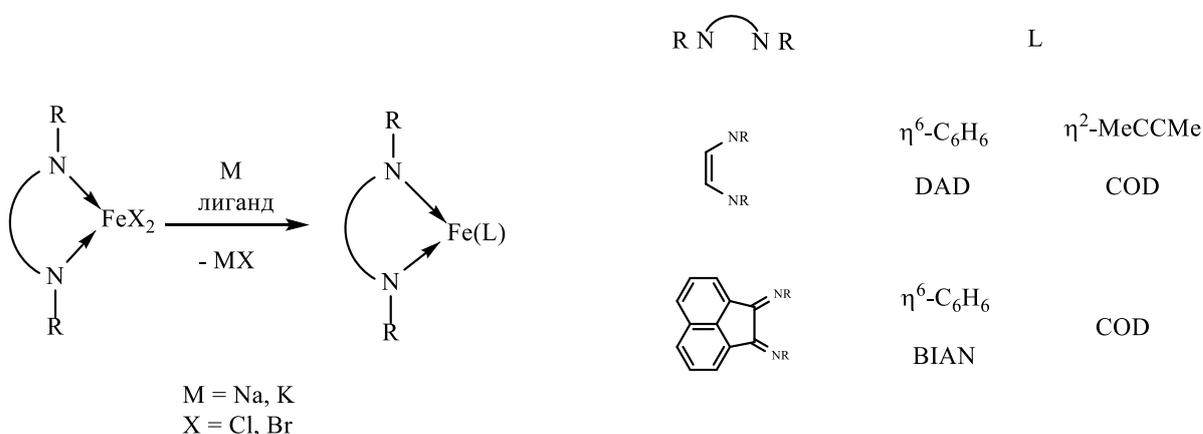


Схема 1.21

В случае диазобутадиенового комплекса дихлорида кобальта обработка натрием позволяет получить димерный комплекс Co(I). В нем каждый атом кобальта связан с двумя азотами дииминового лиганда и с η^6 -ареновым кольцом заместителя у атома азота другого диимина [67]. Однако такая

координация довольно слаба и полиарены (за исключением антрацена) встраиваются в комплекс, образуя $\mu\text{-}\eta^4\eta^4$ мостики (Схема 1.22) [68].

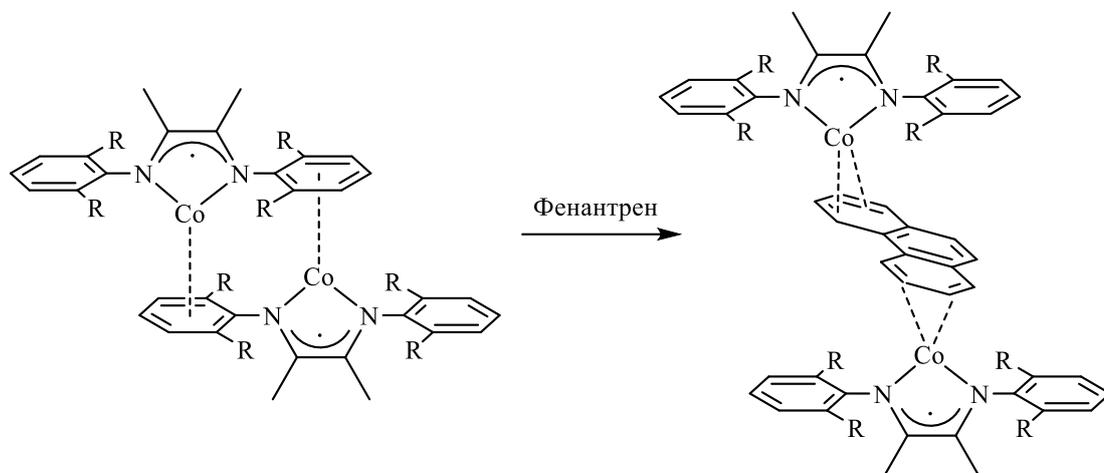


Схема 1.22

Карбонильные лиганды в комплексах типа $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_3$ также возможно заменить на диазидиен или галоген [69]. Авторами [70] обнаружено, что при низких температурах в диазабутадиеновом комплексе элиминируется только один CO лиганд, приводя к $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$ (Схема 1.23). Полученный комплекс при облучении или нагреве оказался способен обратимо отщеплять еще два CO лиганда.

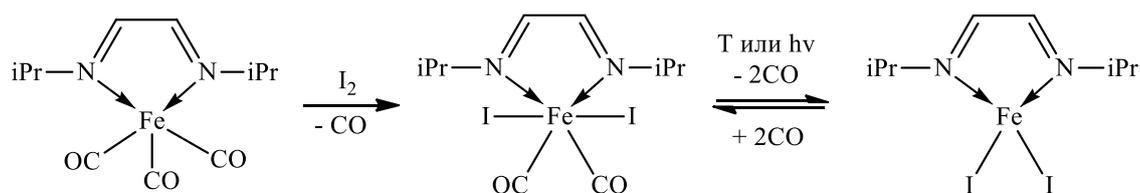
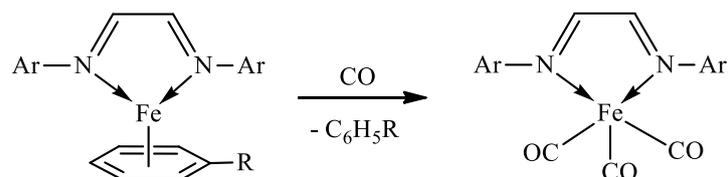


Схема 1.23

Комплексы типа $(\text{DAD})_2\text{Fe}$ и $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{арен})$ демонстрируют способность заменять нейтрально связанные лиганды на оксид углерода (Схема 1.24) [64]. Такое же поведение характерно для *o*-фенилендиаминовых комплексов $\text{Fe}(\text{I})$, несмотря на анион-радикальную форму лиганда [71].



R = H, Me

Схема 1.24

Окисление фенилендиаминового комплекса действием элементарной серой приводит к $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{2+}$ кластеру, в котором анион-радикальная форма лиганда сохраняется. Полученный кластер способен последовательно восстанавливаться, сначала за счет перехода лиганда в дианионную форму, а затем за счет перехода Fe(III) в Fe(II) (Схема 1.25). $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{2+}$ кластер оказался способен катализировать силилирование N_2 до $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, однако механизм его действия на данный момент не установлен [37].

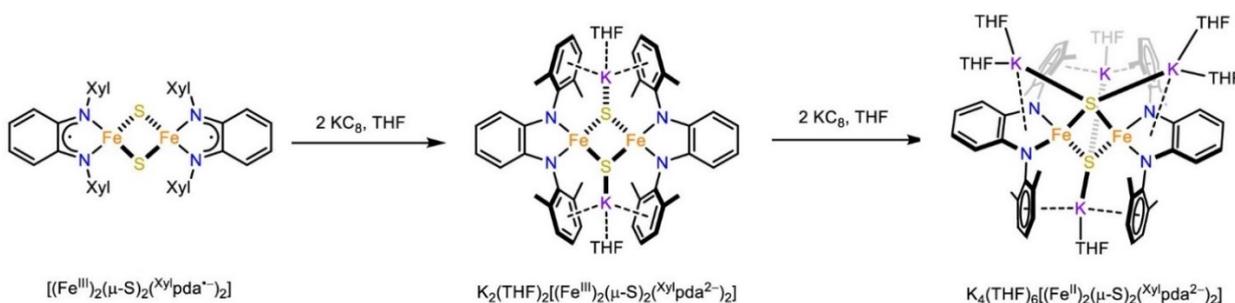


Схема 1.25

Бис-лигандный комплекс кобальта(II), полученный обработкой дихлорида металла фенилендиамидом лития, при изучении его методом ЦВА оказался способен обратимо одноэлектронно восстанавливаться в дихлорметане. Однако при достижении второй волны восстановления наблюдаются каталитические токи, что авторы связывают с активацией C-Cl связи. Для подтверждения они провели восстановление в ТГФ, что позволило зафиксировать «чистые» переходы. После этого авторы использовали каталитически активную дважды восстановленную форму комплекса для C-C сочетания бензил бромида и предложили следующий механизм (Схема 1.26) [72].

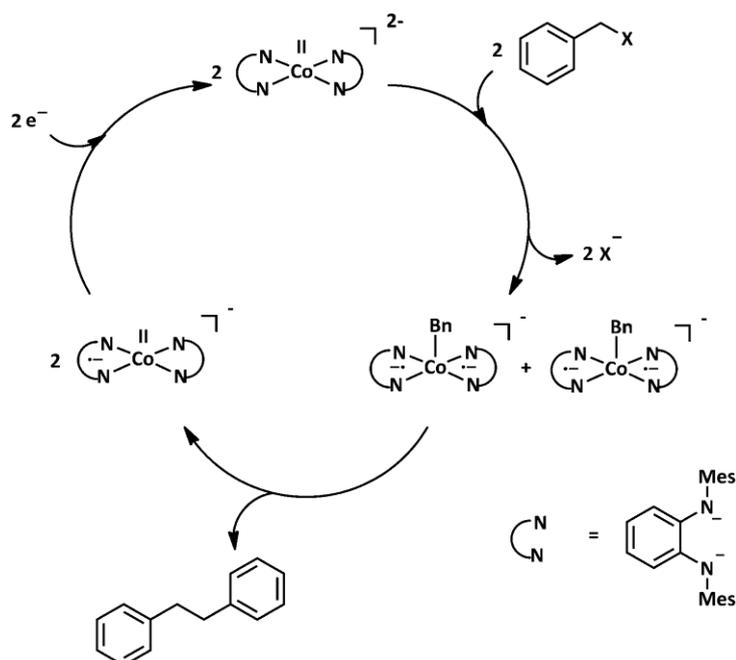


Схема 1.26

Авторы [73] сообщают о комплексах кобальта(II) с нейтральными диазобутадиенами, с помощью которых было проведено довольно редкое полиборилирование $C(sp^3)$ -H связей алкиларенов (Схема 1.27).

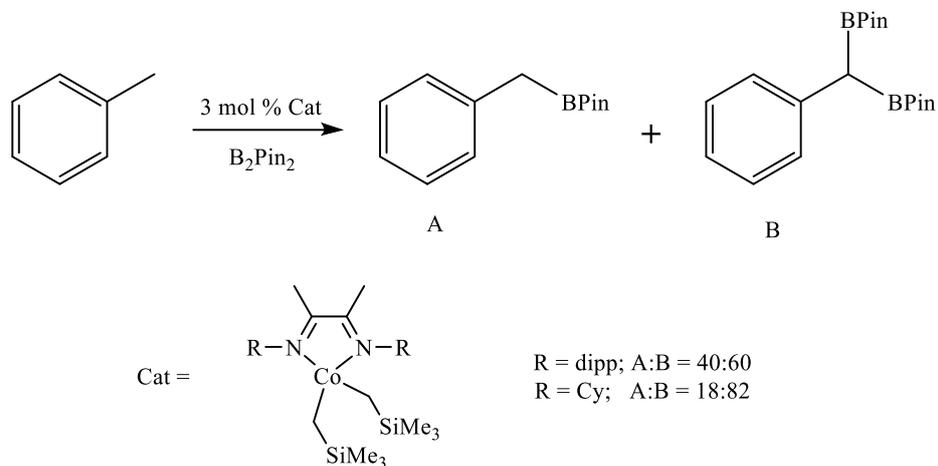


Схема 1.27

Таким образом, основным методом синтеза α -дииминных комплексов металлов триады железа является обменное взаимодействие амидов щелочных металлов с галогенидами переходных металлов. Окислительное присоединение лигандов к комплексам металлов в различных степенях окисления используется намного реже.

1.4. N-гетероциклические соединения элементов 14 группы

Хотя бензоаннелированный N-гетероциклический гермилен был известен [74] немного раньше, мощный толчок химия подобных соединений получила после открытия Ардуэнго (Arduengo) с сотр. [75] стабильного N-гетероциклического карбена. Его синтез осуществлялся депротонированием имидазолильной соли с адамантильными заместителями при атомах азота (Схема 1.28).

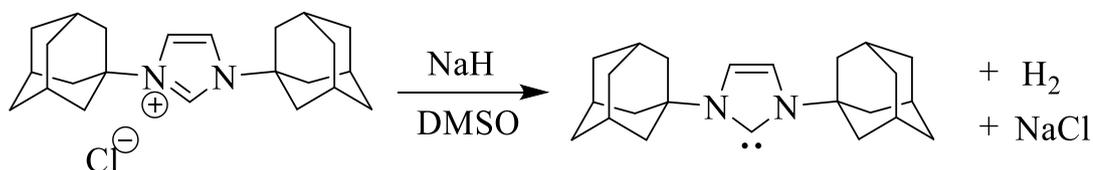


Схема 1.28

Позднее были получены насыщенные и ненасыщенные N-гетероциклические гермилены и силилены из хлоридов германия(II, IV) и кремния(IV), соответственно (Схема 1.29) [76, 77].

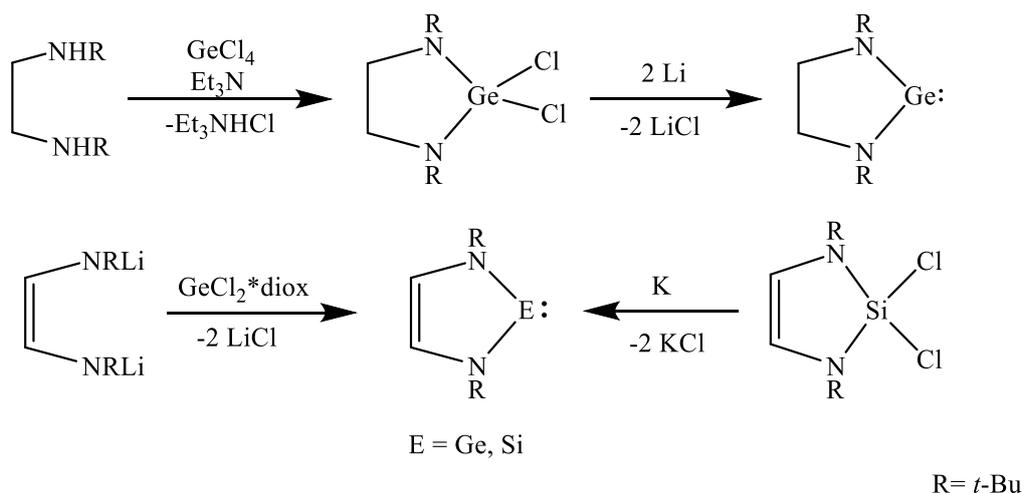


Схема 1.29

Бензоаннелированные станнилены удалось получить в 1995 году обработкой хлорида олова(II) фенилендиамидом дилития (Схема 1.30) [78].

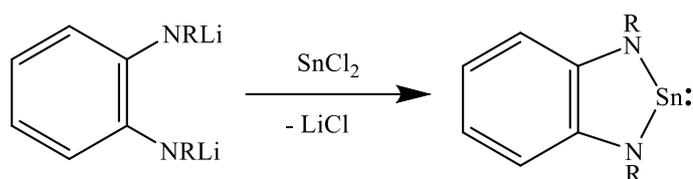


Схема 1.30

Для неаннелированных станниленов такой метод получения долгое время не применялся. Для их синтеза было использовано превращение диазида в альдимин и последующая обработка бис(триметилсилил)амидом олова(II) (Схема 1.31) [79].

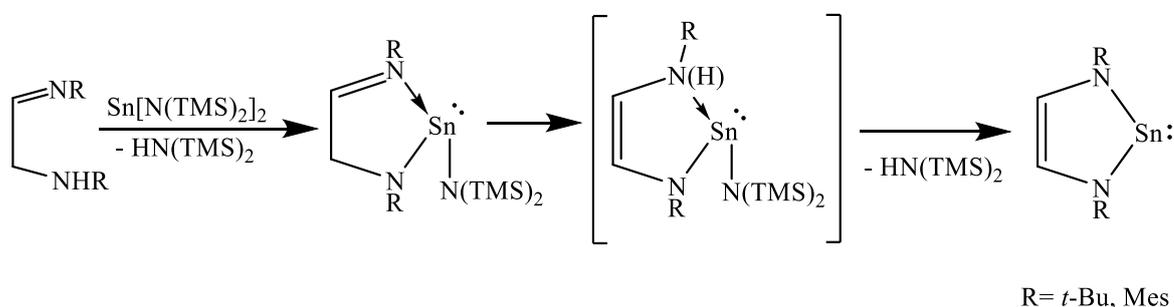


Схема 1.31

Однако позднее обменные реакции диамидов с диоксидом дихлорида олова для синтеза станниленов были применены нижегородскими учеными (Схема 1.32) [80, 81].

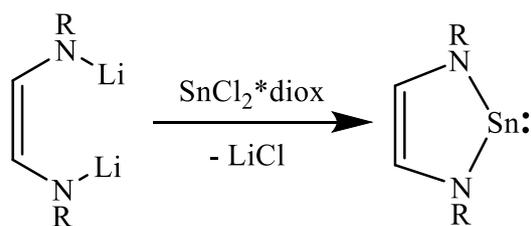


Схема 1.32

Также, по реакции бис(триметилсилил)амидов олова(II) и свинца(II) с *o*-фенилендиамином было получено еще несколько тяжелых аналогов карбена Ардуэнго (Схема 1.33) [82].

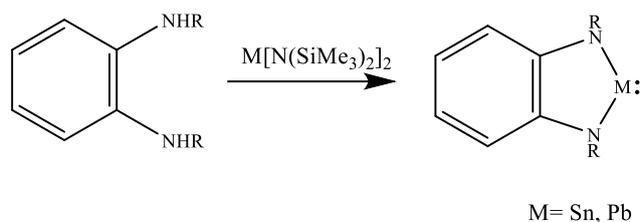


Схема 1.33

Простым ионным обменом авторам [83] удалось синтезировать низковалентные аценафтендииминовые производные только для германия и кремния (Схема 1.34).

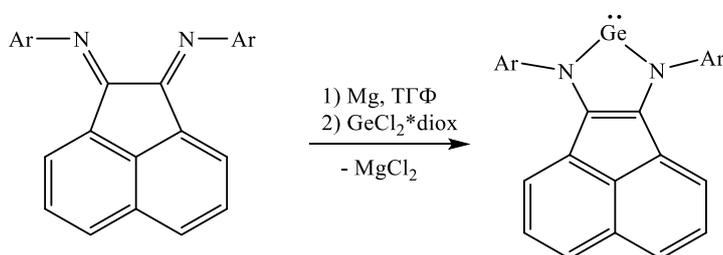


Схема 1.34

Для синтеза станилена на основе ВІАН авторы [84] использовали обработку лиганда с одним эквивалентом SnCl_2 двумя эквивалентами KC_8 в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$. Для обеспечения большего выхода оказалось возможно использовать обработку парамагнитного станилена бутиллитием (Схема 1.35) [85].

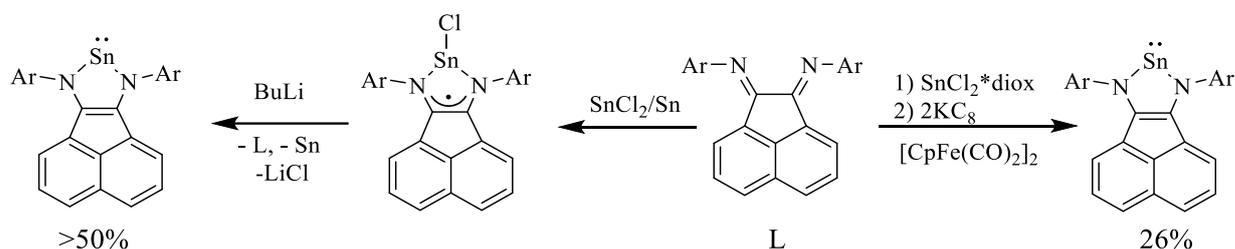


Схема 1.35

Таким образом, тяжелые аналоги карбена стали известны для элементов всей 14 группы. Соединения такого типа обладают ароматическими свойствами, что положительно сказывается на их стабильности [86, 87]. Согласно квантово-химическим расчетам бензо- и нафто- аннелирование

приводит к дополнительной стабилизации металиленов. [88, 89]. Металилены, как и карбены Ардуэнго, одновременно обладают неподеленной электронной парой и вакантной p орбиталью (Схема 1.36), однако с переходными металлами образуют менее прочные связи [90].

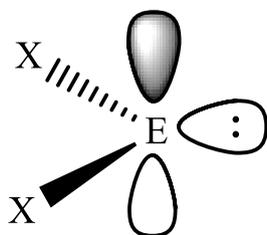


Схема 1.36

При восстановлении некоторых металиленов оказалось возможно получить соединения со связью E-E, где элемент находится в степени окисления (I) (Схема 1.37) [91, 92]. Подобные соединения представляют интерес в качестве активаторов малых молекул.

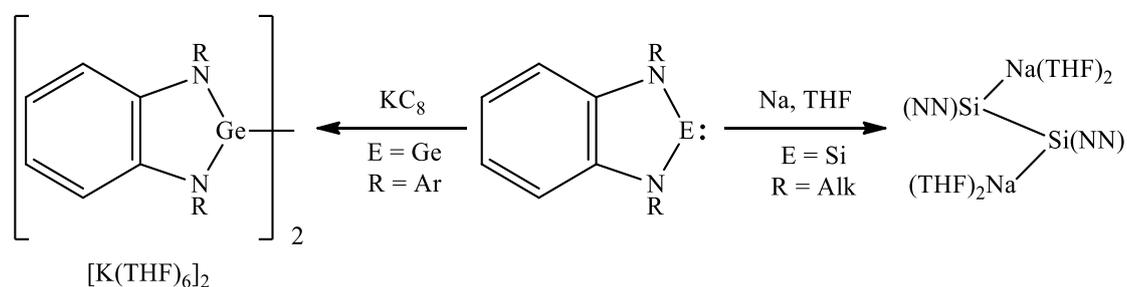


Схема 1.37

Благодаря сочетанию расширенной π -системы фенантрена и возможности регулирования стерической загруженности координационного узла фенантредиимины представляют интерес для стабилизации низковалентных соединений элементов 13–15 групп (аналогов карбена Ардуэнго). На данный момент в литературе имеются лишь одно сообщение на данную тему. Авторами [93] был получен N-гетероциклический карбен обработкой гидридом калия имидазолиевой соли. В случае необъемного заместителя при азоте (*n*-Tol) карбен выделяется в виде димера, однако уже в случае *o*-Tol возможно выделить мономерный продукт (Схема 1.38). При

взаимодействии дилитиевой соли *o*-Tol-замещенного фенантредиимина с $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ ими был получен гермилен, однако в кристаллическом виде он не был выделен и изучения его свойств не проводились.

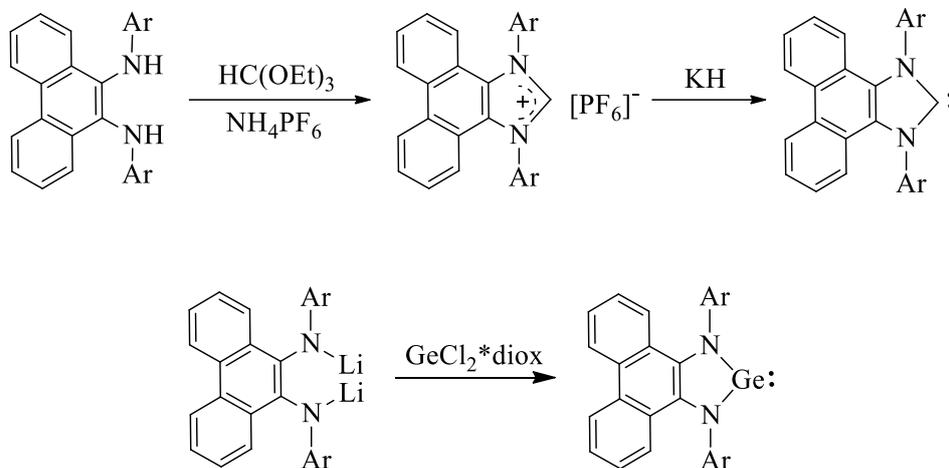


Схема 1.38

1.5. N-гетероциклические соединения элементов 15 группы

Первые сообщения о 1,3,2-дизазафосфинах появились в 1980-е годы, но интерес к ним появился после обнаружения способности *P*-галогензамещенных диазафосфинов превращаться в *N*-гетероциклические катионы фосфения [94-100]. Это превращение обусловлено слабоароматическим характером цикла CNPNC и поляризацией экзоциклической связи *P*-X [101]. В координационной химии такие катионы считаются аналогами карбенов, а комплексы металлов на их основе подобны комплексам Фишера [96, 97, 101-106]. Другим интересным путем применения галогенпроизводных оказался синтез дифосфолонов с лабильной *P*-*P* связью, способных диссоциировать на два фосфор-центрированных радикала.

Одни из первых *N*-гетероциклических соединений фосфора были получены в ходе реакции диаминалеонитрила и трихлорида фосфора в кипящем ацетонитриле (Схема 1.39) [107, 108].

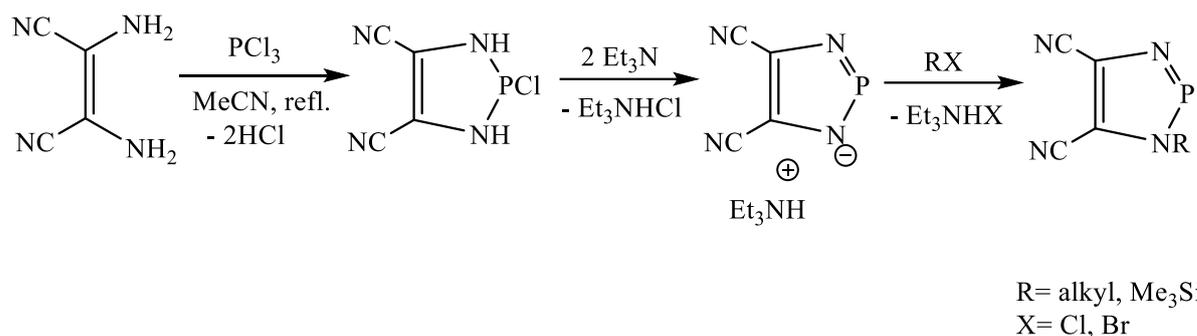


Схема 1.39

Более широко применяемыми прекурсорами для получения N-гетероциклических соединений фосфора являются α -диимины. Их превращение осуществляют восстановлением щелочным металлом и последующим обменным взаимодействием с тригалогенидом, либо прямой реакцией с галогенидом в присутствии основания для удаления хлороводорода [99, 109, 110] (Схема 1.40).

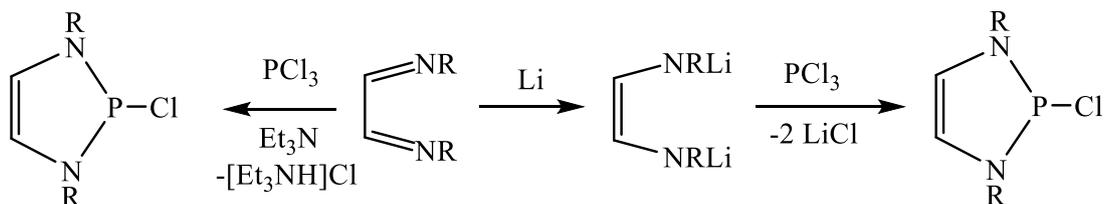


Схема 1.40

Группой ученых из ИОФХ КазНЦ РАН было проведено масштабное исследование возможностей получения N-гетероциклических производных фосфора(III) непосредственно из дииминовых лигандов. Наряду с дизафосфоленами ими были получены фосфоленоксиды при использовании этоксихлоридов фосфора в одну стадию (Схема 1.41) [111-115].

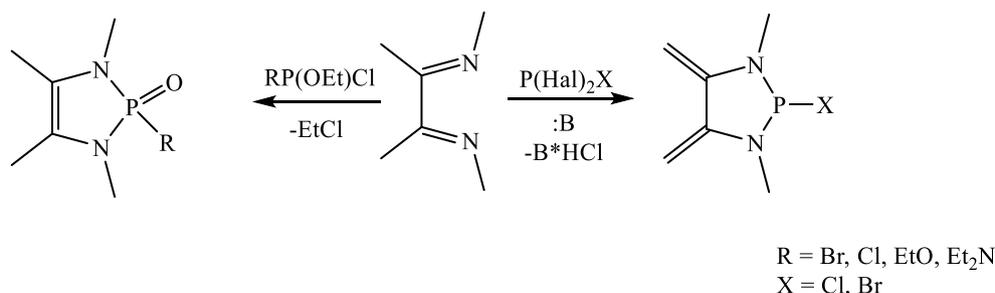


Схема 1.41

N-гетероциклические катионы мышьяка, склонные к димеризации, были получены в 1992 году (Схема 1.42) [116].

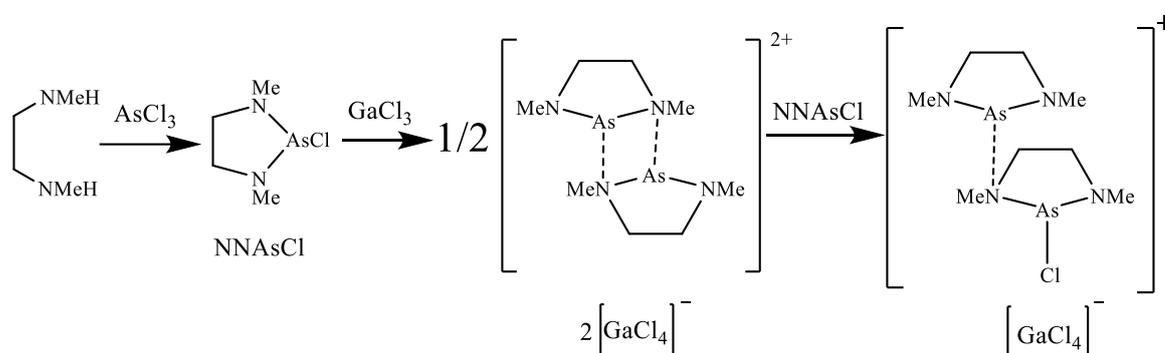


Схема 1.42

Позднее были получены аналогичные фосфор-содержащие катионы из NNPCl и GaCl₃ [96]. NNPCl получался по реакции метатезиса NNSiCl₂ и трихлорида фосфора. Осуществить синтез взаимодействием дилитиевой соли (tBu)DAD и трихлорида фосфора в ТГФ при комнатной температуре не удалось, реакция проходила с выделением полимерного хлорида фосфора.

Однако при пониженной температуре удалось получить диазидиеновые катионы мышьяка и фосфора обработкой трихлорида элемента литиевой солью DAD (Схема 1.43) и метатезисной реакцией с диазагермиленом (Схема 1.44) [110].

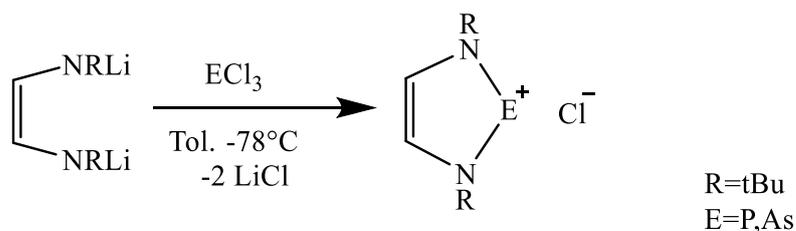


Схема 1.43

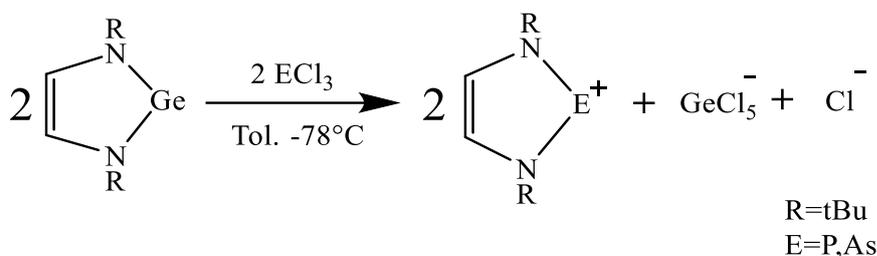


Схема 1.44

Сурьма-центрированные диазидиеновые катионы удалось синтезировать из альдимида α -аминокислоты и трихлорида или диамидохлорида сурьмы (Схема 1.45) [117]. Позднее подобный путь был использован для синтеза мышьяк-содержащих катионов [118].

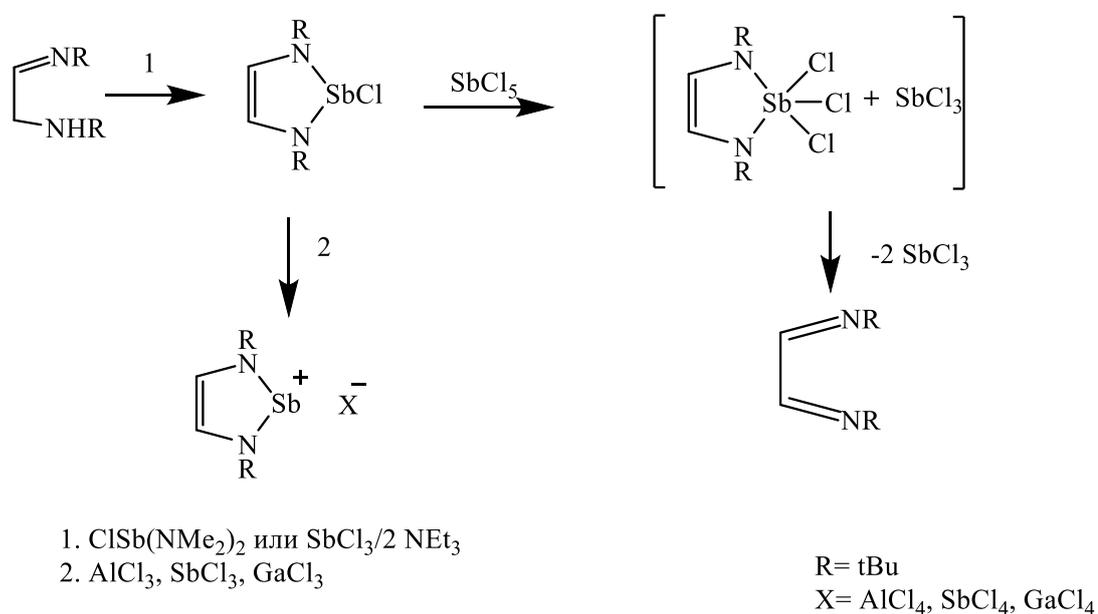


Схема 1.45

Попытка получения NNSbCl реакцией дилитиевой соли DAD с трихлоридом сурьмы авторам [118] не удалась, в ходе реакции

промежуточный продукт разлагается с выделением элементарной сурьмы и исходного диазида.

Аценафтендииминовые катионы фосфора и мышьяка были получены [119] обработкой смеси трихлорида элемента с дихлоридом олова раствором *dipp*-BIAN в ТГФ. Позднее был предложен более удобный метод получения диазафосфолонов на основе DAD и BIAN, основанный на взаимодействии α -диимина с трибромидом фосфора в присутствии циклогексена (Схема 1.46) [120].

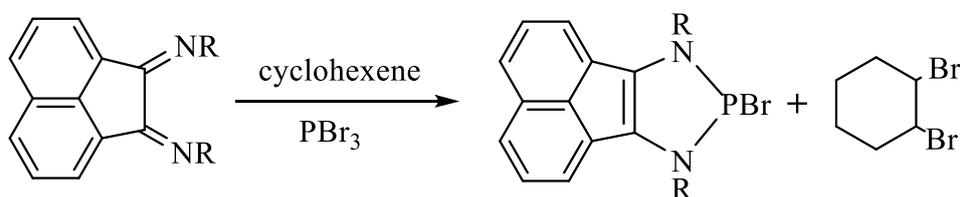
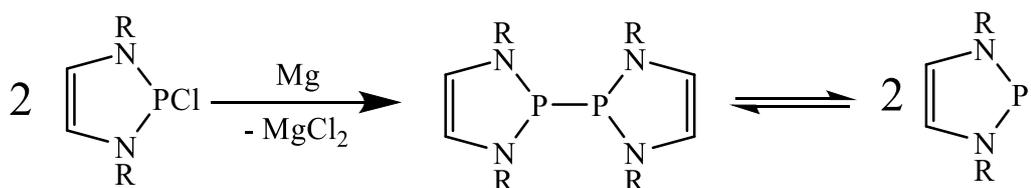


Схема 1.46

С помощью дегаллоидирования Cl-NHP действием металлического магния удалось получить димерный продукт, способный диссоциировать на два 7 π -радикала при небольшом (353 К) нагреве (Схема 1.47) [121]. Подобное свойство проявляется как в случае насыщенных аналогов [122], так и бензоанеллированных производных [92, 123].



R = *t*Bu, Mes, *Dipp*

Схема 1.47

В литературе имеется лишь одно сообщение [124] о работах по получению N-гетероциклических производных элементов 15 группы на основе фенантрендииминов. На основе незамещенных фенантрен- и 1,2-дифенилэтан- дииминов авторам удалось получить соответствующие

циклические производные тяжелых пниктогенов с степени окисления (+3)
(Схема 1.48).

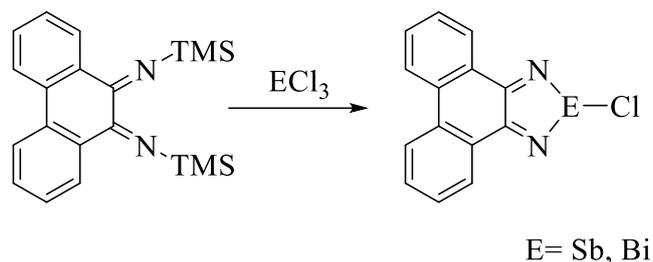


Схема 1.48

1.6. Комплексные соединения с фосфоленовыми лигандами

N-гетероциклические катионы фосфения (NHP^+) известны в химии с 1972 года [94], но их возможности в координационной химии изучены меньше, чем свойства аналогов - N-гетероциклических карбенов. При описании комплексов, содержащих фосфорные лиганды данного типа имеется некоторая сложность – R_2P - фрагмент может нести как положительный, так и отрицательный заряд. Однако геометрия окружения атома фосфора при этом может иметь одинаковый вид. Предполагается, что фосфениевая форма (R_2P^+) является аналогом карбена Фишера, с синглетным состоянием фосфора, а плоская фосфидная (R_2P^-) аналогична карбену Шрока, где электроны занимают sp^2_σ и p_π орбитали [106]. Интерес к подобным лигандам обусловлен более сильными π -акцепторными и слабыми σ -донорными свойствами фосфениевой формы и более сильным π -дониrowанием атома фосфора в фосфидной форме на металл, относительно соответствующих аналогичных карбенов Фишера и Шрока.

Сообщений о диазафосфоленовых комплексах на данный момент не так много. Известно, что NHP s могут образовывать несколько типов комплексов с металлами (Схема 1.49) [125, 126].

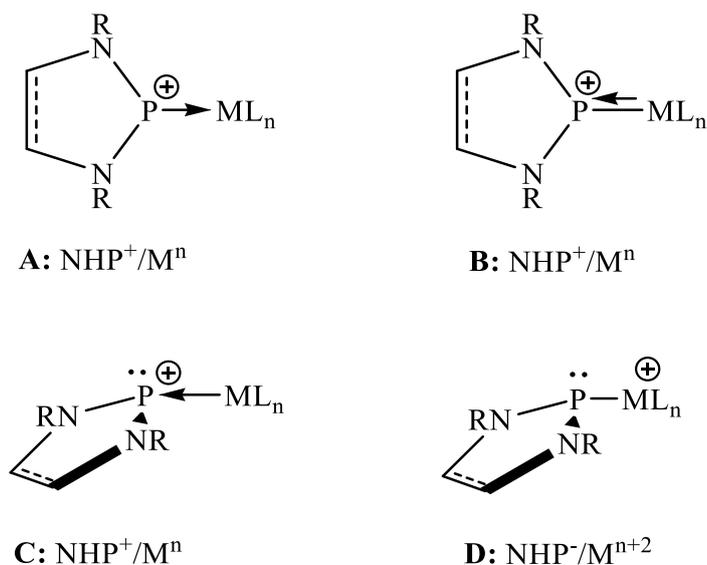


Схема 1.49

В основном они выступают в качестве аналогов карбенов Фишера или как фосfidные лиганды, с тетраэдрическим окружением атома фосфора. Комплексы типа **A** образованы за счет σ -связывания фосфениевого катиона с металлом, в случае **B** вклад вносит обратное π -донирование с d-орбитали металла. Комплексы **C** образованы только за счет обратного донирования, а в комплексах **D** связывание идет за счет формального двухэлектронного окисления металла лигандом. Также есть несколько примеров, где NHP фрагмент выступает как мостиковый лиганд.

Первые комплексы NHP с кобальтом были получены [127] реакцией между тетракарбонилкобальтатом натрия и галоген-замещенным NHP (Схема 1.50).

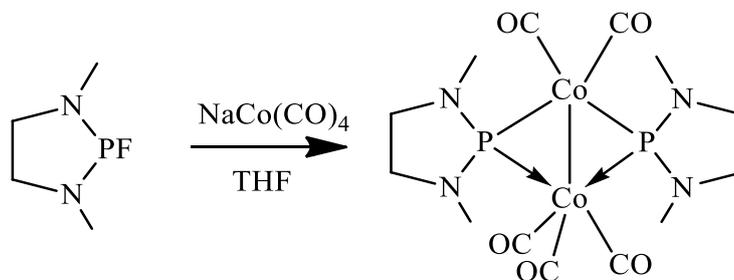


Схема 1.50

В полученном соединении имеются два несимметричных фрагмента $\text{Co}(\text{CO})_2$ и $\text{Co}(\text{CO})_3$ соединенные мостиковыми фосфениевыми лигандами.

Позднее методом ЯМР удалось зафиксировать катионный комплекс с трикарбонил никеля [128]. Он образуется при восстановлении комплекса $\text{Ni}(\text{CO})_3$ с координированным галоген-фосфиновым лигандом. Промежуточный катион был стабилизирован с помощью комплексных анионов (Схема 1.51).

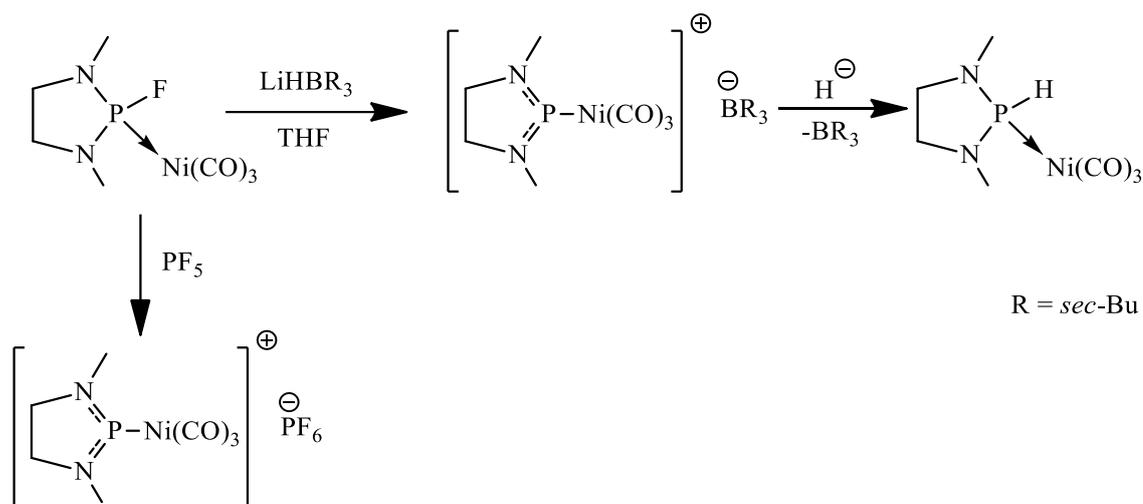


Схема 1.51

Структурно охарактеризованные комплексы типа А (Схема 1.49) известны для железа [129] и золота [130], они характеризуются пирамидальным окружением атома фосфора и относительно удлиненными связями P-M (Схема 1.52).

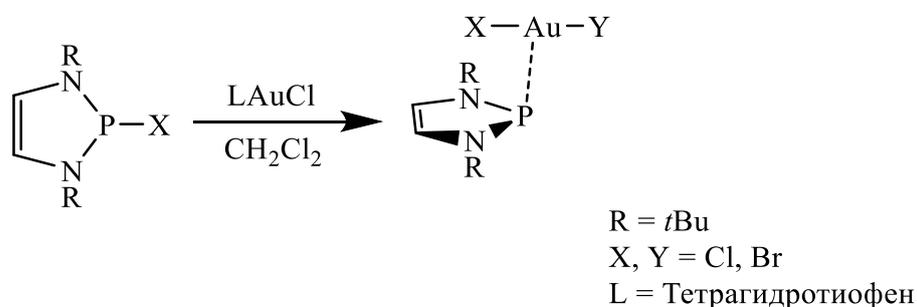
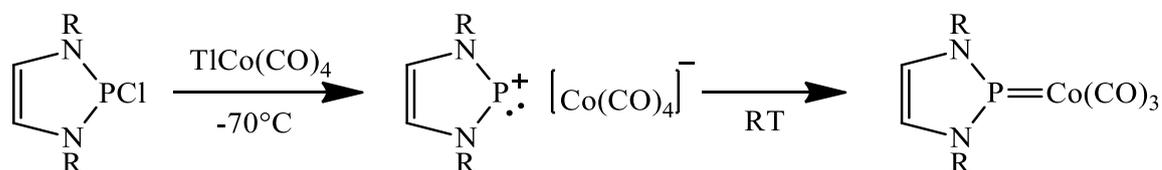


Схема 1.52

Группой проф. Гудата (Gudat) [131] из галоген-замещенного диазафосфолена и тетракарбонилкобальтата таллия был получен и охарактеризован комплекс с трикарбонил кобальта (Схема 1.53), относящийся к типу **B** (Схема 1.49).



R = tBu, Mes

Схема 1.53

Промежуточное ионное соединение авторы идентифицировали методами ^{59}Co ЯМР по наличию сигнала при -2979 м.д. (тетракарбонилкобальтат анион), ^{31}P ЯМР (сигнал при 202 м.д.) и ИК (полоса CO при 1889 см^{-1}). При температуре выше -70°C был обнаружен новый пик в фосфорном спектре при 234 м.д. и 2 новых полосы в ИК- спектре при 2015 и 1948 см^{-1} . Связь между кобальтом и фосфором рассматривается как суперпозиция донорной σ -связи M-L и обратного π -донирования M-L.

Работы по получению комплексов типа **C** (Схема 1.49) с использованием пинцеревого NHP лиганда были проведены группой проф. Томас (Christine M.Thomas) (Схема 1.54) [125, 126].

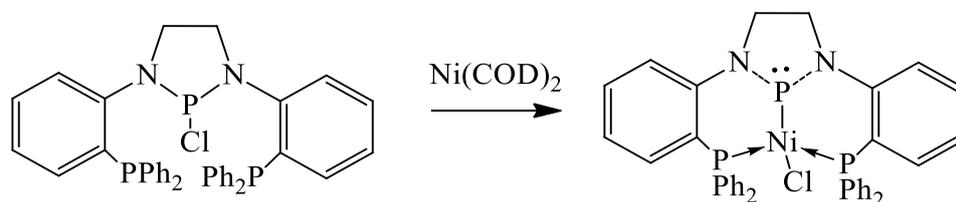


Схема 1.54

При введении в реакцию избытка Ni(COD)_2 были получены ди- и три-металлические комплексы в зависимости от растворителя (Схема 1.55). Восстановление монометаллического комплекса амальгамой натрия приводит

к биметаллическому комплексу, а взаимодействие с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ - к триметаллическому, что авторы объясняют большей термодинамической стабильностью последнего [125].

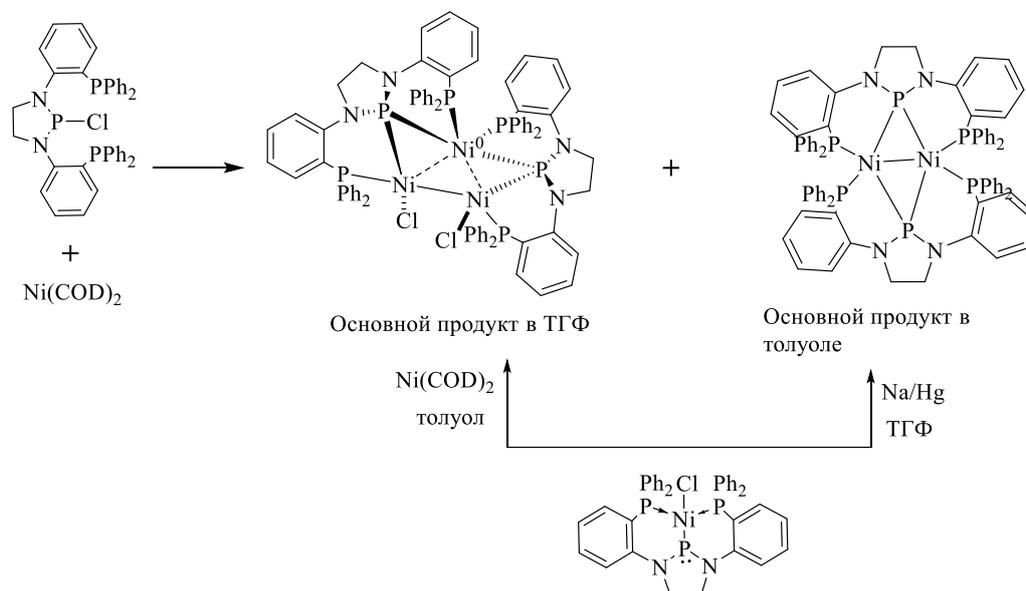


Схема 1.55

Биметаллический продукт (Схема 1.55) рассматривается как комплекс никеля(I) с мостиковыми фосфидными лигандами. Дистанция между атомами металла составляет 2.5144 \AA , что соответствует длинам связей в аналогичных комплексах с мостиковыми фосфинами [132, 133].

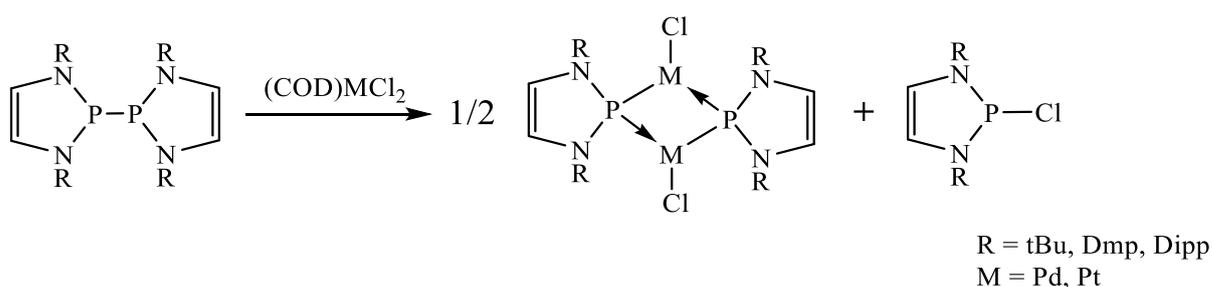


Схема 1.56

Менее изученным оказался способ получения комплексов, основанный на присоединении фосфор-центрированных радикалов к различным производным металлов [134, 135]. В ходе реакций с циклооктадиеновыми производными хлоридов платины и палладия в качестве побочного продукта образуется хлоро-1,3,2-диазафосфолен в результате взаимодействия

фосфинильных радикалов с хлоридом металла (Схема 1.56). Полученные соединения платиновых металлов авторами идентифицируются как фосфениевые комплексы. Согласно данным о геометрии окружения комплексообразователя и квантово-химическим расчетам степень окисления металлов в этих комплексах равняется нулю. В комплексе палладия диазафосфоленовые циклы плоские и перпендикулярны плоскости P_2Pd_2 . В случае платины имеются некоторые отклонения, однако авторы с помощью квантово-химических расчетов DFT установили идентичность комплексов.

1.7. Заключение

Таким образом, N,N'-дизамещенные 9,10-фенантредиимины, являются малоизученными лигандами в координационной химии. Аналогичные дииминовые лиганды способны образовывать широкий ряд соединений с переходными и непереходными элементами. Низковалентное состояние атома E(II) в соединениях элементов 14 группы позволяет участвовать в реакциях окислительного присоединения. Связывание реакционного центра с редокс-активными лигандами расширяет реакционную способность N-гетероциклических металлеленов. Подобная комбинация позволяет непереходным элементам имитировать каталитические свойства комплексов переходных металлов [136-142]. В литературе есть примеры комплексов переходных металлов, где фенантредиимины в большинстве случаев используются в качестве нейтральных лигандов, хотя их возможности значительно шире.

Также, диимины являются удобными прекурсорами N-гетероциклических фосфоленовых фрагментов, катионная форма которых является аналогом карбена Ардуэно. Комплексы с такими фосфениевыми катионами представляют собой практически неизученный класс соединений и

потенциально способны выступать в качестве катализаторов в органической химии. В литературе имеется относительно много сообщений о подобных комплексах на основе благородных металлов, однако о других переходных металлах известно намного меньше.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Синтез N,N'-дизамещенных 9,10-фенантредииминов и их производных

N,N'-диарил- и диалкил- 9,10-фенантредиимины получали конденсацией фенантренхинона с соответствующим анилином в присутствии TiCl_4 . N-*трет*-бутил-N'-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-9,10-фенантредиимин синтезировали аналогичным способом из N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-9,10-фенантренхинонимина (Схема 2.1) [6].

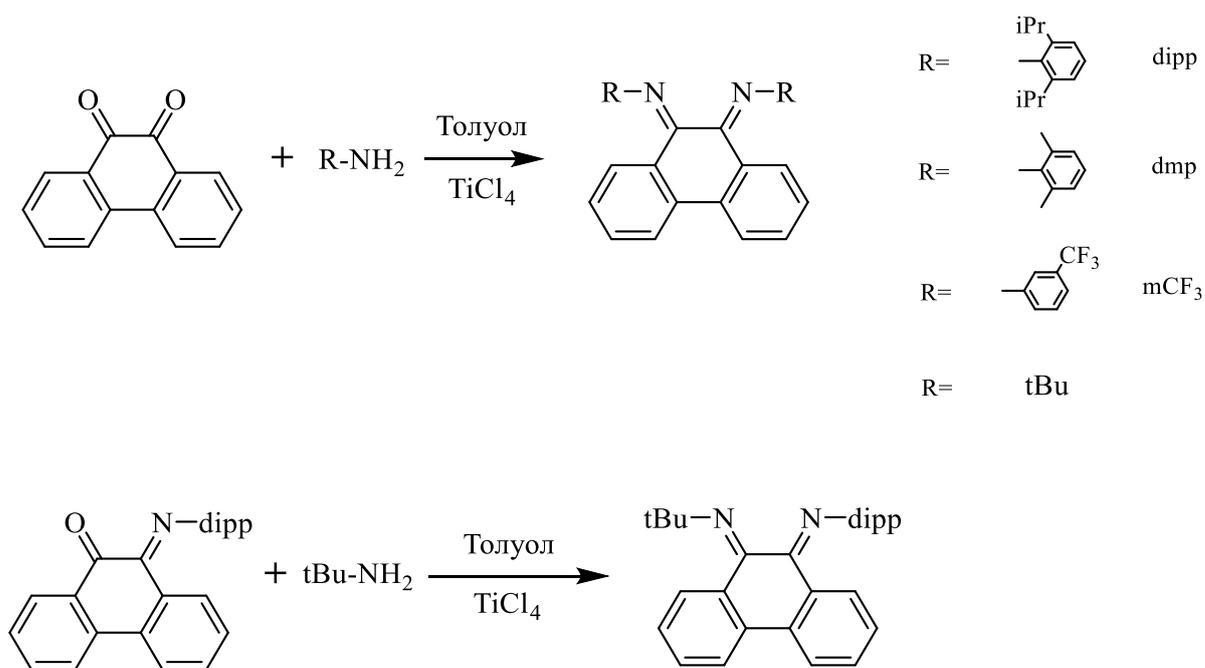


Схема 2.1

Для синтеза N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-фенантредиамина, необходимого для реакций с силиламидами, было использовано восстановление диимина водородом *in situ* (Схема 2.2).

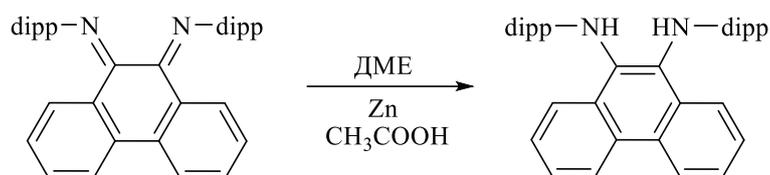


Схема 2.2

Дианионные литиевые соли получали обработкой фенантрендииминов избытком металла в ТГФ. В случае диарил-замещенных лигандов восстановление проходит в две хорошо разделимые стадии – слабо окрашенная нейтральная форма переходит в анион-радикальную, имеющую синюю окраску. Затем цвет смеси меняется на интенсивно красный, свойственный дианионным формам фенантрендииминов (Схема 2.3).

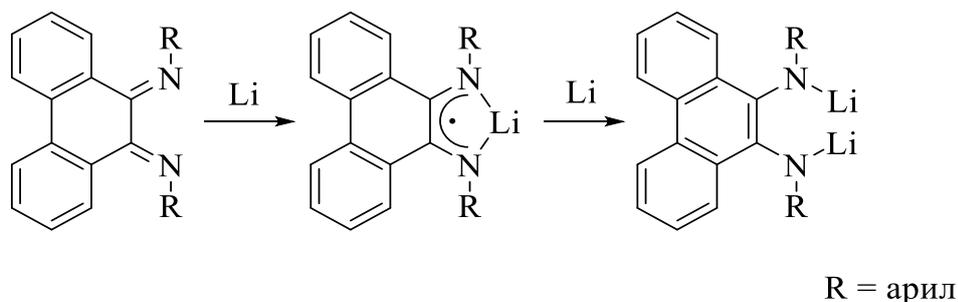


Схема 2.3

При восстановлении алкил-замещенных лигандов окраска сразу меняется коричнево-красную и в дальнейшем переходит в интенсивно-красную, что затрудняет контроль реакции. Также, 9,10-фенантрендиимины, содержащие алкильный заместитель, легко подвергаются кислотному гидролизу.

2.2. Синтез металиленов на основе фенантрендииминов [143]

Для получения металиленов на основе N,N'-диарил 9,10-фенантрендииминов применяли 2 методики – 1) взаимодействие дианионных

солей фенантрендииминов с галогенидами Ge(II), Sn(II) и Pb(II); 2) обработку фенантрендиамина бис(силиламидами) германия и олова (Схема 2.4).

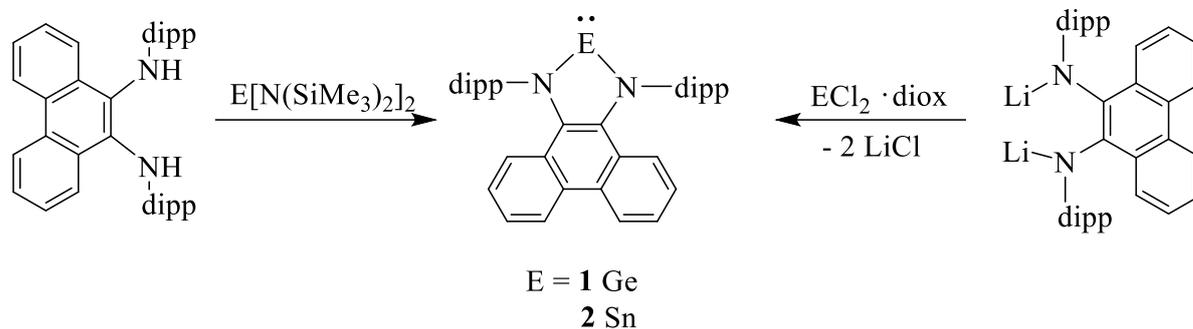


Схема 2.4

Полученные соединения представляют собой желтые(1) и ярко-красные(2) кристаллы, стабильные в инертной среде, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и ТГФ. ^1H ЯМР спектры содержат сигналы фенантрендиамидного лиганда в симметричной конфигурации. Молекулярные структуры соединений 1 и 2 были установлены методом РСА. Оба соединения имеют аналогичное строение и в кристаллической решетке находятся в виде мономеров (Рис. 2.1).

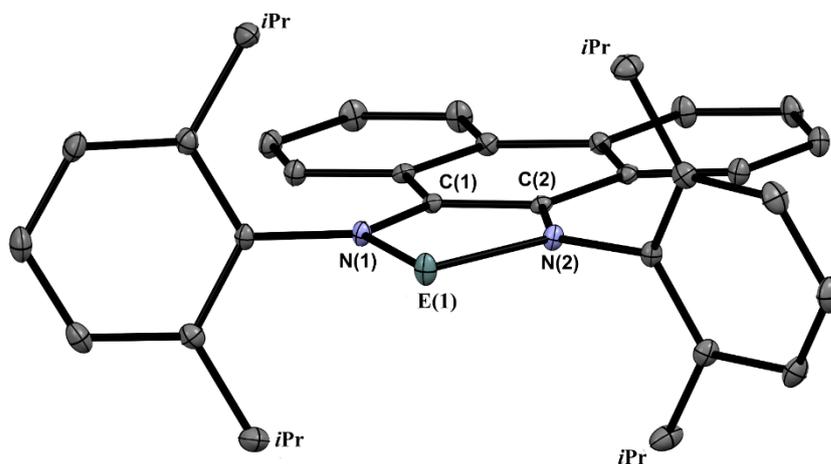


Рис. 2.1. Молекулярные структуры 1 (E = Ge) и 2 (E = Sn). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и заместители бензольных колец скрыты для наглядности. Избранные длины связей в 1, Å: Ge(1)-N(2) 1.845(2), Ge(1)-N(1) 1.854(2), N(1)-C(1) 1.392(2), N(2)-C(2) 1.389(2), C(1)-C(2) 1.401(2).

Атомы германия и олова связаны с двумя атомами азота N(1) и N(2) амидофенантренового лиганда и входят в состав плоского пятичленного NCCNE цикла, образующего протяженную плоскую π -систему с фенантреновым фрагментом (Рис. 2.1). Длины связей во фрагменте NCCNE в **1** и **2** однозначно указывают на диаионный характер фенантрендииминового лиганда.

При взаимодействии дилитиевой соли диимина с иодидом свинца(II) происходит мгновенное образование черной взвеси. Методом ЯМР в оставшейся смеси обнаружен только исходный диимин. Можно предположить, что свинец(II) окисляет фенантрендиамид до нейтральной формы и сам восстанавливается до металла(0) (Схема 2.5).

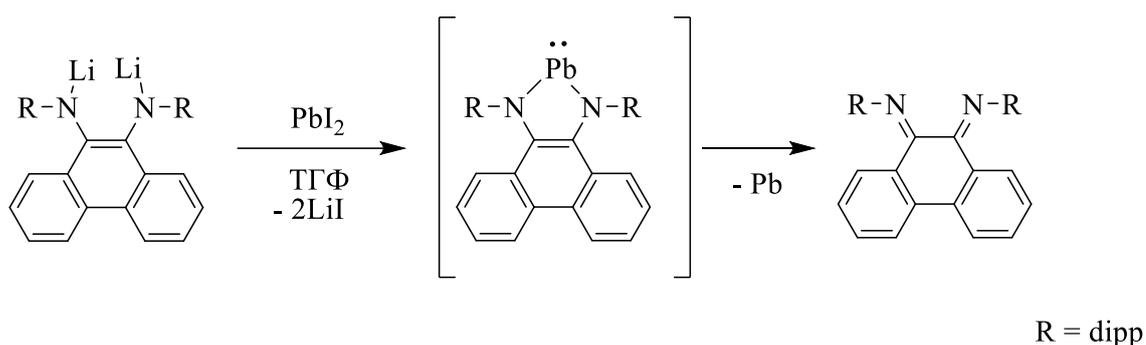


Схема 2.5

В случае алкил-арил- и диалкил- замещенных фенантрендииминов, гермилены **3,4** представляют собой маслообразные продукты. При их анализе методом ЯМР были обнаружены следы исходных дииминов и других примесей. Маслообразное состояние гермиленов и чувствительность к гидролизу затрудняет полную очистку продуктов (Схема 2.6).

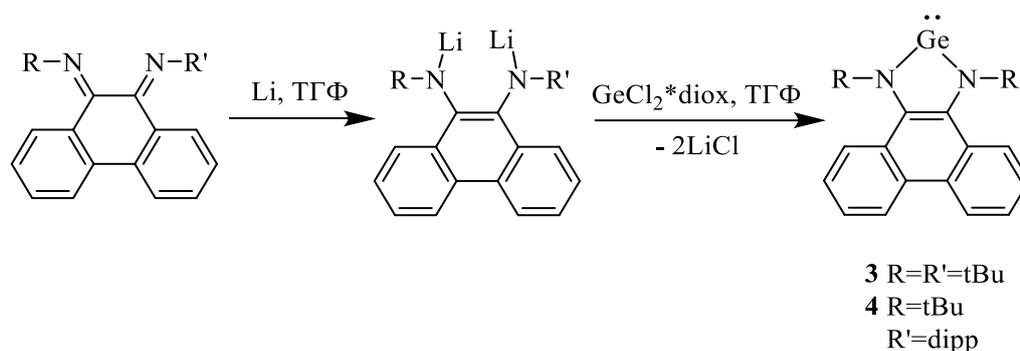


Схема 2.6

Для получения более чистых гермиленов **3,4**, был разработан новый путь, основанный на восстановлении германия(IV) в дианионном комплексе до двухвалентного. Известно, что фенантрендиимины с арильными заместителями могут образовывать дианионные комплексы по реакции окислительного присоединения к дихлориду германия [16]. Нами было показано, что диимины с диалкильными и алкил-арильными заместителями в этой реакции ведут себя аналогично. Реакции проводили в толуоле, после замены растворителя на гексан, комплексы были выделены в виде мелкокристаллических желтых порошков. Полученные соединения **5, 6** восстанавливали нафталинидом лития в одинаковых условиях (Схема 2.7).

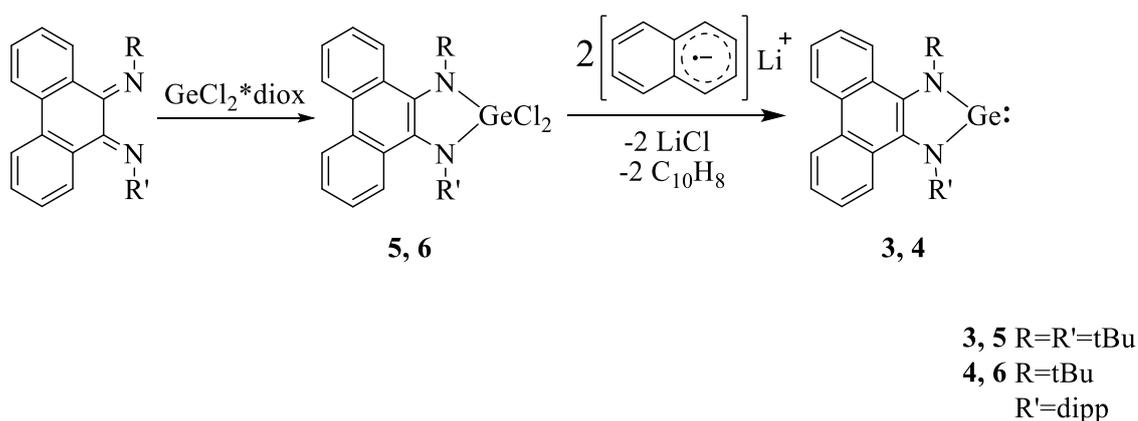


Схема 2.7

На ^1H ЯМР спектре для дианионного комплекса с дихлоридом германия **5** наблюдается изменение конфигурации диамидного фрагмента, что выражается в уменьшении количества сигналов относительно исходного лиганда (Рис. 2.2). Спектр гермилена **3** также отличается от дианионного

комплекса с дихлоридом, что выражается в смещении сигналов протонов алкильных групп в сильное поле и арильных в слабое (Рис. 2.2). В сравнении спектров соединений **4** и **6** наблюдаются аналогичные зависимости.

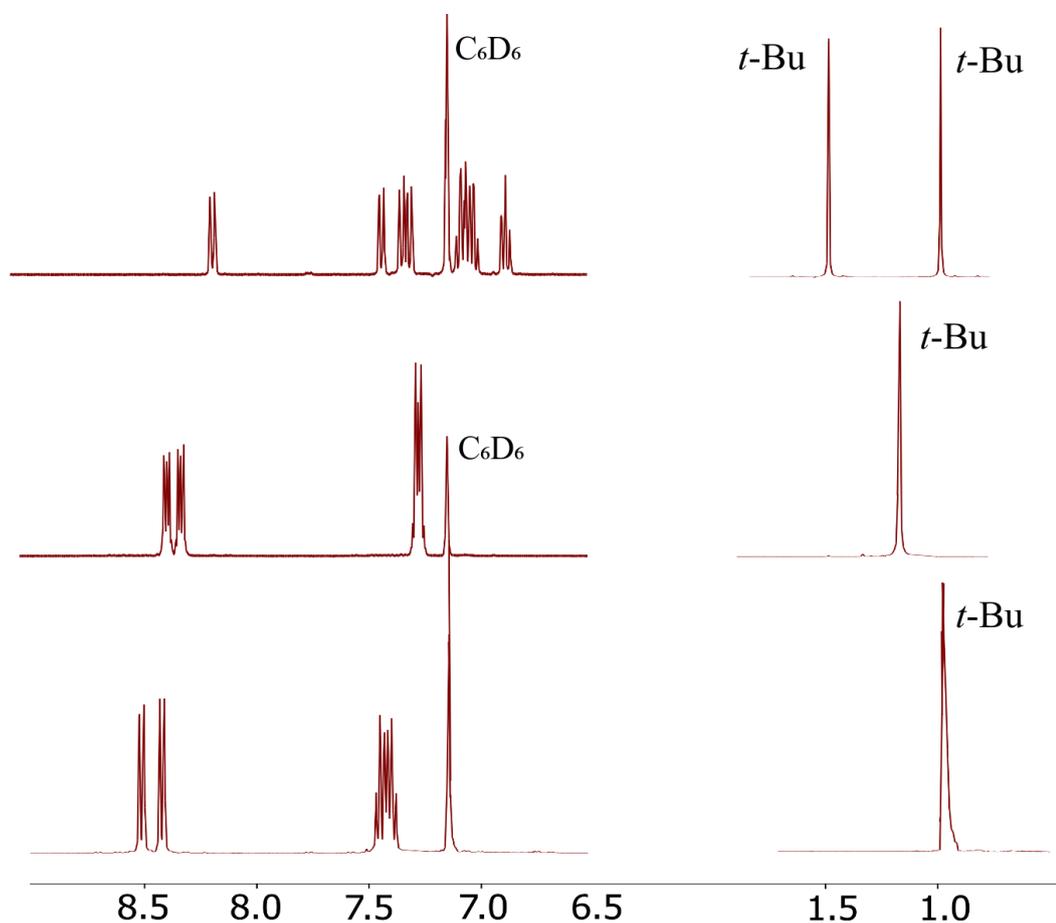


Рис. 2.2. Спектры ЯМР ¹H N,N-ди-*tert*-бутил-фенантредиимина (сверху), его комплекса **5** (в центре) и гермилена **3** (снизу).

При взаимодействии дианионных солей алкил-арил- и диалкил-замещенных фенантредииминов с раствором SnCl₂*diox наблюдается выпадение серой взвеси. В реакционной смеси после этого присутствует только исходный диимин. Исходя из окислительно-восстановительных потенциалов [16] можно предположить, что олово(II) окисляет дианион до нейтральной формы и восстанавливается до олова(0) (Схема 2.8), аналогично случаю диарил-замещенных фенантредииминов и Pb(II).

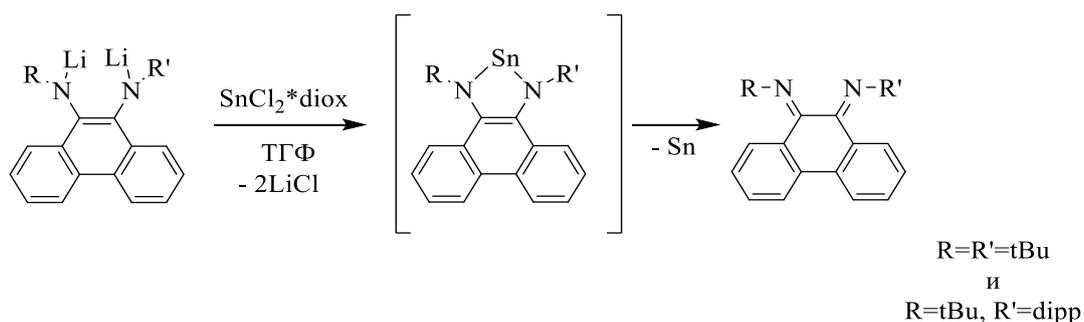


Схема 2.8

2.3. Химические свойства металиленов

Реакции с изменением состояния органического лиганда [143]

Известно, что металилены взаимодействуют с радикалами за счет окисления лиганда до анион-радикальной формы при сохранении двухвалентного состояния элемента [80, 144]. Нами было исследовано взаимодействие стабильных радикалов (ТЕМПО и 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксила) с гермиленами и станниленами на основе N,N'-дизамещенных 9,10-фенантренидииминов (Схема 2.9).

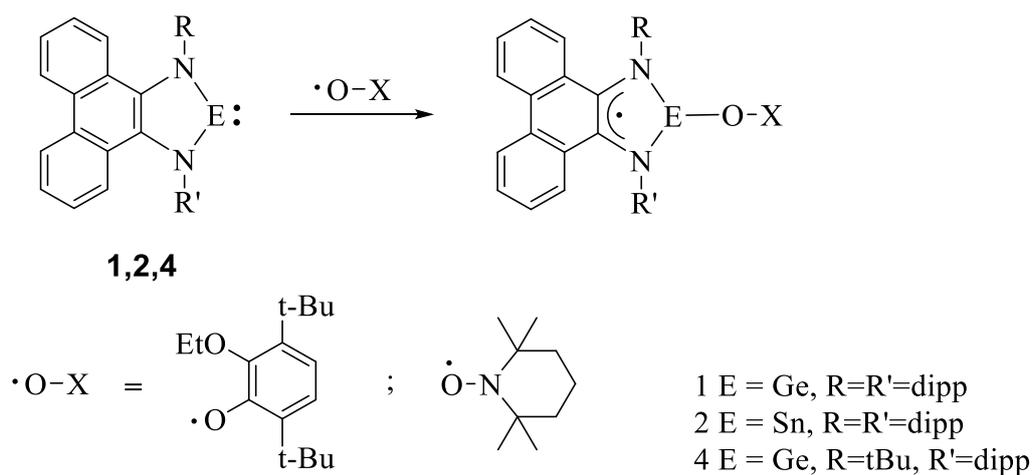


Схема 2.9

Реакции проводились непосредственно в ячейке ЭПР при размораживании толуольных растворов реагентов. Спектры ЭПР

регистрировали, начиная с 200К, постепенно повышая температуру. В реакции станнилена **2** с ТЕМПО при медленном нагревании до 230К наблюдается уменьшение сигнала исходного радикала и образование сигнала от анион-радикальной формы фенантрендиимина (Рис. 2.3). При дальнейшем повышении температуры интенсивность сигнала уменьшается и полностью исчезает уже при 250К. Для гермиленов **1**, **4** в аналогичных условиях зарегистрировать парамагнитные продукты не удастся.

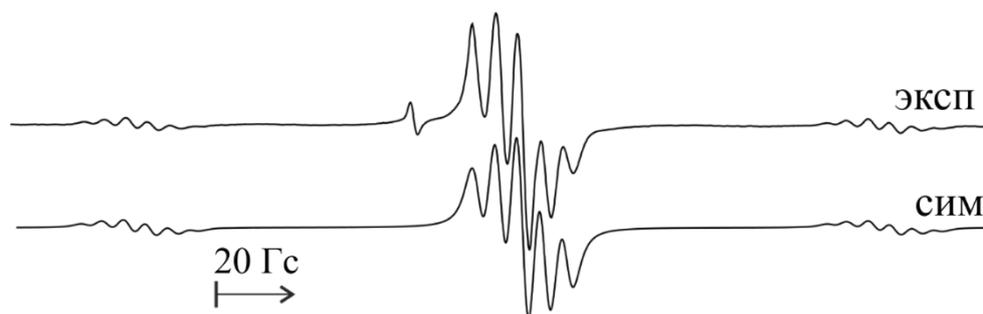


Рис. 2.3. Спектр ЭПР комплекса станнилена **2** с ТЕМПО в толуоле при 230К.
 $g_i=1.9988$, $a_{N1}=a_{N2}=5.6$ Гс, $a_{Sn}=193.9$ Гс

В случае этоксифеноксильного радикала реакции приводят к образованию более стабильных четырехкоординационных аддуктов. Изменение координационной сферы приводит к регибридизации атомных орбиталей металла, взаимодействующих с π -системой анион-радикального лиганда. Дополнительная координация приводит к уменьшению доли s -орбитали во взаимодействии изотопов металла с неспаренным электроном [145, 146]. Это объясняет разницу констант СТВ на $^{117,119}\text{Sn}$ для аддуктов с ТЕМПО ($a_{Sn}=193.9$ Гс) и этоксифеноксильным радикалом ($a_{Sn}=75.7$ Гс) (Рис. 2.4).

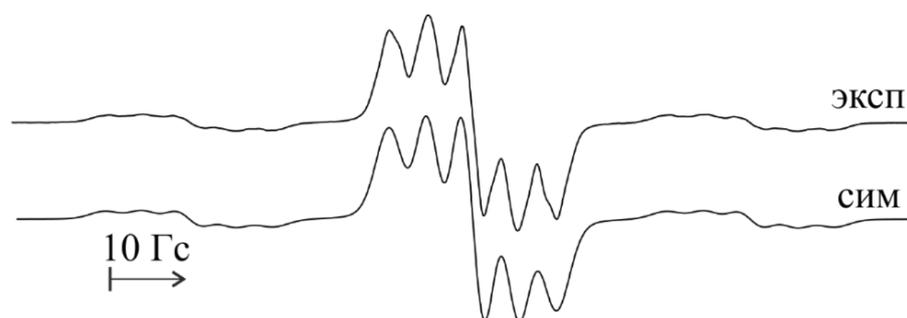


Рис. 2.4. Спектр ЭПР комплекса станнилена **2** с этоксифеноксильным радикалом в толуоле при 270К. $g_i=2.0018$, $a_{N1}=a_{N2}=4.6$ Гс, $a_{Sn}=75.7$ Гс, $a_{H1}=a_{H2}=1.4$ Гс

Образующийся в случае гермилена **1** парамагнитный продукт более стабилен, чем в случае станниленов, и в течение суток при комнатной температуре не претерпевает существенных изменений. Однако для гермилена **4** с алкил-арильными заместителями у атома азота при комнатной температуре сигнал сохраняется в течение получаса. Попытки выделить анион-радикальные производные металиленов не увенчались успехом.

В случае гермилена **3** с *трет*-бутильными заместителями сигнал исходных радикалов пропал, при этом сигнал от анион-радикальной формы лиганда не появлялся даже при 210К. Таким образом зарегистрировать анион-радикальную форму N,N' -диалкил замещенного фенантрениидимина на данный момент не удастся ни в случае гермилена, ни в прошлых работах при восстановлении диимина литием и координацией на карбонил родия [16].

Реакции с участием неподеленной электронной пары [147]

Одним из удобных методов получения комплексов переходных металлов со смешанными лигандами является замещение CO в карбонильных комплексах. Этот метод использовался для получения комплексов с одним и более координированными металиленами [148, 149]. Для изучения способности полученных в настоящей работе гермиленов и станнилена

выступать в роли нейтральных лигандов были проведены реакции с карбонил никеля и нонакарбонил дижелеза.

Взаимодействие гермилена **1** с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в ТГФ (Схема 2.10) протекает достаточно быстро, приводя к изменению окраски с желтой на бледно-зеленую и видимому газовыделению.

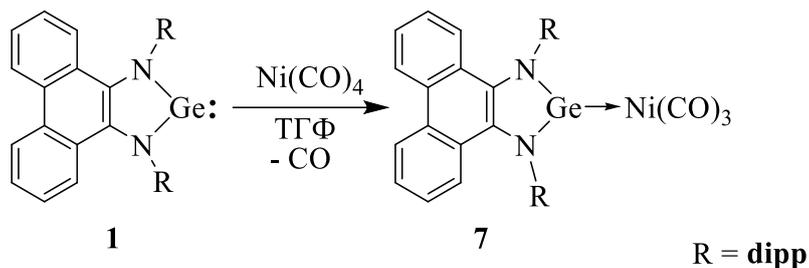


Схема 2.10

С $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ реакция проходит значительно медленнее и сопровождается изменением цвета с желтой на оранжевую (Схема 2.11).

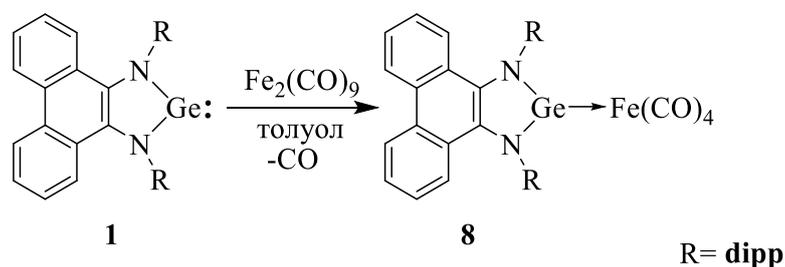


Схема 2.11

После удаления CO и концентрирования смесей комплексы были выделены в индивидуальном виде. Они представляют собой зеленоватый **7** и оранжевый **8** мелкокристаллические порошки, стабильные в инертной атмосфере. В спектрах ЯМР ^1H для **7** и **8** наблюдаются сигналы протонов симметричного фенантрендиамидного фрагмента гермиленового лиганда, несколько сдвинутые в сильные поля по сравнению с исходным **1**. В спектрах ЯМР ^{13}C отчетливо видны сигналы карбонильных атомов углерода около 200 м.д. В ИК-спектрах обоих соединений наблюдаются полосы колебаний CO в области характерной для терминальных карбонильных лигандов.

Попытки заместить в комплексах более одной СО-группы не увенчались успехом даже при кипячении **7** и **8** с избытком исходного гермилена **1**.

Для оценки электронодонорных свойств лигандов в комплексах $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, как показано Толманом [150], можно использовать значения волновых чисел (ν , cm^{-1}). Согласно проведенному им исследованию, максимальные волновые числа колебаний СО-лигандов в ИК-спектрах зависят от характеристик L и для фосфиновых лигандов находятся в диапазоне от 2056 (P^tBu_3) до 2110 cm^{-1} (PF_3). В соединении **7** $\nu_{(\text{max})}$ равняется 2078 cm^{-1} , что приближает его по электронным свойствам к фосфитным лигандам - $\text{P}(\text{OEt})_3$ (2077 cm^{-1}) и $\text{P}(\text{OMe})_3$ (2079 cm^{-1}). Это подтверждает электронно-богатую природу гермилена **1**, однако в ряду изученных гермиленов он является лучшим π -акцептором - $[\text{Ge}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ (2047 cm^{-1}) [151], $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PMe}_3]$ (2056 cm^{-1}) [152], $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ (2057 cm^{-1}) [153] и $[\text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ (2070 cm^{-1}) [154].

При проведении реакций карбониллов металлов со станниленом **2** изменений в смесях не наблюдается и выделить какие-либо продукты не удастся. В литературе, тем не менее, имеются сообщения о комплексах станниленов, выступающих как донорные лиганды [155-158]. Неактивность соединения **2**, в нашем случае, может быть связана с влиянием расширенной π -системы фенантрена на неподеленную пару олова.

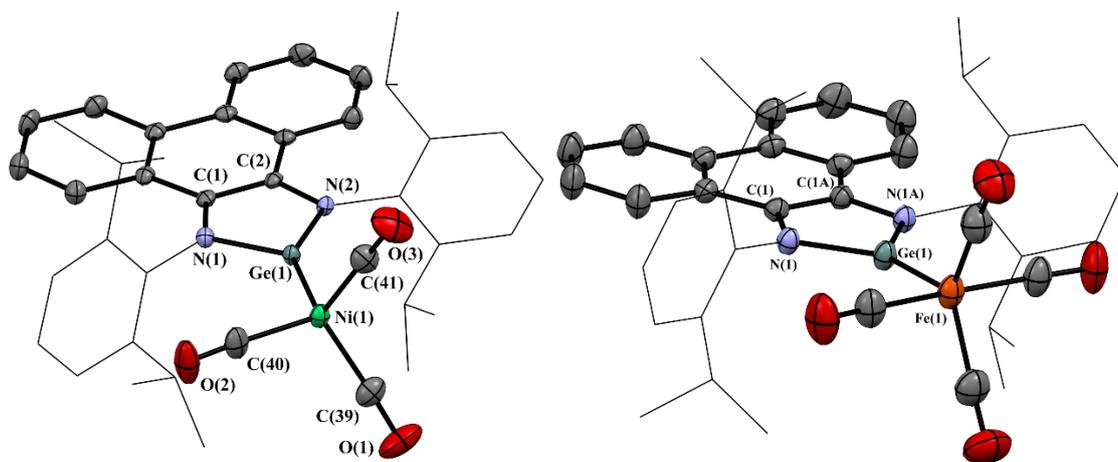


Рис. 2.5. Молекулярные структуры комплексов **7** (слева) и **8** (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью.

Молекулярная структура комплексов **7** и **8** установлена методом РСА (Рис. 2.5). Атом Ge(1) в обоих соединениях расположен в плоскости дииминового фрагмента NCCN, его заместители находятся в углах слегка искаженного треугольника. Отклонения Ge(1) от плоскости NCCN составляют 0.02 Å (**7**) и 0.04 Å (**8**). Сумма углов между заместителями вокруг атома Ge(1) равна 360°. Расстояние Ge(1)-Ni(1) в **7** равно 2.2913(3) Å (Таблица 1), лежит в диапазоне, характерном для родственных соединений (2.283(2)-2.320(1) Å) [152-154, 159]. Расстояние Ge(1)-Fe(1) в **8** (2.2679(5) Å) немного короче расстояния Ge(1)-Ni(1) в **7** и близко к значению длины связи германий-железо в комплексе Fe(CO)₄(Ge(OC₆H₂Bu^t₂-2,6-Me-4)₂) (2.240(2) Å [160]).

Таблица 1 – Избранные длины связей в комплексах **7,8**

7		8	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ge(1)-N(1)	1.8334(13)	Ge(1)-N(1)	1.8233(14)
Ge(1)-N(2)	1.8333(13)	Ge(1)-N(1A)	1.8233(14)
Ge(1)-Ni(1)	2.2913(3)	Ge(1)-Fe(1)	2.2679(5)
N(1)-C(1)	1.396(2)	N(1)-C(1)	1.404(2)
N(2)-C(2)	1.405(2)	N(1A)-C(1A)	1.404(2)
C(1)-C(2)	1.397(2)	C(1)-C(1A)	1.396(3)

Реакции окислительного присоединения [147]

Способность металиленов вступать в реакции окислительного присоединения с сохранением целостности N-гетероцикла представляет определенный интерес. Например, взаимодействие металиленов с серой аналогично способу получения прекурсоров неорганических кластеров с полупроводниковыми свойствами [161, 162]. Также, оловоорганические халькогенидные кластеры демонстрируют нелинейное оптическое поведение

составляющие 1.417, 1.426 и 1.392 Å соответственно (Таблица 2), свидетельствуют о сохранении дианионного состояния органического лиганда. Структура комплекса **9** аналогична ранее полученным сульфидным производным гермиленов с диамидными лигандами [165-167]. Следует отметить, что в отличие от двухкоординационных гермиленов, трехкоординационные в подобных реакция образуют соединения с двойной C=S связью [168-172].

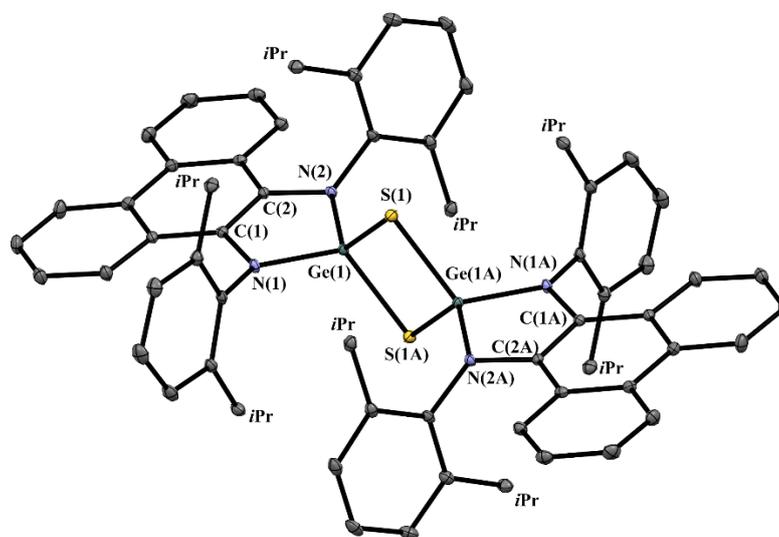


Рис. 2.6. Молекулярная структура **9**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью.

С $\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{CO})_6$ в реакцию вступают оба металлilена **1** и **2**. В случае станнилена **2** промежуточный комплекс $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Sn}$ оказался неустойчивым, и в ходе реакции превратился в неорганическое соединение $(\mu_4\text{-SnS})\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}$ (Схема 2.13). Подобное поведение свойственно также гермилена и станниленам на основе пространственно-затрудненных *o*-аминофенолов [173, 174].

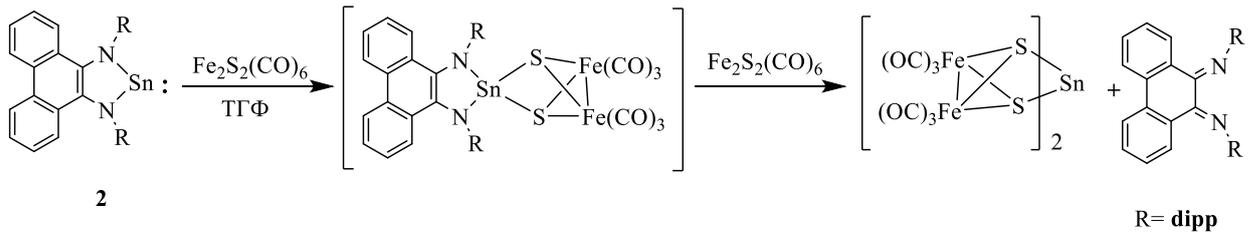


Схема 2.13

Однако в случае гермилена **1** продукт внедрения по связи S-S устойчив и его удастся выделить с хорошим выходом в виде темно-коричневого мелкокристаллического порошка (Схема 2.14).

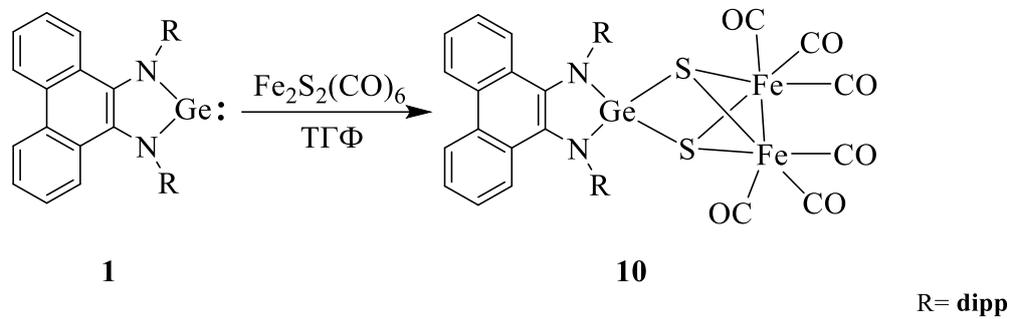


Схема 2.14

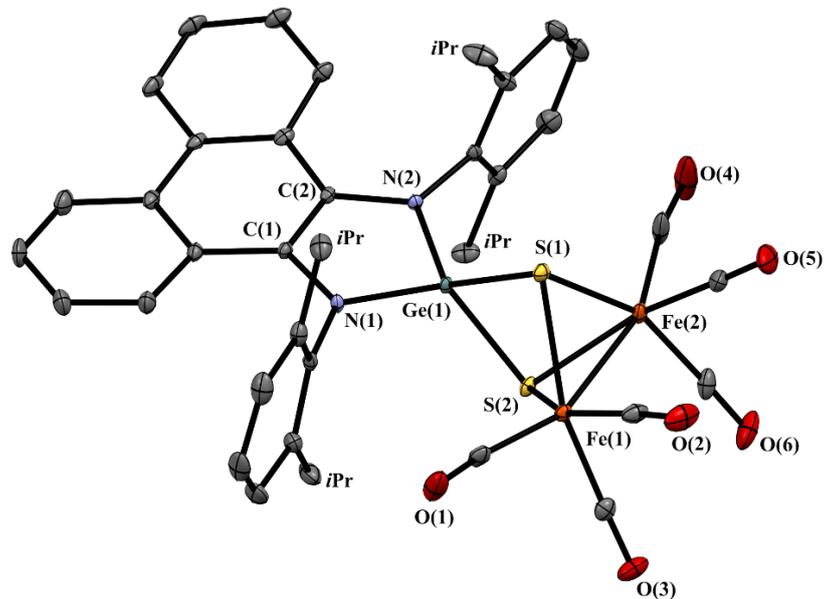


Рис. 2.7. Молекулярная структура **10**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью.

^1H ЯМР спектр соединения **10** содержит набор сигналов симметричного фенантрендиамидного фрагмента. ^{13}C ЯМР спектр содержит сигналы карбонильных атомов при 206 м.д. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при 1990, 1981, 2042 и 2077 см^{-1} , характеристичные для терминальных CO. Структура соединения **10** определена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 2.7). В нем атом германия связан с двумя атомами серы, являющимися мостиками между $\text{Fe}(\text{CO})_3$ фрагментами.

Можно отметить, что несмотря на изменение степени окисления атома Ge и его координационного окружение, существенного изменения длин связей Ge-N при переходе от комплексов **7**, **8** к **9**, **10** не происходит (Таблица 1, Таблица 2). В то же время связи C-N заметно удлиняются. Эту закономерность можно связать с нарушением ароматичности пятичленного гетероцикла при окислении германиевого центра до четырехвалентного в соединениях **9,10**.

Таблица 2 – Избранные длины связей в **9**, **10**

9		10	
СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$	СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$
Ge(1)-N(1)	1.8261(12)	Ge(1)-N(1)	1.817(2)
Ge(1)-N(2)	1.8308(12)	Ge(1)-N(2)	1.819(2)
Ge(1)-S(1)	2.2186(4)	Ge(1)-S(1)	2.2405(8)
Ge(1)-S(1A)	2.2435(4)	Ge(1)-S(2)	2.2355(8)
N(1)-C(1)	1.417(2)	N(1)-C(1)	1.418(4)
N(2)-C(2)	1.426(2)	N(2)-C(2)	1.417(4)
C(1)-C(2)	1.392(2)	C(1)-C(2)	1.389(4)
		S-Fe	2.3049(9)-2.3114(9)
S(1)...S(1A)	3.292(1)	S(1)...S(2)	2.998(1)
Ge(1)...Ge(1A)	3.0121(3)	Ge(1)...Fe(1)	3.1688(6)
		Ge(1)...Fe(2)	3.1563(5)
		Fe(1)-Fe(2)	2.4644(6)

Таким образом, N,N'-диарил замещенные фенантрндиимины способны стабилизировать низковалентное состояние германия и олова. Показано, что гермилен на основе N,N'-бис-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-9,10-фенантрндиимина способен вступать в реакции как за счет изменения степени окисления органического лиганда или элемента, а также образовывать комплексы с кислотами Льюиса за счет неподеленной электронной пары (Схема 2.15).

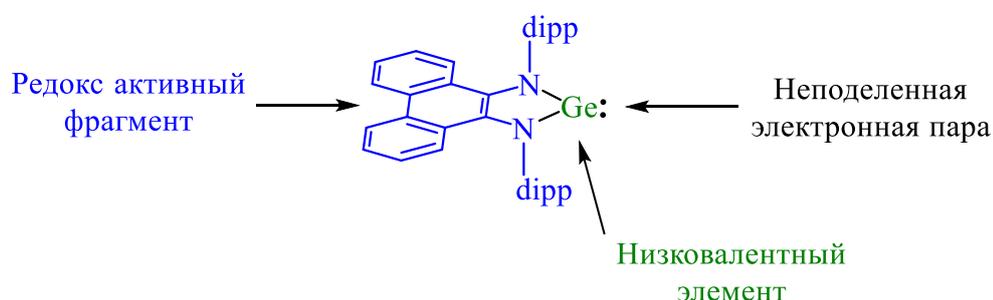


Схема 2.15

После чего были начаты исследования соединений 15 группы.

2.4. Соединения элементов 15 группы [175]

Для изучения возможности образования низковалентных производных элементов 15 группы со связью E-E на базе фенантрндииминов следующего вида (Схема 2.16) были применены методики получения галогенсодержащих соединений элементов 15 группы с диазидиеном в дианионной форме.

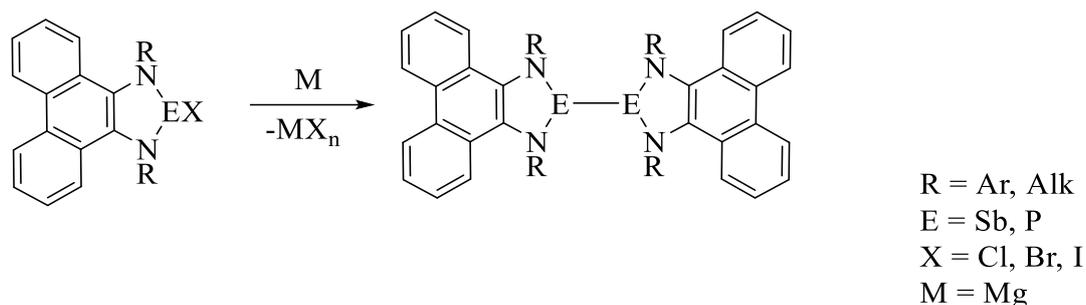


Схема 2.16

На первом этапе апробировали взаимодействие дианионных солей дииминов, взяв в качестве реагентов дилитиевые и магниевые комплексы диимина, с тригалогенидами сурьмы.

Литиевое производное дианинона фенантрендиимина получали путем взаимодействия лиганда с избытком металлического лития. Для получения аналогичного производного магния необходима активация металла иодом. Реакция образования диамида магния не идет даже на очищенной поверхности металла. Однако, в присутствии соли металла, образующейся в ходе реакции с галогеном, она протекает, через активирующее комплексообразование с MgI_2 [176, 177] (Схема 2.17).

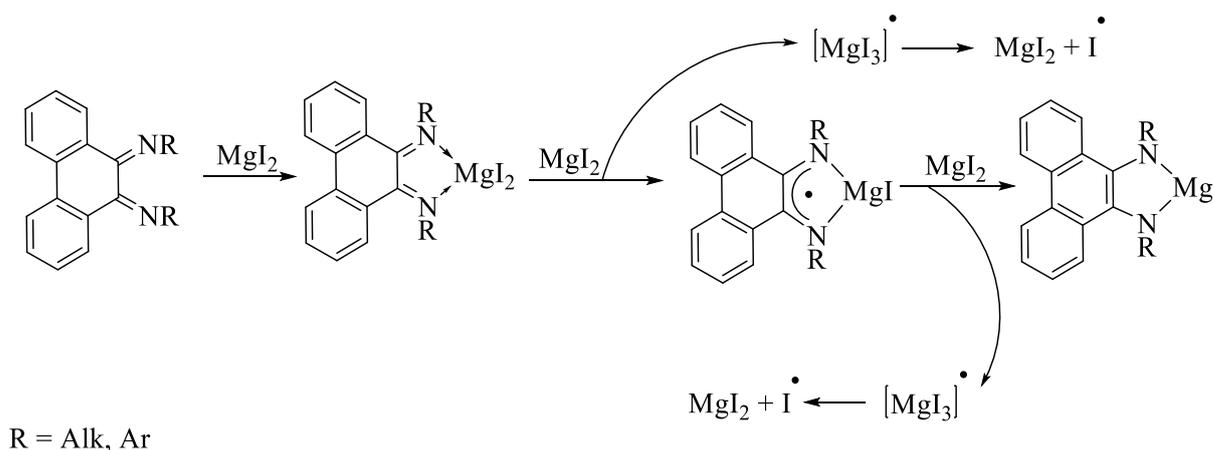


Схема 2.17

Оказалось, что реакции между дилитиевыми или магниевыми фенантрендиамидами с галогенидами сурьмы сопровождаются выпадением металлической сурьмы и выделением исходного диимина.

В реакции с дилитиевой солью дипр-замещенного диимина было обнаружено, что масса выпавшего металла составляет $2/3$ от сурьмы, содержащейся в тригалогениде, что позволило предположить следующий путь реакции (Схема 2.18).

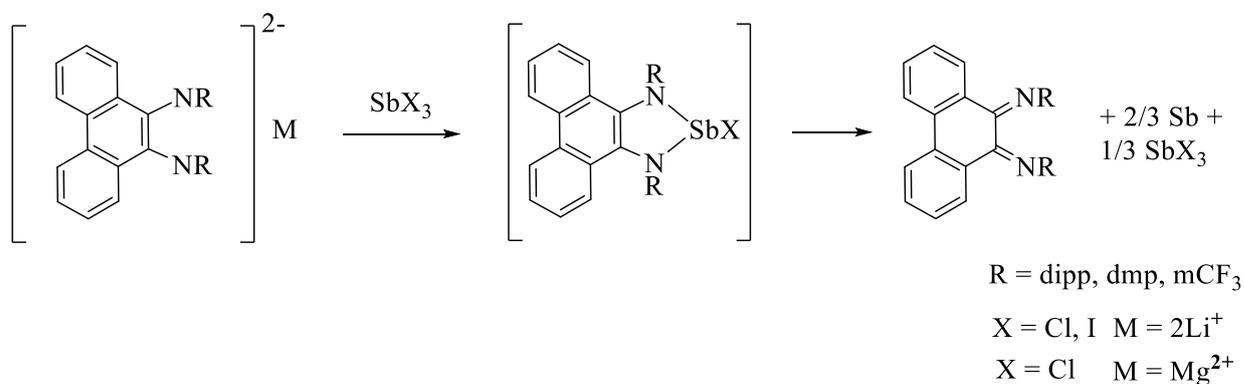


Схема 2.18

Предполагая, что неустойчивость образующегося диазастибола может быть обусловлена большими стерическими затруднениями 2,6-ди-изо-пропилфенил- замещенного диимина, мы решили использовать лиганд с менее объемными заместителями. Но реакции между дилитиевым или магниевым производным N,N-бис(2,6-диметилфенил)-замещенного диимина с галогенидами сурьмы в аналогичных условиях привели к таким же результатам. При использовании наиболее акцепторного фенантрендиимина с 3-трифторметилфенильными заместителями наблюдается такой же результат (Схема 2.18).

Таким образом, N-гетероциклические стиболы на базе фенантрендииминов нестабильны и разлагаются с выделением элементарной сурьмы, независимо от стерических и электроноакцепторных свойств лигандов.

Для получения аналогичных соединений с фосфором на базе фенантрендииминов было решено применить описанный в литературе [110] метод синтеза из диамина и трихлорида фосфора, в присутствии триэтиламина.

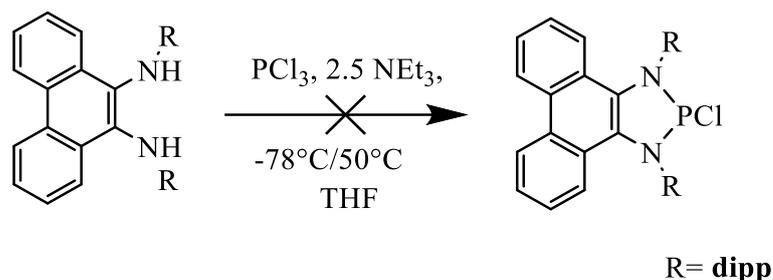


Схема 2.19

Однако при проведении реакции фенантрендиаминa с PCl_3 изменений в реакционной смеси не наблюдаются как при -78°C , так и при нагревании до 50°C . Единственным соединением, выделенным из смеси, был исходный диамин - методика оказалась непригодной для фенантрендиаминов (Схема 2.19).

Для изучения возможности образования Cl-NHR из дианионных солей дииминов и тригалогенидов фосфора провели реакции между литиевыми или магниевыми производными дииминов с трихлоридом фосфора. Однако по данным ЯМР в смеси образуется несколько продуктов, разделению которых мешает присутствие неорганических солей.

В литературе известна методика получения Br-NHR с применением циклогексена в качестве акцептора брома, которая применялась для бисиминоаценафтенa [120]. Удобство методики заключается в мягких условиях протекания и отсутствии неорганических солей, затрудняющих выделение продукта. Применив ее, нам удалось получить 2-бром-диазафосфолены на основе диарил-замещенных дииминов (Схема 2.20).

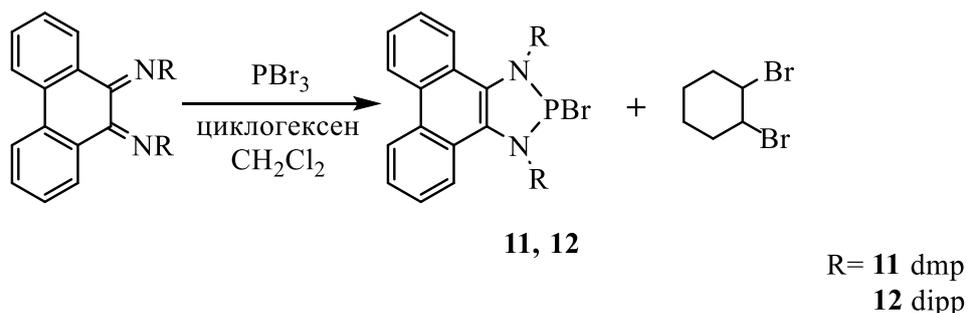


Схема 2.20

Полученные соединения представляют собой светло-коричневые порошки, нерастворимые в углеводородах и ограниченно растворимые в ароматических предельных.

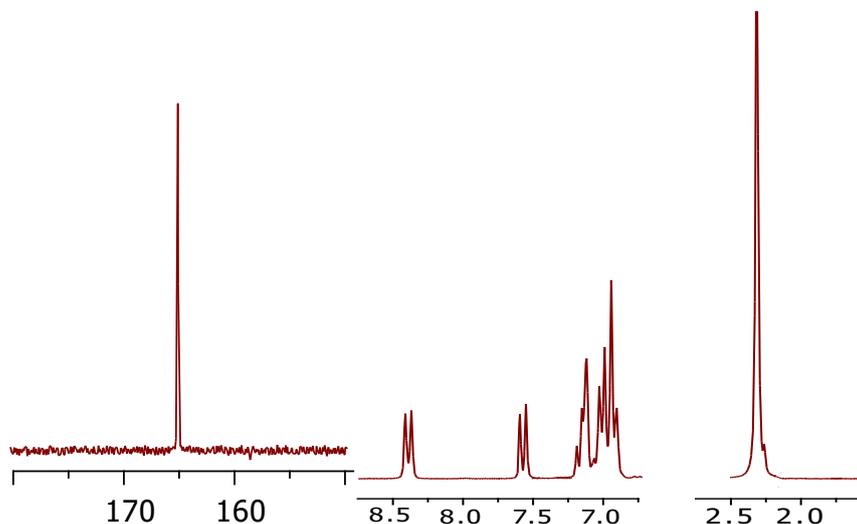


Рис. 2.8. Фрагменты спектров ЯМР ^1H (справа) и ^{31}P (слева) для диазафосфолена **11**.

На ^1H ЯМР спектре **11** наблюдаются протоны от фенантреновой части, имеется синглет от метильных групп, что говорит о симметричности диамидного фрагмента. В ^{31}P спектре обнаружен один пик в районе 164 м.д. (Рис. 2.8), что коррелирует с аналогичными соединениями на основе DAD и BIAN [120, 121].

Кристаллы соединения **11**, пригодные к РСА, были получены из толуола. Молекулярная структура 2-бromo-N,N'-бис-(2,6-диметилфенилимино)-9,10-фенантрен-(1,3,2)диазафосфолена полностью согласуется с ЯМР спектрами (Рис. 2.9). Соединение симметрично, молекулы в ячейке имеют упаковку «скошенной» стопки вдоль оси a , с расстоянием между фенантреновыми частями около 3.827 Å. Длины связей в NCCN-фрагменте указывают на дианионную форму фенантрендииминового лиганда. Связь P-Br образует угол 67.9° с плоскостью фенантрендииминового лиганда.

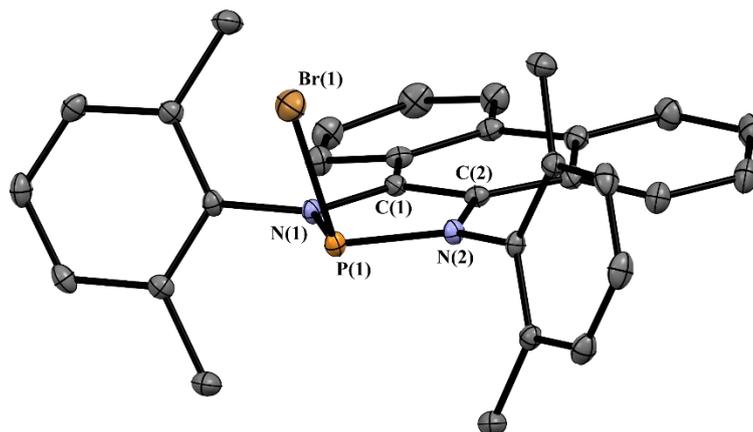


Рис. 2.9. Молекулярная структура соединения **11**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Избранные длины связей, Å: P(1)-N(1) 1.6745(11), P(1)-N(2) 1.6766(11), P(1)-Br(1) 2.5296(4), N(1)-C(1) 1.4133(16), N(2)-C(2) 1.4120(16), C(1)-C(2) 1.3795(17).

В спектре ЯМР ^{31}P для соединения **12** также наблюдается один пик на 165.5 м.д., характерный для трехвалентного фосфора. В ^1H ЯМР присутствуют сигналы от 14 ароматических протонов, септет и два дублета *изо*-пропильных групп. Это позволяет предположить, что строение соединения **12** аналогично **11**.

Полученные соединения **11** и **12** крайне чувствительны к влаге и при недостаточно тщательной очистке ЯМР растворителей от воды регистрируемые спектры содержат примеси. Для изучения продуктов гидролиза добавили к раствору диазафосфолена в тетрагидрофуране каплю воды. Полученные продукты кристаллизовали из смеси ТГФ/ Et_2O на воздухе, в результате чего выделили желтые кристаллы, которые изучили методами ЯМР и ИК.

В ^{31}P ЯМР спектре без подавления расщепления на протонах соединения **14** (Схема 2.21) был обнаружен дублет с константой 642 Гц, что говорит о связи P-H, а хим. сдвиг в 9.4 м.д. свидетельствует о пятивалентном состоянии фосфора. В ^1H ЯМР спектре проявляется синглет около 10.5 м.д., являющийся частью дублета на 8.8 м.д. с константой 642 Гц. Также в спектре наблюдаются

сигналы от несимметричных *изо*-пропильных групп, что говорит об изменении окружения у центрального атома фосфора (Рис. 2.10).

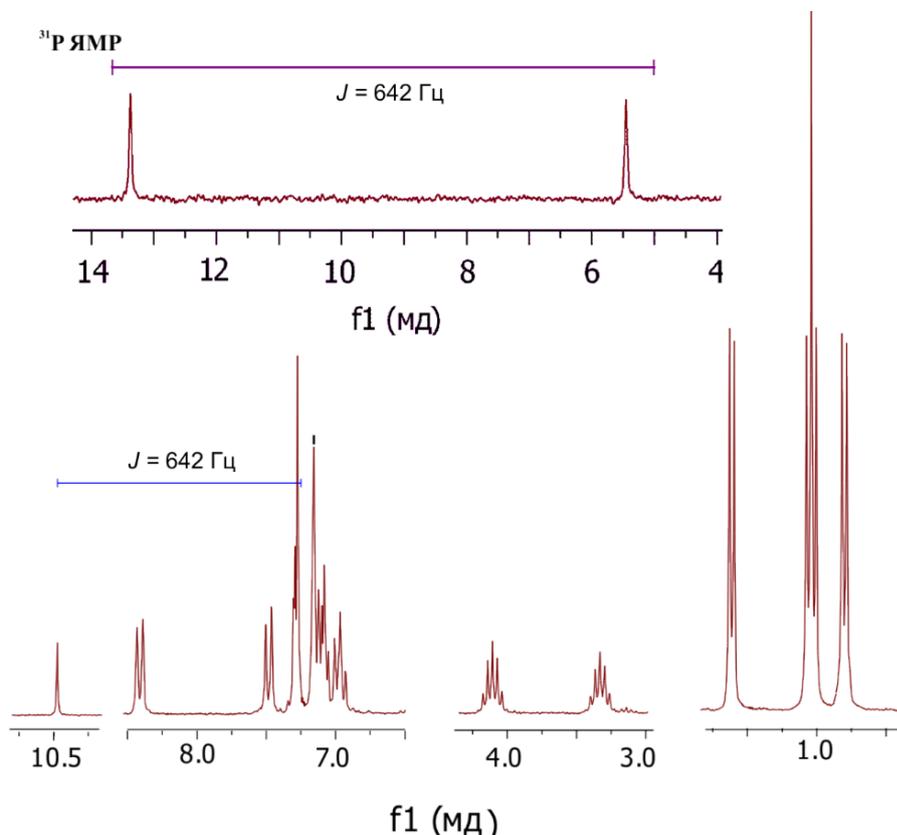


Рис. 2.10. Фрагменты спектров ЯМР ^1H (снизу) и ^{31}P (сверху) для фосфоленоксида **14**.

Спектры соединения **13** обладают аналогичными особенностями: дублет в ^{31}P ЯМР спектре без подавления на 4.67 м.д. с константой 644 Гц, сигналы от двух метильных групп у заместителей при азотах и дублет на 8.6 м.д. с константой 644 Гц в ^1H спектре.

Наличие связи Р-Н подтверждается также данными ИК-спектроскопии - интенсивны пики 2380 см^{-1} для **13** и 2360 см^{-1} для **14**, являются характерными для подобных соединениях [178]. Предполагаемая схема гидролиза включает в себя образование фосфинистой кислоты, которая переходит в фосфоленоксид в результате таутомерного превращения (Схема 2.21).

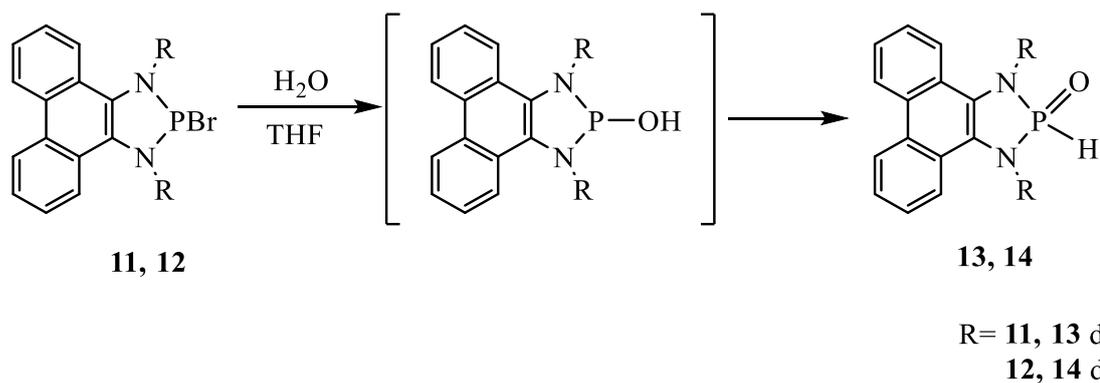


Схема 2.21

Строение полученных диазафосфенокислов также подтверждается методом РСА (Рис. 2.11).

В литературе [179] есть сообщение, что подобные фосфенокисды были зарегистрированы при взаимодействии галоген-NHP на базе DAD с водой при пониженной температуре. При повышении температуры до комнатной получается смесь продуктов из-за разрушения гетероциклической системы. В случае фенантредииминов фосфенокисды синтезируются при комнатной температуре и обладают более высокой стабильностью.

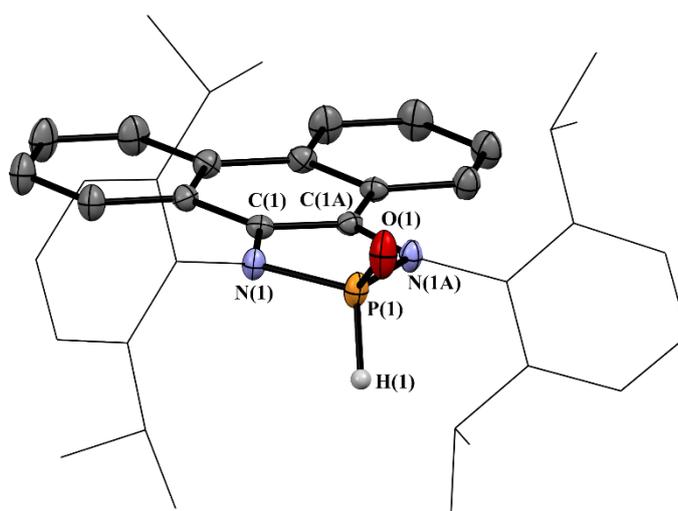


Рис. 2.11. Молекулярная структура соединения **14**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены для наглядности. Избранные длины связей Å: P(1)-O(1) 1.436(2), P(1)-N(1) 1.6562(11), P(1)-H(1) 1.310(10), N(1)-C(1) 1.4200(15), C(1)-C(2) 1.371(3)

Как известно из литературы [121], NHP на базе диазидиенов подвергаются дегаллоидированию с помощью магния, что приводит к образованию дифосфолонов с лабильной P-P связью.

В случае фенантредииминов реакция с магнием для **11** протекает с изменением цвета с бледно-желтого на темно красный в течении 30 мин, для *dirp*- замещенного **12** цвет изменяется на темно-зеленый, но при охлаждении раствор обратимо краснеет (Схема 2.22). Получающийся продукт не кристаллизуется из реакционной смеси, а наличие бромида магния затрудняет очистку при смене растворителя. Дополнительные трудности создает тот факт, что продукт димеризации еще более чувствителен к влаге, чем исходный Br-NHP, из-за чего гидролизуется даже при взаимодействии с влагой, адсорбированной в вакуумируемой системе с образованием фосфолоксидов **13**, **14**. Для получения ЯМР спектров дифосфолонов было проведено дегаллоидирование **11,12** непосредственно в ЯМР трубке. При комнатной температуре для диметилфенил- замещенного фосфолоенбромида наблюдается уменьшение пика исходного соединения при 164 м.д. и накопление сигнала дифосфолона при 161 м.д., тогда как для ди-*изо*-пропилфенил- замещенного уменьшение пика бромида при 165 м.д. не приводит к образованию новых сигналов. Зафиксировать уширенные ^{31}P и ^1H спектры для него удалось только при понижении температуры до 220 К. По-видимому, такое поведение связано с возрастающим экранированием фосфора при переходе от 2,6-диметилфенильного заместителя к 2,6-ди-*изо*-пропилфенильному, что повышает стабильность фосфинильного радикала и степень диссоциации димера, что было доказано методом спектроскопии ЭПР.

При исследовании реакционных смесей методом ЭПР были зарегистрированы фосфор-центрированные радикалы. Их спектры представляют собой дублет квинтетов (Рис. 2.12), обусловленный расщеплением неспаренного электрона на ядре фосфора ^{31}P (45 Гс) и двух

эквивалентных ядрах азота ^{14}N (4 Гс). При понижении температуры до 273К сигнал радикала от диметилфенил- замещенного дифосфоленна исчезает, тогда как его ди-*изо*-пропилфенил- замещенный аналог сохраняет ЭПР сигнал даже при 220К. Это говорит о рекордно низкой температуре диссоциации данного представителя ряда димерных диазафосфоленов. В литературе описаны аналогично ведущие себя диазадифосфолены на основе DAD и фенилендиамина, однако все они диссоциируют при температурах существенно выше 273К [92, 122, 123].

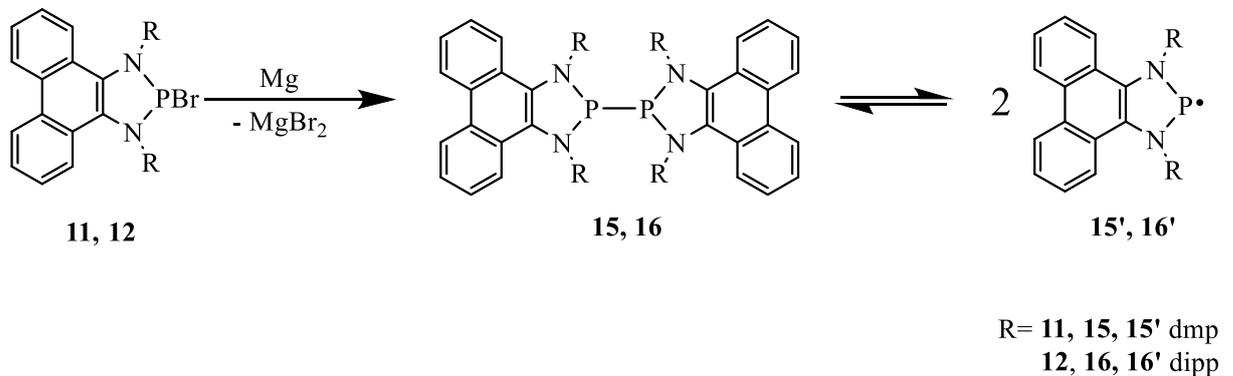


Схема 2.22

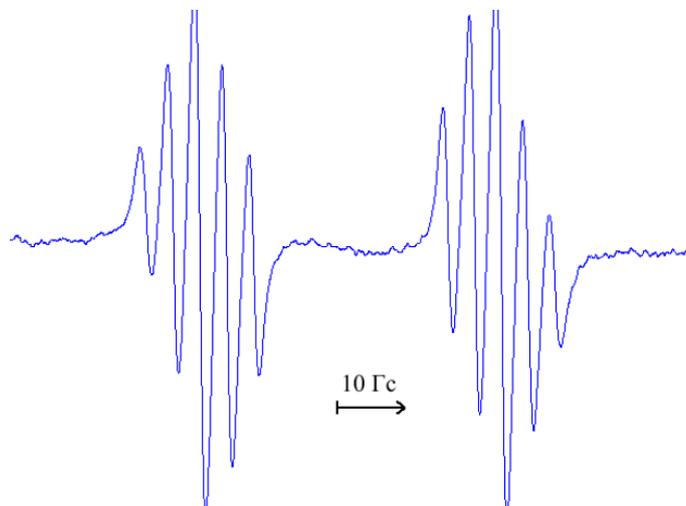


Рис. 2.12. Спектр ЭПР для фосфор-центрированного радикала **16'** при 293 К в толуоле. Параметры спектра: $g=2.0020$, $a(^{31}\text{P}) = 45.5$ Гаусс, $a(^{14}\text{N}) = 4.02$ Гаусс (2N).

Для радикала **15'** на основе dmp- замещенного фенантредиимина спектр имеет аналогичную структуру. Параметры спектра: $g = 2.0022$, $a(^{31}\text{P}) = 44.9$ Гаусс, $a(^{14}\text{N}) = 3.9$ Гаусс (2N).

Легкая диссоциация на фосфинильные радикалы делает дифосфолены **15,16** удобными прекурсорами для получения металлокомплексов в мягких условиях. Из-за высокой чувствительности в дальнейшем они использовались без отделения от MgBr_2 .

2.5. Синтез фосфоленовых комплексов карбониллов триады железа [180]

Для изучения реакционной способности полученных диазидифосфоленов по отношению к нульвалентным комплексам переходных металлов провели реакции с карбонилами никеля, кобальта и железа.

При прибавлении $\text{Ni}(\text{CO})_4$ к замороженному тетрагидрофурановому раствору **15** темно-красного цвета и размораживании наблюдается выделение CO , но цвет при этом остается неизменным. Через некоторое время выделение газа из холодного раствора прекращается. При дальнейшем повышении температуры до 0°C раствор медленно начинает приобретать зеленую окраску и снова выделять CO . Реакция с **16** идет аналогично, с менее выраженным разделением на стадии. Из ярко зеленых растворов удалось выделить пластинки металлическо-медного цвета в отраженном свете. Комплекс **18** оказался ограниченно растворимым в ароматических углеводородах, из-за чего получить разрешенные ЯМР спектры для него не удалось.

ИК-спектры обоих продуктов содержат характеристичные полосы поглощения 1985 и 2015 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям тройной CO связи. В ^1H ЯМР спектре **17** наблюдаются сигналы от фенантредииминового фрагмента в симметричной конфигурации, в спектре ЯМР ^{13}C кроме сигналов

от атомов углерода лиганда присутствует сигнал в области 195 м.д., характерный для углерода CO группы в карбонилах металлов. В спектре ^{31}P наблюдается смещение сигнала от 161 м.д. в исходном соединении к 289 м.д. в продукте.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный для диметилфенильного производного показал, что исследуемое соединение представляет собой димерный комплекс никеля (Рис. 2.13). Каждый атом Ni в комплексе координирует два терминальных карбонильных лиганда и два мостиковых 1,3,2-диазафосфолоновых лиганда. Металлоцикл Ni-P-Ni-P плоский, окружение атома никеля имеет геометрию квадратной пирамиды ($\tau_5 = 0.06$ [181]). Величина расстояния Ni(1)-Ni(1A) составляющая 2.5263(3) Å, типична для комплексов никеля с μ_2 -мостиковыми атомами фосфора [125, 182, 183]. Длины связей Ni-P равны 2.2171(2) и 2.1477(2) Å, каждый атом фосфора образует валентную связь с одним Ni(CO)₂ фрагментом и координационную с другим. В 1,3,2-диазафосфолоновом лиганде гетероцикл PNCCN практически плоский (среднее отклонение атомов от плоскости равно 0.05(2) Å).

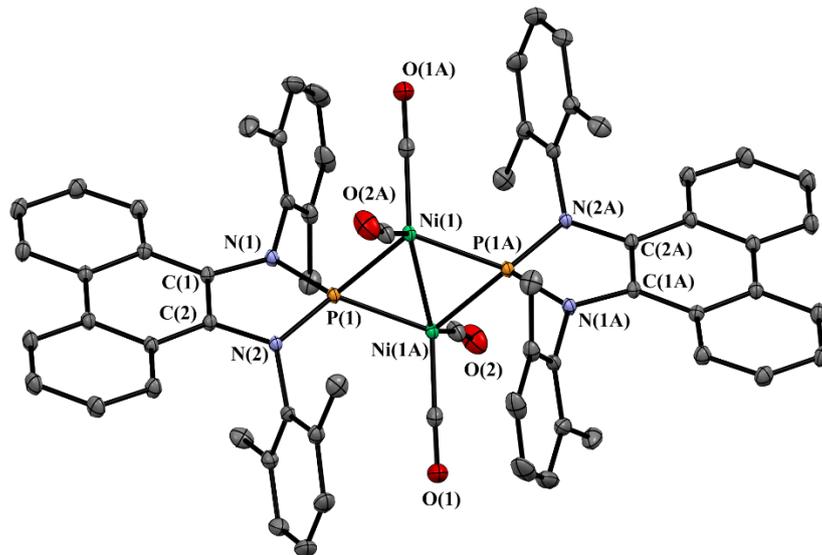


Рис. 2.13. Молекулярное строение комплекса **17**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены для наглядности. Избранные длины связей, Å: Ni(1)-Ni(A1) 2.5263(2), Ni(1)-P(1) 2.1477(2), Ni(1)-P(A1) 2.2171(2), P(1)-N(1) 1.7182(8), P(1)-N(2) 1.7163(7), N(1)-C(1) 1.4088(11), N(2)-C(2) 1.4156(11), C(1)-C(2) 1.3760(12)

В литературе имеются некоторые сообщения о подобных никелевых комплексах с дифосфинами [132, 133]. Авторами этих работ был предложен механизм образования биметаллического соединения из нейтрального комплекса, где молекула дифосфина координируется на два фрагмента $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Комплекс $\text{Ni}(\text{I})$ получается при кипячении нейтрального комплекса в мезитилене в течение 3-4 дней только в случае тетрафенилдифосфина. Жесткие условия можно объяснить высокой температурой диссоциации использованного дифосфина.

Аналогичное поведение реакционных смесей позволило предположить тот же путь реакции в случае фенантрендииминовых диазафосфоленов (Схема 1.22). Остановка выделения CO при температуре ниже 30°C в случае 2,6-диметилфенил-замещенного фосфолена связана с образованием нейтрального комплекса с участием неподеленной пары фосфора. Дальнейшее выделение CO при повышении температуры вызвано диссоциацией P-P связи, приводящей к образованию мостикового фосфоленового комплекса. Более быстрое и мягкое протекание реакции, относительно дифосфинов, объясняется легкой диссоциацией связи P-P .

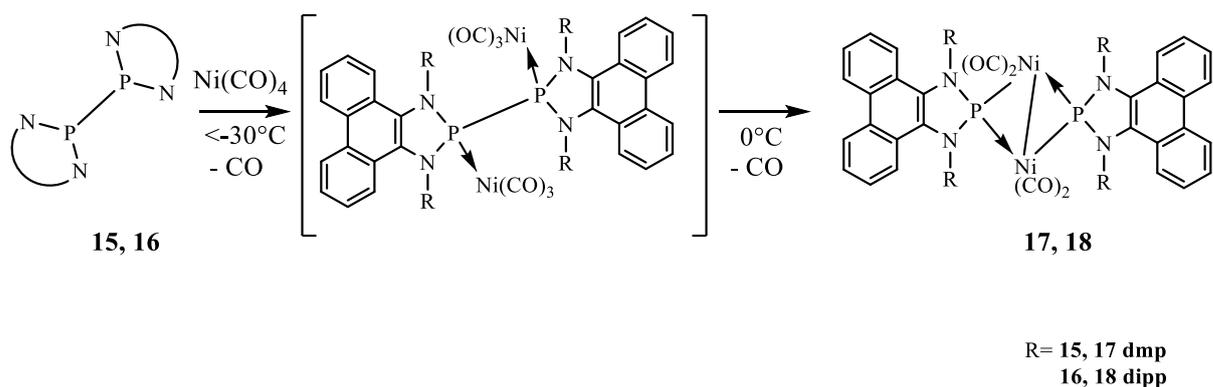


Схема 2.23

Следует отметить, что при использовании тетраалкил-замещенных дифосфинов схожий по строению комплекс $\text{Ni}(\text{I})$ получается только по ионной

реакции с участием $\text{Na}_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$, а продукт реакции распадается при температуре выше -76°C с выделением CO [183].

Реакция с карбонилем кобальта развивается иначе. При сливании холодных растворов **15**, **16** и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в тетрагидрофуране реакция не протекает, но при нагревании смеси выше 0°C наблюдается бурное выделение газа, цвет при этом практически не изменяется. По окончании реакции из раствора ТГФ были выделены бесцветные кристаллы **19**, меняющие окраску на красный при контакте с воздухом. После замены растворителя на диэтиловый эфир и отделения от осадка были получены светло-оранжевые кристаллы **20** и **21**.

При анализе продуктов методом ЯМР было обнаружено, что бесцветные кристаллы **19** из органических молекул содержат только ТГФ, тогда как в ^1H и ^{31}P ЯМР спектрах продуктов **20**, **21** присутствуют сигналы, характерные для связанных диазафосфолонов. ИК спектры комплексов содержат три полосы поглощения при 1945, 1956 и 2015 (**20**) (2020 (**21**)) cm^{-1} . С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что бесцветный продукт **19** – неизвестная ранее неорганическая соль - тетракарбонилкобальтат бромид магния (Рис. 2.14).

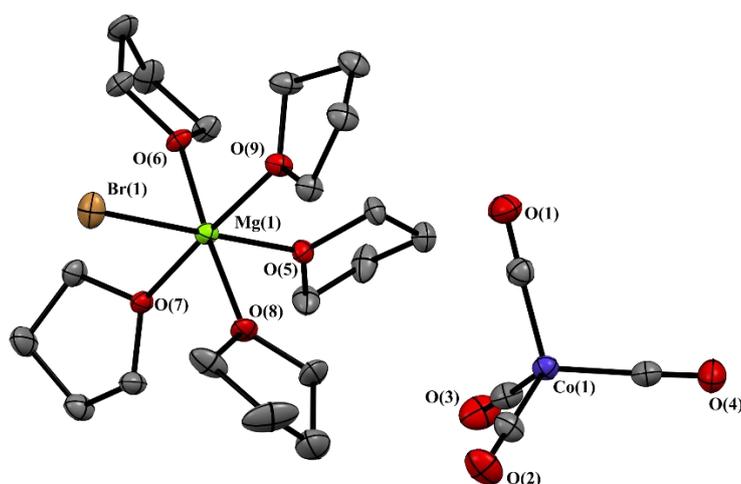


Рис. 2.14. Молекулярная структура **19** $\text{MgBr}(\text{THF})_5[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Второй продукт оказался мономерным комплексом Co(I) с диазафосфоловым лигандом (Рис. 2.15).

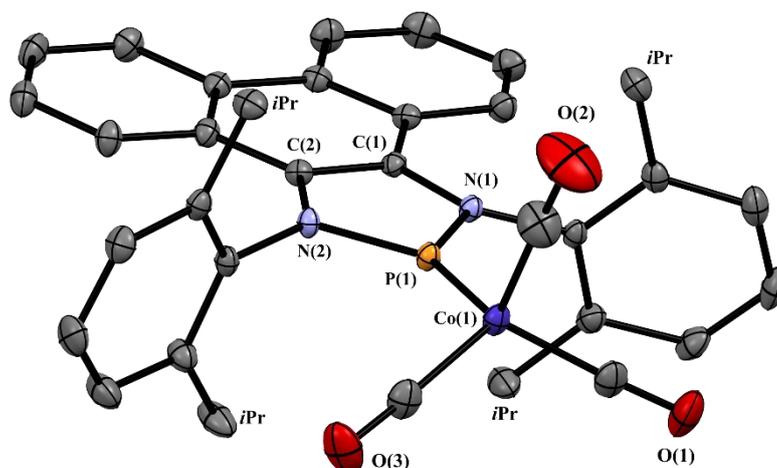


Рис. 2.15. Молекулярная структура диазафосфолового комплекса **21**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены для наглядности. Избранные длины связей, Å: Co(1)-P(1) 1.9962(4), P(1)-N(2) 1.6686(12), P(1)-N(1) 1.6729(12), N(1)-C(1) 1.4034(17), N(2)-C(2) 1.4035(18), C(1)-C(2) 1.3818(19).

При проведении реакции с дифосфоленами, очищенными от бромида магния были получены только комплексы Co(I) **20** и **21**. Наличие короткой связи Co-P (менее 2 Å) указывает на наличие в соединении формально «двойной» связи. Побочный продукт в присутствии бромида магния позволил предположить, что реакция проходит с участием фосфор-центрированных радикалов и в температурном диапазоне, где отсутствует диссоциация исходных дифосфолов, не идет (Схема 2.24).

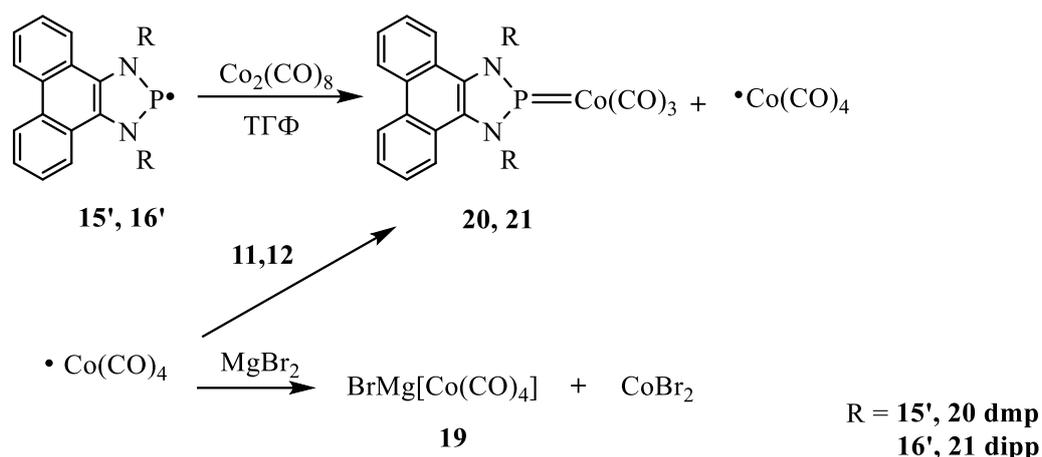


Схема 2.24

Примечательно, что продукт реакции по такому пути схож по своему строению соединению, полученному в ходе ионной реакции между 2-хлородиазфосфолом и тетракарбонилкобальтатом таллия, проведенной группой проф. Гудата [131].

Установлено, что N-гетероциклические дифосфолены **15**, **16** не реагируют с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ даже при нагревании реакционной смеси. В случае $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ дифосфолен **16** начинает реагировать при комнатной температуре. Реакция сопровождается незначительным газовыделением и изменением цвета с зеленого на темно-красный. Об окончании реакции судили по исчезновению нерастворимого $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Образование карбонила железа детектировали масс-спектрометрически (Схема 2.25).

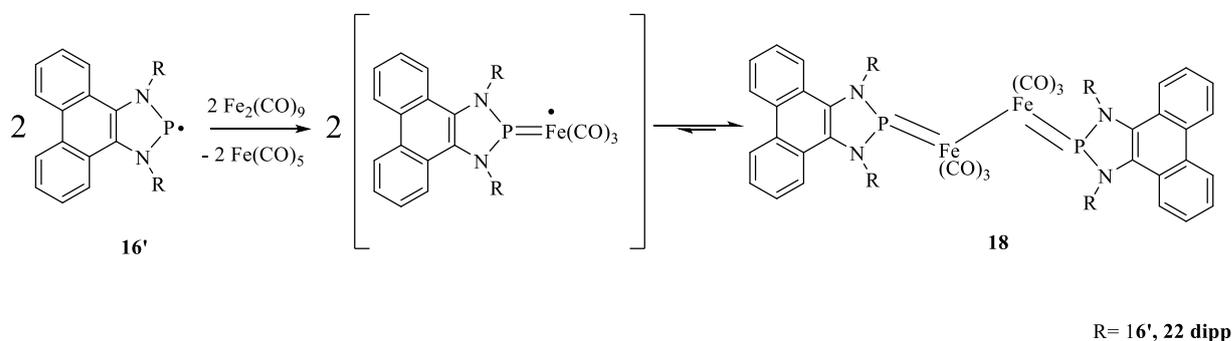


Схема 2.25

После удаления летучих компонентов комплекс **22** выделен в виде красных кристаллов из диэтилового эфира. ^1H ЯМР спектр комплекса **22**

содержит сигналы симметричного диазафосфоленового лиганда. В ^{31}P ЯМР имеется один сигнал при 243 м.д. В ИК-спектре соединения наблюдаются четыре полосы поглощения при 1924, 1940, 1957 и 2006 см^{-1} в области валентных колебаний терминальных СО.

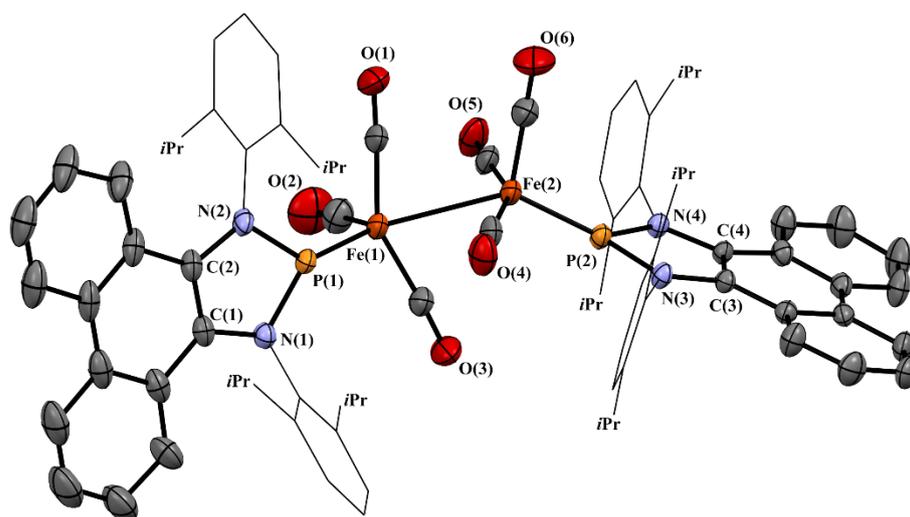


Рис. 2.16. Молекулярная структура диазафосфоленового комплекса **22**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены для наглядности. Избранные длины связей, Å: Fe(1)-Fe(2) 2.7166(5), Fe(1)-P(1) 2.0370(8), P(1)-N(1) 1.693(2), P(1)-N(2) 1.689(2), N(1)-C(1) 1.415(3), N(2)-C(2) 1.408(3), C(1)-C(2) 1.376(4).

По данным рентгеноструктурного анализа комплекс **22** представляет собой несимметричное димерное соединение со связью Fe-Fe (Рис. 2.16). Окружение атомов железа имеет искаженную квадратно-пирамидальную геометрию. Расстояния Fe-P в комплексе **22** (2.0298(8) и 2.0370(8) Å) несколько короче по сравнению с родственным димерным комплексом (2.0934(12) и 2.1047(13) Å в [184]), что, вероятно, обусловлено π -связыванием между этими атомами. В отличие от фосфидного аналога [184], диссоциация комплекса **22** на четырех-координированные железо-центрированные радикалы начинается при температурах ниже 298К. Интенсивность сигнала обратимо снижается при замораживании, однако его можно наблюдать вплоть до 220К. Спектр ЭПР представляет собой дублет (Рис. 2.17), обусловленный

расщеплением электрона на ядре ^{31}P ($a = 31.3$ Гс) и характеризуется значением g_i -фактора, равным 2.042.

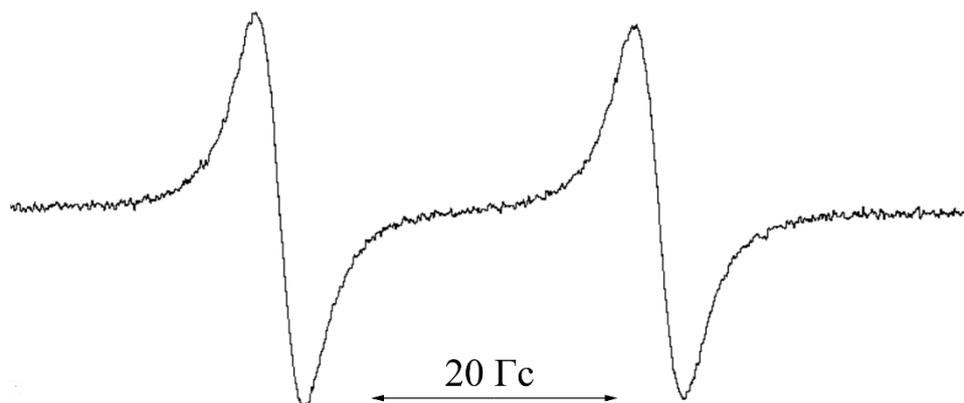


Рис. 2.17. Спектр ЭПР комплекса **22** в толуоле при 298К. $g=2.042$, $a(^{31}\text{P}) = 33.1$ Гс.

Для ответа на важный вопрос о том, к какому типу комплексов (фосфениевым или фосфидным) следует отнести соединения **17**, **21** и **22**, были дополнительно проведены квантово-химические расчеты модельных систем **17m**, **21m** и **22m** (в которых группы $i\text{-Pr}$ заменены метильными заместителями для снижения вычислительных затрат) с использованием теории функционала плотности в приближении $w\text{B97XD/6-311++G(d,p)}$, включающем дальне- и ближкодействующие дисперсионные взаимодействия.

Таблица 3 – Порядки связей по Фуззи вычисленные в приближении $w\text{B97XD/6-311++G(d,p)}$

Молекула	M–P	N–P	M–M
17m	1.04	1.23	0.56
21m	1.77	1.32	–
22m	1.74	1.30	0.71

Оптимизация геометрии выполнялась с использованием рентгеноструктурных данных в качестве стартовой точки. Были рассчитаны порядки связей в модельных молекулах по Фуззи (Fuzzy) [185] (Таблица 3).

Затем был оптимизирован изолированный катионный фосфениевый лиганд и было проведено сравнение формы граничных орбиталей полученной структуры с аналогичными орбиталями для модельных молекул. В катионной форме лиганда НСМО является р-орбиталь фосфора, содержащая неподеленную электронную пару. В комплексах **21m** и **22m** эта орбиталь также включена в НСМО и не принимает участия в образовании связей (Рис. 2.18).

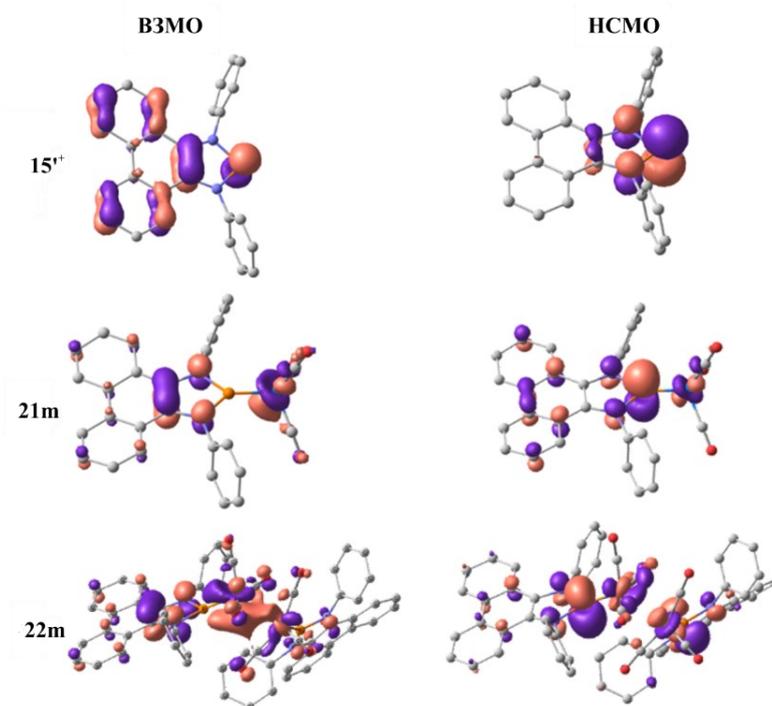


Рис. 2.18. ВЗМО и НСМО для катионной формы фосфоленового лиганда, **21m** и **22m**.

Для получения форм граничных орбиталей анионной формы фосфоленового лиганда был оптимизирован модельный комплекс NHP-MgCl. Было обнаружено, что р-орбиталь фосфора, содержащая неподеленную электронную пару принадлежит ВЗМО. Анализ орбиталей никелевого

модельного комплекса **17m** показал, что форма ВЗМО имеет вид, аналогичный анионной форме фосфоленового лиганда (Рис. 2.19).

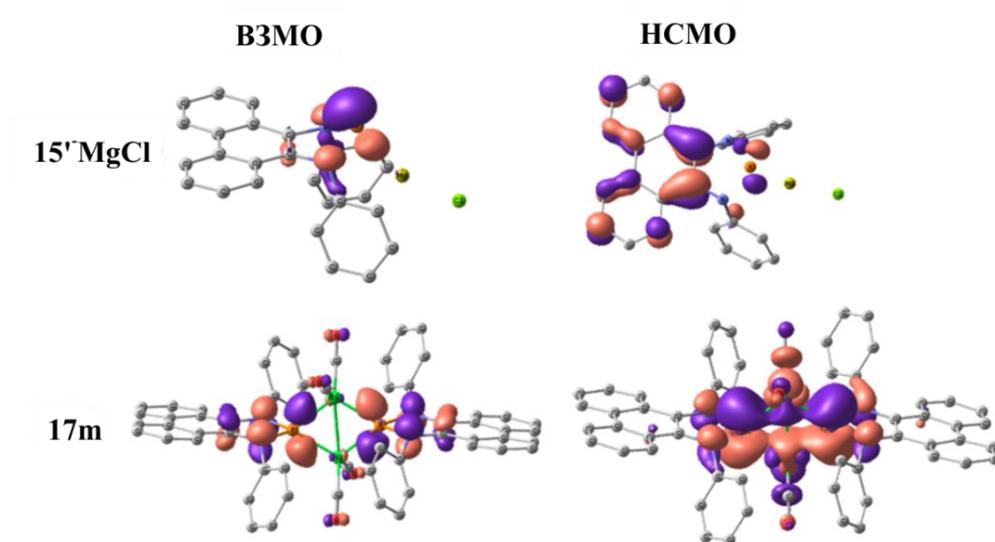


Рис. 2.19. ВЗМО и НСМО для анионной формы фосфоленового лиганда и **17m**

Таким образом, квантовохимические расчеты позволяют отнести комплексы кобальта **20**, **21** и железа **22** к фосфениевым, содержащим катионную форму диазафосфоленового лиганда, а комплексы никеля **17** и **18** – к фосфидным, с аналогичным анионом (Схема 2.26).

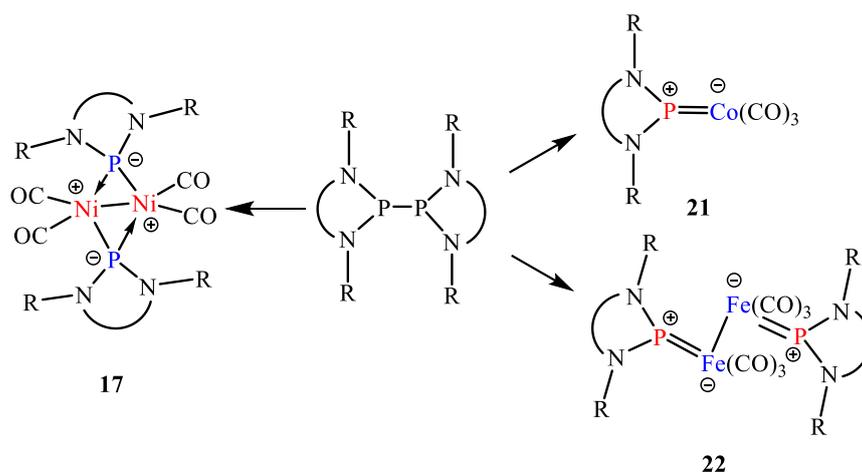


Схема 2.26

Проведенные исследования показали, что димерные диазафосфолены на основе фенантрендииминов обладают двойственной природой, и могут

реагировать как дифосфолоеновой формой, так и фосфор-центрированными радикалами, приводя к образованию низковалентных металлокомплексов переходных металлов.

2.6. Синтез фенантредииминовых комплексов переходных металлов [186]

Так как производные фенантредииминов оказались способны стабилизировать низковалентные состояния металлов триады железа мы решили изучить реакционную способность самих фенантредииминов по отношению к соответствующим карбонилам. Для этого были выбраны диимины с заместителями, различными по стерическим и электроноакцепторным свойствам: 2,6-ди-*изо*-пропилфенил - самый стерически загруженный и 3-трифторметилфенил - самый электроноакцепторный, но обладающий малой стерической загруженностью.

В качестве удобного метода синтеза металлокомплексов было выбрано окислительное присоединение дииминов к карбонилам никеля, кобальта и железа. Подобный подход позволяет получать целевые комплексы с минимальным количеством побочных продуктов.

Взаимодействие растворов дииминов в ТГФ и карбонила никеля сопровождается выделением газа и изменением цвета с красного на интенсивно-синий. Образующиеся никелевые комплексы были выделены из диэтилового эфира в виде темно-фиолетовых кристаллов с металлическим отливом. Соединения чувствительны к влаге и воздуху, разрушаясь при контакте с ними в течение 12 часов. Выделенные продукты оказались диамагнитными бис-лигандными комплексами Ni(II) с анион-радикальной формой фенантредииминов (Схема 2.27) и были охарактеризованы методами

ЯМР и ИК спектроскопии, их строение подтверждено рентгеноструктурным анализом на примере соединения **24** (Рис. 2.20).

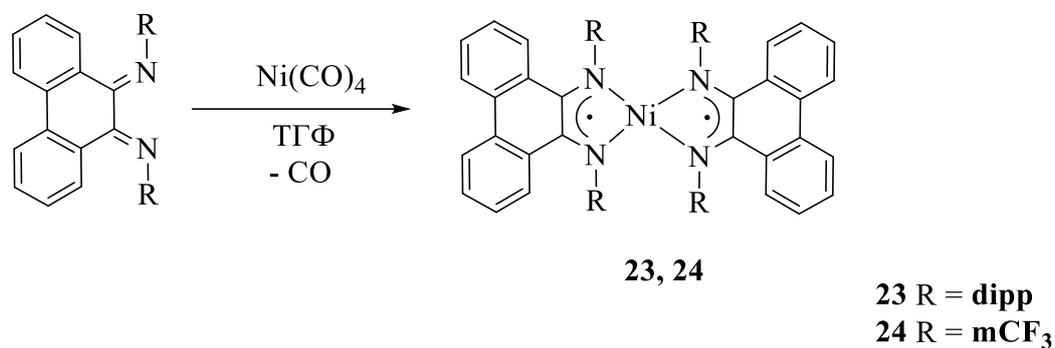


Схема 2.27

В ^1H ЯМР спектре для соединения **23** наблюдаются сигналы атомов водорода эквивалентных *i*-Pr групп арильных заместителей при атомах азота. В ^{13}C ЯМР для комплексов **23**, **24** присутствуют только наборы сигналов от фенантренидиминового лиганда. В отличие от подобных *o*-семихиноновых комплексов, имеющих плоскочватратное строение, в случае фенантренидиминов окружение атома никеля имеет геометрию искаженного тетраэдра.

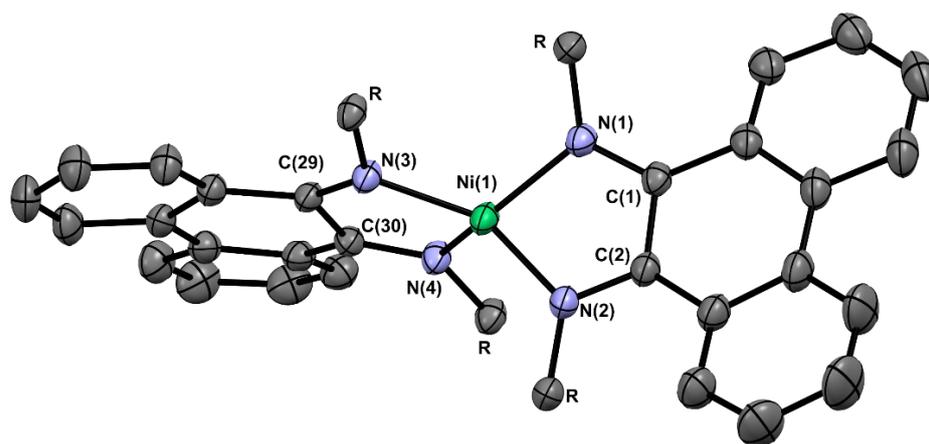


Рис. 2.20. Молекулярное строение комплекса **24**. Атомы водорода и заместители при атомах азота скрыты для наглядности. R = 3-CF₃C₆H₄. Избранные длины связей (Å): Ni(1)-N(1) 1.8938(19), Ni(1)-N(2) 1.892(2), N(1)-C(1) 1.348(3), N(2)-C(2) 1.344(3), C(1)-C(2) 1.431(3).

Длины связей C-N и C-C лежат в диапазоне 1.34 и 1.43 Å, что является типичным для анион-радикальных форм фенантрендииминов. Угол между плоскостями лигандов составляет 73.31°, что значительно больше, чем у схожего комплекса Ni(0) с двумя нейтрально координированными BIAN (50.40° [187]) и близко к комплексам Ni(II) с анион-радикалами BIAN (83.66° [188]) и *o*-дииминобензосемихинолятами (85.39° [189]).

При взаимодействии фенантрендииминов с карбонилем кобальта наблюдается выделение газа и изменение цвета на зеленый. Однако в течение 12 часов образующийся комплекс металла разлагается в инертной среде с образованием металлического зеркала на стенках ампулы.

Оказалось, что с пентакарбонилем железа фенантрендиимины не вступают в реакцию даже при нагревании смесей независимо от своих стерических\акцепторных характеристик. При использовании более реакционноспособного нонакарбониладжелеза реакция оказалась возможна только в случае *m*-трифторметилфенил- замещенного лиганда, обладающего высокой электроноакцепторностью. Её особенность - отсутствие ожидаемого выделения угарного газа (Схема 2.28). При удалении растворителя в вакуумированной системе был обнаружен летучий продукт бледно желтого цвета, который с помощью хромато-масс-спектрометрии определен как Fe(CO)₅. Оставшаяся реакционная смесь содержит два продукта, выделенные в чистом виде – интенсивно окрашенный металлокомплекс **25** и бесцветные кристаллы **26**.

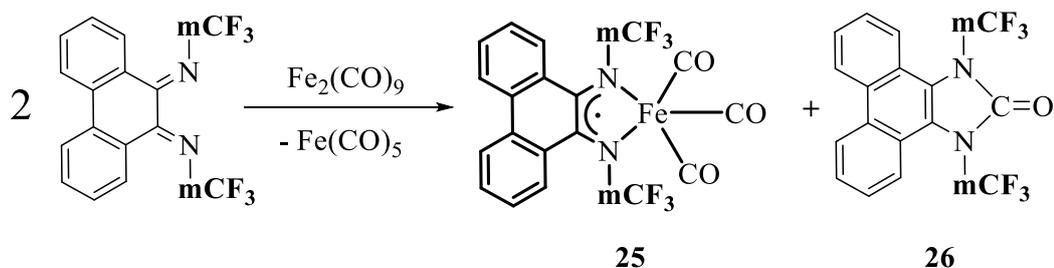


Схема 2.28

Кристаллы **25**, пригодные для РСА, были получены из диэтилового эфира. Молекула соединения **25** представляет собой пятикоординационный комплекс железа (Рис. 2.21а). Атом Fe(1) имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение. Величина τ для координационной сферы Fe(1) составляет 0.10, что близко к аналогичной величине для идеальной тетрагональной пирамиды ($\tau = 0$) [181]. Дииминовый лиганд и два карбонильных заместителя с атомами C(29) и C(30) находятся в основании пирамиды, а третий C≡O лиганд с атомом C(31) занимает апикальную позицию. Подобное строение характерно для α -дииминовых комплексов с трикарбониллом железа [50, 71]. Длины связей C-N и C-C, составляющие 1.347(3), 1.350(3) и 1.430(3) Å соответственно, характерны для анион-радикальной формы лиганда (Таблица 4). Фенантроновый фрагмент дииминового лиганда не плоский, со средним отклонением углеродных атомов в 0.14 Å.

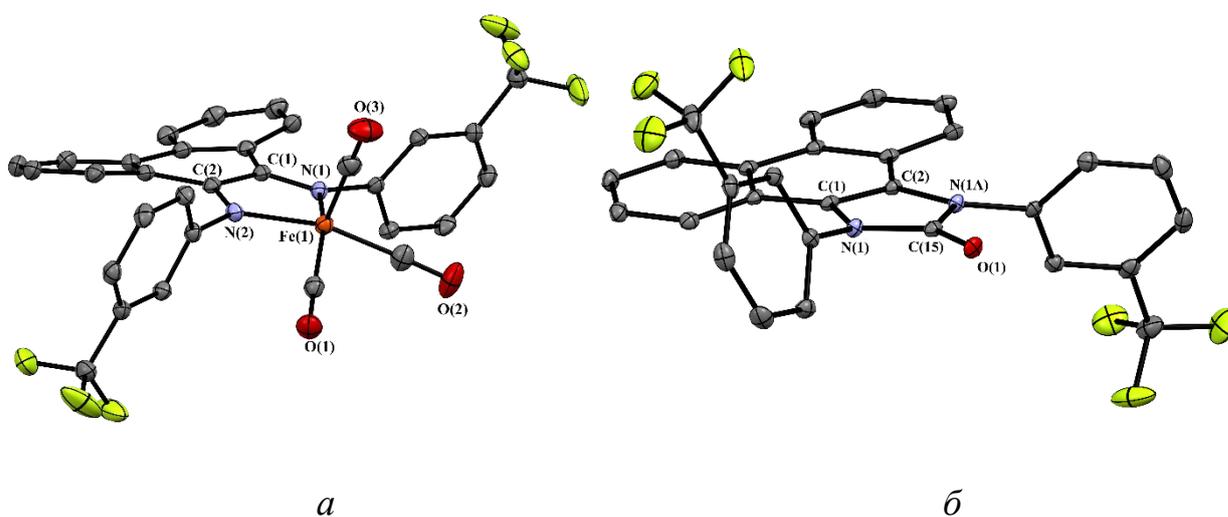


Рис. 2.21. Молекулярные структуры анион-радикального комплекса трикарбонила железа **25** (а) и соединения **26** (б). Тепловые эллипсоиды представлены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны

Бесцветные кристаллы **26** оказались плохо растворимы в ароматических и предельных углеводородах. ИК спектр соединения содержит интенсивную полосу поглощения карбонильной группы при 1695 см^{-1} . В ^1H ЯМР спектре

наблюдаются сигналы протонов фенантрендиамидного фрагмента в симметричной конфигурации. ^{13}C спектр помимо сигналов от фенантреновой части содержит пик при 154 м.д. Строение соединения **26** было определено рентгеноструктурным анализом (Рис. 2.21б). Молекула **26** симметрична, поворотная ось 2-го порядка проходит через центр связи C(1)-C(1A) и далее по связи O(1)-C(15). В отличие от комплекса **25**, фенантреновый фрагмент плоский. Среднее отклонение углеродных атомов от плоскости фенантрена составляет 0.03 Å. В молекулах **25** и **26** CF₃-группы фенильных заместителей направлены по разные стороны от плоскости фенантрендииминового лиганда. Можно отметить, что единственное упоминание о подобных продуктах при взаимодействии дииминов с карбонилами переходных металлов известно только для реакции диазабутадиена с карбонилем железа [48].

Таблица 4 – Основные длины связей (Å) в соединениях **25** и **26**

Связь	25	Связь	26
Fe(1)-C(29)	1.803(2)	C(15)-O(1)	1.222(3)
Fe(1)-C(30)	1.808(2)	C(15)-N(1)	1.383(2)
Fe(1)-C(31)	1.801(2)	N(1)-C(1)	1.405(2)
Fe(1)-N(1)	1.906(2)	C(1)-C(1A)	1.367(3)
Fe(1)-N(2)	1.909(2)		
N(1)-C(1)	1.347(3)		
N(2)-C(2)	1.350(3)		
C(1)-C(2)	1.430(3)		

Для определения свойств фенантрендииминов, влияющих на данную реакцию, был синтезирован новый представитель ряда с большой стерической загруженностью координационного узла и галогеновыми заместителями в фенантреновой части - 2,6-ди-*изо*-пропилфенил- замещенный 2,7-дибром-фенантрендиимин (**dipp2,7BrPDI**) (Схема 2.29). Для определения его

потенциала восстановления и сравнения его с другими лигандами были выполнены электрохимические исследования методом циклической вольтамперометрии (Таблица 5).

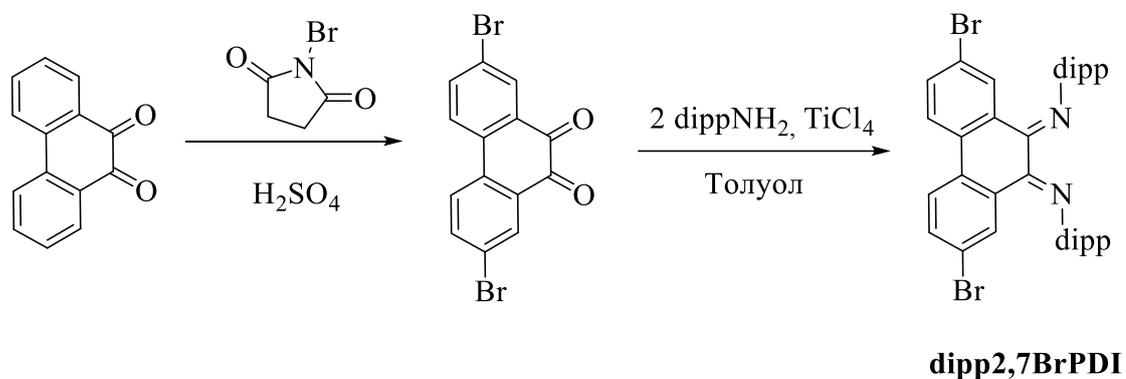


Схема 2.29

Таблица 5 – Потенциалы восстановления фенантрендииминов (CH_3CN , $V = 0.2 \text{ В/с}$, от-но $Ag/AgCl/KCl$, $C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, SU -электрод, Ar , 0.1 М Bu_4NClO_4)

Диимин	Е, В
dippPDI	-1,35
mCF ₃ PDI	-0,98
dipp2,7BrPDI	-1,15

При взаимодействии двух эквивалентов 2,7-дибромфенантрендиимина с одним эквивалентом $Fe_2(CO)_9$ наблюдается изменение цвета с красного на фиолетовый и выделение газа (Схема 2.30). После отделения от летучих компонентов остаток содержит половину взятого в реакцию диимина и комплекс **23**, который был выделен в индивидуальном состоянии в виде темно-красного порошка.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Оборудование и реактивы

Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [190]. Синтез фенантренидииминов [6] и 2,7-дибромфенантренихинона [191] был осуществлен согласно литературным методикам. Все операции по синтезу комплексов выполняли в стеклянных ампулах с применением техники Шленка либо в перчаточном боксе в атмосфере аргона. 9,10-фенантренихинон, замещенные анилины, *трет*-бутиламин, бромид фосфора(III), циклогексен, карбонилы металлов, бис(триметилсилил)амиды и диоксанаты дихлоридов германия и олова, N-бромсукцинимид, $TiCl_4$ - коммерческие препараты.

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (суспензии в вазелиновом масле). ЯМР спектры записывали на спектрометрах Bruker Avance III (400 МГц) и Avance Neo (300 МГц). Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре Magnettech ESR5000 (Bruker). Данные РСА были собраны на монокристалльных дифрактометрах Agilent Xcalibur E и Bruker D8 Quest (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканирование). Основные детали рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в Приложении А. Квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 16 [192] с использованием wB97XD/6-311++G(d,p) [193] приближения.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейки в растворе CH_3CN с использованием потенциостата Smartstat PS-50. В качестве рабочего электрода применялся стеклоуглеродный дисковый электрод ($d = 2 \text{ мм}$). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовался $Ag/AgCl/KCl$ (нас.). Все измерения проводились в атмосфере

аргона. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с. В качестве электролита использовали *n*-Bu₄NClO₄ (0.1 М). Концентрация фенантрендииминов – 3*10⁻³ моль/л. Детектирование пентакарбонила железа проводили на хромато-масс-спектрометр Polaris Q с хроматографом Trace GC Ultra.

3.2. Методики проведения экспериментов

Синтез N,N'-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-2,7-дибром-9,10-фенантрендиимина

Раствор 2,7-дибром-9,10-фенантренхинона 5.0 г (13.66 ммоль) в толуоле (50 мл) поместили на магнитную мешалку, к нему добавили шестикратный избыток 2,6-ди-*изо*-пропиланилина (15.46 мл, 82 ммоль). К получившемуся раствору прилили TiCl₄ 2.99 мл (5.18 г, 27.3 ммоль). Реакцию проводили в течение 4 часов. Органический слой промыли водой до нейтральной реакции. После удаления растворителя продукт выделяли из ацетонитрила. Выход 6.9 г (73.8%).

Найдено: С, 66.78; Н, 5.92; N, 4.06 %. Вычислено для C₃₈H₄₀Br₂N₂: С, 66.67; Н, 5.89; N, 4.09 %. ¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆, δ/м.д.): 8.78 (с, 1H), 7.23 – 7.29 (м, 1H), 7.20 (с, 1H), 7.01 – 7.07 (м, 3H), 6.90 – 7.00 (м, 6H), 2.97 (септ, *J* = 6.8 Гц, 2H), 2.02 (септ, *J* = 6.8 Гц, 2H), 1.12 (д, *J* = 6.9 Гц, 6H), 1.09 (д, *J* = 6.9 Гц, 6H), 0.82 (д, *J* = 6.6 Гц, 6H), 0.75 (д, *J* = 6.7 Гц, 6H). ¹³C ЯМР (75 МГц, C₆D₆, δ/м.д.): 156.91, 146.18, 135.18, 135.08, 134.64, 133.84, 132.15, 131.74, 130.49, 130.16, 127.8, 127.55, 125.91, 125.14, 125.02, 124.01, 123.85, 122.59, 29.04, 27.56, 24.61, 23.29, 22.62, 22.25.

ИК (ν, см⁻¹): 1640 с, 1617 с, 1587 ср, 1486 ср, 1438 с, 1406 ср, 1361 ср, 1322 ср, 1280 с, 1254 с, 1219 ср, 1187 сл, 1168 сл, 1101 сл, 1078 сл, 1057 сл, 1041 сл, 1005 сл, 962 сл, 936 сл, 892 ср, 837 сл, 812 с, 794 ср, 765 с, 760 с, 732 ср, 717 ср, 701 сл, 669 сл, 652 сл, 512 сл, 459 сл.

Синтез N,N'-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)фенантрен-9,10-диамина

Навеску N,N'-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-фенантредиимина 2 г растворили в 20 мл диметоксиэтана, добавили 30 мл уксусной кислоты и при перемешивании порциями избыток цинковой пыли. Через несколько часов цвет реакционной смеси сменился с красно-оранжевого на светло-желтый. Добавили воды и отфильтровали полученный белый осадок, высушили и растворили в гексане в инертной атмосфере. Отделились от цинковой пыли и при концентрировании выделили светло-желтые кристаллы. Выход 1.81 г (90%).

Найдено: С, 85.95; Н, 8.75 %. Вычислено для C₃₈H₄₆N₂: С, 85.99; Н, 8.74 %. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ/м.д., J/Гц): 0.87 и 0.91 (оба д, 12 Н, CH(CH₃)₂, J=6.8), 3.08 (септ, 4Н, CH(CH₃)₂, J=6.8), 5.50 (уш с, 2Н, NH), 7.03-7.12 (м, 6Н, H_{аром}), 7.34-7.42 (м, 2Н, H_{аром}), 7.45-7.52 (м, 2Н, H_{аром}), 7.78 (д, 2Н, H_{аром}, J=8.2), 8.65 (д, 2Н, H_{аром}, J=8.2). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ/м.д.): 23.2, 23.7, 27.8, 122.8, 123.2, 123.6, 124.1, 124.4, 126.2, 128.5, 128.6, 129.5, 139.1, 141.1.

ИК (ν, см⁻¹): 3403с (N-H), 3388с (N-H), 1609ср, 1592с, 1571ср, 1527сл, 1411с, 1379с, 1343с, 1287сл, 1266ср, 1257ср, 1239сл, 1210сл, 1201сл, 1175сл, 1159сл, 1118сл, 1101сл, 1056сл, 1044сл, 1027сл, 1000сл, 967сл, 935сл, 923сл, 787ср, 763с, 751с, 725с, 707сл, 615сл, 541сл.

Синтез металиленов

Синтез гермилена **1**. Свежеприготовленный раствор дилитиевой соли из 300 мг (0.57 ммоль) *dirr*- фенантредиимина, прилили к 0.12 г (0.57 ммоль) GeCl₂·diox в 30 мл ТГФ. Сменили растворитель на толуол и отделили реакционную смесь от LiCl. После концентрирования и охлаждения выделили желтые кристаллы. Выход: 0.243 г, 71%.

Найдено: С, 76.23; Н, 7.13; N, 4.63 %. Вычислено для C₃₈H₄₂N₂Ge: С, 76.15; Н, 7.06; N, 4.67 %. ¹H ЯМР (C₆D₆, 400 МГц, δ/м.д., J/Гц): 0.94 и 1.21 (оба д, 12Н, CH(CH₃)₂, J=6.9), 3.20 (септ, 4Н, CH(CH₃)₂, J=6.9), 7.02-7.06 (м, 3Н,

$H_{\text{аром}}$), 7.16-7.31 (м, 7H, $H_{\text{аром}}$), 7.87 (д, 2H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.5$), 8.47 (д, 2H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.5$).
 ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{м.д.}$): 22.82, 25.68, 28.37, 122.42, 123.48, 123.86, 124.06, 125.64, 140.46, 145.11.

Синтез станнилена **2** проводили аналогично. Выход: 0.285 г, 77%.
 Найдено: С, 70.88; Н, 6.72; N, 4.28 %. Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Sn}$: С, 70.71; Н, 6.56; N, 4.34 %.

^1H ЯМР (C_6D_6 , 400 МГц, $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 0.91 и 1.18 (оба д, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J=6.9$), 3.26 (септ, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J=6.9$), 6.99-7.08 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$), 7.11-7.18 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$), 7.18-7.28 (м, 6H, $H_{\text{аром}}$), 7.87 (д, 2H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.6$), 8.50 (д, 2H, $H_{\text{аром}}$, $J=8.6$). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , 100 МГц, $\delta/\text{м.д.}$): 22.9 и 26.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.2, 123.5, 142.0, 125.1, 126.4, 127.6, 127.8, 136.9, 143.1, 143.8.
 ^{119}Sn ЯМР (C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 192.7.

Синтез диамидных комплексов германия (IV)

Навеску 0.2 г, 0.63 ммоль N,N'-ди-*трет*-бутил-, (0.2 г, 0.47 ммоль N-dipp-N'-*трет*-бутил-) 9,10-фенантрендиимина смешали с 0.146 г, 0.63 ммоль (110 мг, 0.47 ммоль) дихлорида диоксаната германия в ампуле и растворили в толуоле. Заменяли толуол на гексан, из которого при охлаждении получили желтые мелкокристаллические порошки. Выход: **5** – 0.21 г, 72%, **6** – 0.2 г, 75%.

Комплекс 5. Найдено: С, 57.63; Н, 5.81; N, 5.97 %. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ge}$: С, 57.20; Н, 5.67; N, 6.06 %. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 1.35 (с, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.24-7.3 (м, 4H, $H_{\text{аром}}$); 8.26-8.3 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$); 8.32-8.36 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 37.47, 60.85, 122.93, 124.26, 124.52, 126.04, 127.74, 129.35, 134.39.

Комплекс 6. Найдено: С, 63.89; Н, 6.20; N, 4.89 %. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ge}$: С, 63.65; Н, 6.05; N, 4.95 %. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 0.78 (д, 6H, $J=6.8$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (д, 6H, $J=6.8$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (с, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.44 (септ, 2H, $J=6.8$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.8-7.43 (м, 9H, $H_{\text{аром}}$), 8.3-8.43 (м, 2H, $H_{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 23.86, 24.59, 31.77, 61.87, 122.91,

123.29, 123.46, 124.94, 125.06, 125.09, 125.16, 125.19, 125.47, 126.35, 126.55, 127.58, 127.81, 128.46, 129.63, 131.97, 136.86, 137.93.

Синтез гермиленов на основе алкил-замещенных фенантренидииминов

К раствору 0.2 г, 0.43 ммоль (0.35 ммоль) дианионного комплекса германия **5 (6)** в ТГФ приливали при перемешивании раствор нафталин-лития, полученного из 0.038 г, 0.43 ммоль нафталина (0.031 г, 0.35 ммоль для **6**) в этом же растворителе. Цвет смеси изменился на оранжевый. Остаток после удаления растворителя и нафталина растворили в гексане, отфильтровали соль лития и при упаривании полученного желтого раствора получили желтое масло. Выход -

Комплекс 3. Найдено: С, 67.79; Н, 6.80; N, 7.07 %. Вычислено для $C_{22}H_{26}N_2Ge$: С, 67.56; Н, 6.70; N, 7.16 %. ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6 , δ /м.д., J/Гц): 1.08 (с, 18H, $-C(\underline{CH}_3)_3$), 7.38-7.48 (м, 4H, $H_{аром}$), 8.42 (д, 2H, $J=8.05$, $H_{аром}$), 8,51 (д, 2H, $J=8.2$, $H_{аром}$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 30.91 ($-C(\underline{CH}_3)_3$), 55.6 ($\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$), 122.73, 125.06, 125.5, 126.05, 129.14, 132.86, 135.72.

Комплекс 4. Найдено: С, 72.91; Н, 7.01; N, 5.59 %. Вычислено для $C_{30}H_{34}N_2Ge$: С, 72.76; Н, 6.92; N, 5.66 %. ЯМР 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , δ /м.д., J/Гц): 0.87 (д, 6H, $J=8.05$, $-CH(CH_3)_2$), 1.3 (д, 6H, $J=8.05$, $-CH(CH_3)_2$), 1.2 (с, 9H, $-C(CH_3)_3$), 3,46 (септ., 2H, $J=6.84$, $-CH(CH_3)_2$), 6.8-7.64 (м, 7H, $H_{аром}$), 7.85-7.94 (м, 2H, $H_{аром}$), 8.45-8.55 (м, 2H, $H_{аром}$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 22.35, 24.7, 30.8, 34.1, 55, 121.18, 122.4, 122.57, 123.01, 123.12, 123.98, 125.17, 125.23, 125.62, 126.1, 126.17, 126.29, 126.57, 130.28, 133.27, 139.7, 140.73, 145.67.

Синтез гермиленовых комплексов

Комплекс 7. К замороженному раствору 0.100 г (0.167 ммоль) гермилена **1** в 15 мл ТГФ добавляли 0.029 г (0.167 ммоль) $Ni(CO)_4$. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 2 часов. Цвет смеси менялся незначительно. При пониженном давлении откачивали СО и концентрировали смесь до 5 мл. Комплекс **7** был

выделен в виде кристаллического порошка после хранения полученного раствора при 5°C в течение ночи. Выход: 0.105 г (0.141 ммоль), 85%. Найдено: С 66.56, Н 5.85, N 3.64 %. Вычислено для $C_{41}H_{42}GeN_2NiO_3$: С 66.36, Н 5.70, N 3.77 %

1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 0.91 (д, $J = 6.9$ Гц, CH_3 , 12H), 1.27 (д, $J = 6.9$ Гц, CH_3 , 12H), 3.22 (септ, $J = 6.9$ Гц, CH , 4H), 6.98 – 7.05 (м, $H_{аром}$, 2H), 7.16 – 7.20 (м, $H_{аром}$, 2H), 7.21 – 7.26 (м, $H_{аром}$, 4H), 7.30 – 7.36 (м, $H_{аром}$, 2H), 7.88 (д, $J = 8.7$ Гц, $H_{аром}$, 2H), 8.45 (д, $J = 8.2$ Гц, $H_{аром}$, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 23.20, 24.50, 28.72, 122.59, 123.45, 124.18, 124.40, 125.47, 125.77, 127.60, 128.40, 132.76, 138.88, 145.23, 193.73.

ИК ($\nu/см^{-1}$): 2078 с, 2011 с, 1976 ср, 1493 сл, 1462 ср, 1443 ср, 1378 ср, 1365 сл, 1326 ср, 1262 ср, 1223 сл, 1117 сл, 1074 сл, 1057 сл, 1041 ср, 976 сл, 932 ср, 799 ср, 753 ср, 720 ср, 679 сл, 614 сл, 594 сл, 553 сл, 521 сл.

Комплекс 8. К суспензии 0.05 г (0.138 ммоль) $Fe_2(CO)_9$ в 5 мл толуола добавляли раствор 0.165 г (0.275 ммоль) гермилена **1** в 15 мл толуола. Смесь перемешивали в течение 6 часов, ее цвет менялся с желтого на оранжевый. Раствор концентрировали примерно до 5 мл и после хранения при 5°C в течение суток выделили кристаллы **8**, пригодные для РСА. Выход: 0.187 г (0.244 ммоль), 88,6%. Найдено: С 65.87, Н 5.63, N 3.58 %. Вычислено для $C_{42}H_{42}FeGeN_2O_4$: С 65.75, Н 5.52, N 3.65 %

1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 0.87 (д, $J = 6.8$ Гц, CH_3 , 12H), 1.28 (д, $J = 6.9$ Гц, CH_3 , 12H), 3.22 (септ, $J = 6.86$ Гц, CH , 4H), 6.9 – 7.01 (м, $H_{аром}$, 3H), 7.18 – 7.24 (м, $H_{аром}$, 5H), 7.28 – 7.38 (м, $H_{аром}$, 2H), 7.76 (д, $J = 8.7$ Гц, $H_{аром}$, 2H), 8.42 (д, $J = 8.3$ Гц, $H_{аром}$, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 23.28, 24.12, 28.77, 122.55, 123.40, 124.22, 124.85, 125.76, 127.55, 127.79, 128.02, 129.17, 132.59, 138.47, 145.88, 212.49.

ИК ($\nu/см^{-1}$): 2065 с, 1992 с, 1953 с, 1606 сл, 1585 сл, 1570 сл, 1493 ср, 1462 с, 1443.2 с, 1402 ср, 1376 с, 1363 ср, 1340 ср, 1327 с, 1298 сл, 1259 ср, 1221 сл,

1177 сл, 1115 сл, 1074 сл, 1055 сл, 1041 ср, 1002 сл, 974 сл, 933 сл, 885 сл, 825 сл, 798 ср, 749 ср, 717 ср, 679 сл, 636 ср, 611 ср, 552 сл, 516 сл.

Комплекс 9. Раствор 0.100 г (0.167 ммоль) соединения **1** в 10 мл толуола добавляли к раствору 0.005 г (0.167 ммоль) серы в 5 мл толуола. Реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 6 часов. После концентрирования до 5 мл и охлаждения до комнатной температуры были получены оранжевые кристаллы **9**. Выход: 0.079 г (0.125 ммоль), 75%. Найдено: С 72.53, Н 6.84, N 4.27 %. Вычислено для $C_{76}H_{84}Ge_2N_4S_2$: С 72.28, Н 6.70, N 4.44 %.

Растворимость соединения **9** недостаточна для регистрации спектров ЯМР.

ИК (v/cm^{-1}): 1606 ср, 1565 с, 1519 с, 1491 ср, 1462 с, 1445 с, 1397 с, 1386 с, 1364 с, 1333 с, 1317 с, 1290 сл, 1254 с, 1213 с, 1200 сл, 1177 сл, 1112 ср, 1084 сл, 1071 ср, 1054 сл, 1029 с, 970 сл, 936 ср, 923 с, 844 сл, 823 сл, 794 с, 755 ср, 748 с, 719 с, 695 сл, 676 сл, 663 сл, 545 сл, 513 ср.

Комплекс 10. Раствор 0.070 г (0.117 ммоль) гермилена **1** в 10 мл толуола добавляли к 5 мл раствора 0.040 г (0.117 ммоль) $Fe_2(\mu_2-S)_2(CO)_6$ в том же растворителе. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 часов, ее цвет менялся на красно-коричневый. Летучие вещества удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 10 мл гексана. Комплекс **10** был выделен в виде коричневых кристаллов после концентрирования до 5 мл и выдерживании при комнатной температуре в течение суток. Затем кристаллы сушили в вакууме для удаления растворителя. Выход: 0.076 г (0.08 ммоль), 69%. Найдено: С 56.31, Н 4.64, N 2.84 %. Вычислено для $C_{44}H_{42}Fe_2GeN_2O_6S_2$: С 56.03, Н 4.49, N 2.97 %.

1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 0.78 (д, $J = 6.7$ Гц, CH_3 , 12H), 1.39 (д, $J = 6.8$ Гц, CH_3 , 12H), 3.54 (септ, $J = 6.68$ Гц, CH , 4H), 6.80 – 6.97 (м, $H_{аром}$, 4H), 7.01 – 7.10 (м, $H_{аром}$, 2H), 7.19 – 7.27 (м, $H_{аром}$, 4H), 7.32 – 7.42 (м, $H_{аром}$, 2H), 8.38 (д, $J = 8.4$ Гц, $H_{аром}$, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 23.95, 24.49, 28.75,

122.86, 123.14, 123.46, 124.50, 125.22, 125.53, 127.26, 129.31, 129.52, 139.92, 147.21, 206.31.

ИК (ν/cm^{-1}): 2077 с, 2042 с, 2013 с, 2002 с, 1992 с, 1981 с, 1748 сл, 1605 ср, 1564 ср, 1519 сл, 1490 ср, 1464 с, 1442 с, 1396 с, 1385 с, 1364 с, 1335 с, 1320 с, 1292 ср, 1260 с, 1216 ср, 1180 сл, 1160 сл, 1111 с, 1071 ср, 1055 ср, 1032 с, 934 с, 844 сл, 824 сл, 803 с, 797 с, 759 сл, 748 с, 719 с, 695 сл, 679 сл, 618 с, 588 ср, 571 с, 558 с, 543 сл, 516 ср, 493 ср.

Синтез N-гетероциклических фосфолонов

Подготовили и дегазировали три ампулы с реагентами: раствор 1г, 0.00241 моль N,N-бис(2,6-диметилфенил)-9,10-фенантредиимина в CH_2Cl_2 , 6-ти кратный избыток циклогексена (0.0145 моль) и 0.230 г, 0.00241 моль трибромида фосфора (добавлялся в ампулу, заполненную аргоном). Затем к замороженному PBr_3 прилили циклогексен и после – раствор диимина. Через сутки удалили растворитель из реакционной смеси, сухой остаток диспергировали в пентане и фильтровали в вакууме. Осадок растворили в толуоле, из которого выделили светло коричневые кристаллы. Выход: 1.08 г, 85%.

Синтез 2,6-ди-*изо*-пропил- замещенного диазафосфолена **12** проводится аналогично. Выход: 0.9 г, 74%.

2-бromo-N,N'-бис-(2,6-диметилфенилимино)-9,10-фенантрен-(1,3,2)-диазафосфолен **11**. Найдено: С, 68.78; Н, 5.02; N, 5.29 %. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PBr}$: С, 68.58; Н, 4.99; N, 5.33 %. ЯМР ^1H (300 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 2.35 (с, 12H), 6.80 – 7.32 (м, 10H аром), 7.60 (д, $J = 8.4$, 2H), 8.42 (м, $J = 8.4$, 2H). ЯМР ^{31}P (121 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 164.40. ЯМР ^{13}C (75 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 137.92, 136.92, 129.67, 128.97, 128.56, 128.00, 126.92, 124.99, 124.67, 123.70, 120.15, 19.81.

2-бromo-N,N'-бис-(2,6-ди-изо-пропилфенилимино)-9,10-фенантрен-(1,3,2)-диазафосфолен **12**. Найдено: С, 71.68; Н, 6.73; N, 4.35 %. Вычислено для $C_{38}H_{42}N_2PBr$: С, 71.58; Н, 6.64; N, 4.39 %. ЯМР 1H (300 МГц, C_6D_6 , δ /м.д., J /Гц): 0.84 (д, $J = 6.8$, 12H), 1.34 (д, $J = 6.7$, 12H), 3.60 (септет, $J = 6.6$, 4H), 6.69 – 7.35 (м, 10H), 7.48 (д, $J = 8.4$, 2H), 8.39 (д, $J = 8.3$, 2H). ЯМР ^{31}P (121 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 165.40. ЯМР ^{13}C (75 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 23.92, 25.69, 29.03, 122.04, 125.56, 126.12, 127.51, 128.00, 128.69, 130.05, 148.64.

Синтез фосфоленоксидов

К 5 мл раствора 0.3 г диазафосфолена **11**, 0.57 ммоль (**12** – 0.47 ммоль) в ТГФ прилили 5 мл ТГФ с 0.2 мл дистиллированной воды перемешивали в течении 1 часа, цвет раствора при этом с бледно-желтого сменился на желтый. Добавили в ампулу 5 мл диэтилового эфира и открыли ее на воздух, за ночь в ампуле образовались желтые кристаллы. Выход: **13** - 0.21 г, 79.5%, **14** – 0.23 г, 85%.

Диазафосфоленоксид 13. Найдено: С, 77.78; Н, 5.94; N, 5.99 %. Вычислено для $C_{30}H_{27}N_2PO$: С, 77.90; Н, 5.88; N, 6.06 %. ЯМР 1H (300 МГц, C_6D_6 , δ /м.д., J /Гц): 1.97 (с, 6H), 2.66 (с, 6H), 6.69– 7.25 (м, 10H), 7.42 (д, $J = 8.4$, 2H), 8.44 (д, $J = 8.2$, 2H), 8.68 (д, $J = 6.44$, 1H). ^{31}P (121 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 4.6. ^{13}C (75 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 18.37, 19.48, 119.50, 123.60, 124.22, 126.79, 127.45, 128.01, 129.63, 135.82, 137.25, 140.74. ИК (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 2363сл, 1610сл, 1585сл, 1463с, 1372с, 1261сл.

Диазафосфоленоксид 14. Найдено: С, 79.26; Н, 7.60; N, 4.82 %. Вычислено для $C_{38}H_{43}N_2PO$: С, 79.41; Н, 7.54; N, 4.87 %. ЯМР 1H (300 МГц, C_6D_6 , δ /м.д., J /Гц): 0.80 (д, $J = 6.8$, 6H), 1.02 (д, $J = 6.9$, 6H), 1.05 (д, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.61 (д, $J = 6.7$, 6H), 3.33 (септет, $J = 6.7$, 2H), 4.11 (септет, $J = 6.8$, 2H), 6.90– 7.32 (м, 10H), 7.48 (д, $J = 8.5$, 2H), 8.41 (д, $J = 8.4$, 2H), 8.86 (д, $J = 6.42$, 1H). ^{31}P (121 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 9.4. ^{13}C (75 МГц, C_6D_6 , δ /м.д.): 23.59, 23.77, 24.34, 24.81, 28.81, 28.98, 121.30, 123.54, 124.18, 124.62, 125.66, 126.02, 127.49,

128, 129.86, 132.81, 147.65, 150.80. ИК (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2359сл, 1608сл, 1576сл, 1465с, 1363с, 1264сл.

Синтез димерных диазафосфолонов

Раствор 2-бromo-(1,3,2)-диазафосфолена полученного из 1 г, 0.0024 моль диметилфенил-замещенного фенантредиимина (0.0019 моль – ди-изо-пропилфенил замещенного) в 20 мл ТГФ прибавили к избытку металлического магния. Для диметилфенил- замещенного диазафосфола реакция протекает со сменой цвета со светло-коричневого на красный. Для ди-*изо*-пропилфенил-замещенного – со светло-коричневого на темно зеленый. Добавлением 5 мл диоксана высадили диоксанат бромида магния, от которого отделились фильтрацией. Упарили растворитель до примерно 5 мл, добавили 10 мл пентана и выделили крайне чувствительные коричневые порошки.

Диазидифосфолен **16** не имеет разрешенного ЯМР спектра из-за парамагнитности.

Диазидифосфолен 15. ^{31}P (162 МГц, ТГФ-d8, $\delta/\text{м.д}$): 161. ^1H (400 МГц, ТГФ-d8, $\delta/\text{м.д}$): 1.7 (с, 12H), 7.14-7.16 (м, 6H), 7.24-7.27 (м, 2H), 7.31-7.33 (м, 2H), 7.39-7.41 (м, 2H), 8.74-8.78 (м, 2H).

Диазидифосфолен 16. ^{31}P (162 МГц, ТГФ-d8, $\delta/\text{м.д}$): 167.

Синтез фосфолоновых комплексов

Фосфидные комплексы никеля(I)

К замороженному раствору 0.169 г, 0.190 ммоль (0.175 г, 0.157 ммоль) соединения **15** (**16**) в 10 мл ТГФ добавляли 0,065 г, 0,380 ммоль (0.054 г, 0.314 ммоль) $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры, и цвет менялся с красного на интенсивно темно-зеленый. Бронзовые кристаллы **17,18** выделяли после концентрирования до 5 мл и хранения при комнатной температуре в течение суток. Затем их сушили в вакууме для удаления растворителя. Выход: 0.137 г (64%) – **17**, 0.125 г (59%) – **18**. Кристаллы **17**,

пригодные для РСА, получали кристаллизацией из ТГФ при 5°C в течение 2 дней.

Комплекс **17**. Найдено: С 68.36, Н 4.97, N 4.85 %. Вычислено для $C_{64}H_{52}N_4O_4P_2Ni_2$: С 68.60, Н 4.68, N 5.00 %. 1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6): $\delta = 1.36$ (с, CH_3 , 24 Н), 6.8-6.95 (м, $N_{аром}$, 4 Н), 6.96-7.02 (м, $N_{аром}$, 4 Н), 7.03-7.12 (м, $N_{аром}$, 8 Н), 7.17-7.23 (м, $N_{аром}$, 4 Н), 7.36-7.48 (м, $N_{аром}$, 4 Н), 8.45 (д, $J = 8.4$, $N_{аром}$, 4 Н). ^{31}P ЯМР (121 МГц, C_6D_6): $\delta = 298$. ^{13}C ЯМР (75 МГц, C_6D_6): $\delta = 19.9$, 120.4, 123.5, 124.2, 124.8, 126.6, 127.5, 128.1, 128.7, 129.9, 132.1, 139.5, 141.6, 196. ИК (ν/cm^{-1}): 2015 с, 1986 с, 1609 сл, 1590 сл, 1579 сл, 1494 сл, 1466 с, 1423 ср, 1377 с, 1336 ср, 1297 сл, 1266 сл, 1233 ср, 1220 ср, 1197 ср, 1166 сл, 1115 сл, 1072 ср, 1067 ср, 1040 с, 1029 с, 989 сл, 945 ср, 928 с, 915 ср, 866 сл, 856 сл, 835 с, 775 ср, 769 ср, 748 с, 730 ср, 717 с, 707 с, 669 ср, 639 ср, 570 сл, 556 сл, 544 ср, 537 ср.

Комплекс **18**. Найдено: С 71.29, Н 6.56, N 4.08 %. Вычислено для $C_{80}H_{84}N_4O_4P_2Ni_2$: С 71.45, Н 6.30, N 4.17 %. ИК (ν/cm^{-1}): 2017 с, 1985 с, 1609 сл, 1589 сл, 1578 сл, 1466 с, 1459 с, 1378 с, 1340 ср, 1296 ср, 1264 ср, 1226 ср, 1197 ср, 1165 ср, 1115 ср, 1066 с, 1029 с, 986 сл, 978 сл, 930 ср, 914 с, 858 ср, 835 ср, 793 сл, 768 ср, 749 с, 720 с, 708 с, 670 ср, 640 сл, 612 сл, 569 сл, 539 ср.

Фосфениевые комплексы кобальта(I)

Раствор 0.169 г, 0.190 ммоль дифосфолена **15** (0.175 г, 0.157 ммоль **16**) в 10 мл ТГФ добавили к холодному раствору 0.065 г, 0.190 ммоль (0.054 г, 0.157 ммоль) $Co_2(CO)_8$ в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 10°C и наблюдали быстрое выделение газа. Цвет смеси изменился с красного на светло-оранжевый. Комплексы **20,21** выделяли в виде желтых кристаллических порошков после концентрирования до 5 мл и хранения при комнатной температуре в перчаточном боксе в течение 2 суток. Полученные порошки сушили при пониженном давлении в течение 1 часа. Выход: 0.175 г

(78%) – **20**, 0.163 г (74%) – **21**. Кристаллы **21**, пригодные для РСА, выращивали перекристаллизацией из ТГФ при 5°C в течение 3 дней.

20. Найдено: С 67.52, Н 4.63, N 4.69 %. Вычислено для $C_{33}H_{26}N_2O_3PCo$: С 67.35, Н 4.45, N 4.76 %. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): $\delta = 2.08$ (с, CH_3 , 12 H), 6.96-7.04 (м, $H_{аром}$, 2 H), 7.04-7.11 (м, $H_{аром}$, 4 H), 7.18 – 7.26 (м, $H_{аром}$, 4 H), 7.50 (д, $J = 8.2$ Гц, $H_{аром}$, 2 H), 8.34 (д, $J = 8.4$ Гц, $H_{аром}$, 2 H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): $\delta = 228.1$. ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6): $\delta = 18.32, 120.4, 123.5, 124.1, 126.1, 128.8, 129.3, 129.8, 130.3, 136.65, 136.72, 137.28, 137.3, 208.2$. ИК (ν/cm^{-1}): 2021 с, 1956 с, 1947 с, 1631 сл, 1608 сл, 1502 сл, 1466 с, 1451 с, 1438 с, 1378 ср, 1337 сл, 1304 сл, 1268 сл, 1238 ср, 1218 сл, 1175 сл, 1162 сл, 1123 ср, 1081 ср, 1050 ср, 1030 сл, 977 ср, 889 сл, 854 ср, 775 ср, 754 ср, 718 ср, 659 ср, 612 сл, 572 сл, 556 ср, 524 с.

21. Найдено: С 66.89, Н 6.45, N 3.74 %. Вычислено для $C_{41}H_{42}N_2O_3PCo$: С 70.28, Н 6.04, N 4.00 %. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): $\delta = 0.84$ (д, $J = 6.8$, CH_3 , 12 H), 1.4 (д, $J = 6.8$, CH_3 , 12 H), 3.15 (септ, $J = 6.8$, CH , 4 H), 6.87-6.94 (м, $H_{аром}$, 2 H), 7.07-7.12 (м, $H_{аром}$, 2 H), 7.24-7.29 (м, $H_{аром}$, 4 H), 7.37-7.44 (м, $H_{аром}$, 2 H), 7.51 (д, $J = 8.2$, $H_{аром}$, 2 H), 8.26 (д, $J = 8.4$, $H_{аром}$, 2 H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): $\delta = 233.7$. ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6): $\delta = 23.57, 23.61, 29.3, 122.1, 122.8, 123.7, 125.3, 125.8, 126.0, 127.6, 127.8, 128.6, 130.4, 130.8, 133.7, 133.8, 146.9, 146.94, 208.3$. ИК (ν/cm^{-1}): 2016 с, 1957 с, 1945 с, 1610 сл, 1591 сл, 1499 сл, 1463 с, 1377 с, 1327 сл, 1256 сл, 1222 сл, 1161 сл, 1120 сл, 1079 ср, 1047 ср, 984 сл, 977 сл, 935 сл, 852 сл, 803 ср, 754 ср, 722 ср, 660 ср, 596 сл, 552 ср, 531 ср, 521 ср.

Фосфениевый комплекс железа(I)

К суспензии 0.114 г (0.314 ммоль) $Fe_2(CO)_9$ в 5 мл ТГФ добавляли раствор 0.175 г, 0.157 ммоль дифосфолена **16** в 10 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 6 часов, цвет менялся на темно-красный. Летучие вещества удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в 5 мл Et_2O . Комплекс **22** был выделен в виде темно-красных кристаллов после хранения

при комнатной температуре в перчаточном боксе в течение 2 дней. Выход: 0.177 г (81%). Образец для элементного анализа высушивали при пониженном давлении при 40°C в течение 1 часа. Найдено: С 70.06, Н 6.57, N 3.74 %. Вычислено для $C_{82}H_{84}N_4O_6P_2Fe_2$: С 70.59, Н 6.07, N 4.02 %.

Комплекс **22**. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): $\delta = 0.84$ (д, CH_3 , 24 H), 1.41 (д, CH_3 , 24 H), 3.45 (м, CH , 8 H), 6.87-6.98 (м, $H_{аром}$, 4 H), 7.03 – 7.11 (м, $H_{аром}$, 8 H), 7.2 – 7.3 (м, $H_{аром}$, 8 H), 7.32 – 7.43 (м, $H_{аром}$, 4 H), 8.28 (д, $J = 7.6$ Гц, $H_{аром}$, 4 H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): $\delta = 243.5$. ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6): $\delta = 23.87, 23.92, 29.2, 122.6, 123.0, 123.5, 125.0, 125.3, 126.1, 128.4, 130.7, 130.9, 134.5, 147.9, 185.7$. ИК (ν/cm^{-1}): 2006 с, 1958 с, 1939 с, 1924 с, 1723 сл, 1659 сл, 1652 сл, 1630 сл, 1609 сл, 1589 сл, 1576 сл, 1496 ср, 1463 с, 1422 ср, 1383 с, 1378 с, 1365 с, 1343 ср, 1325 с, 1301 ср, 1261 с, 1221 ср, 1208 сл, 1182 сл, 1120 с, 1076 с, 1044 с, 978 ср, 968 с, 935 сл, 888 сл, 874 сл, 849 ср, 803 с, 752 с, 722 ср, 655 ср, 595 ср, 585 ср, 551 с, 492 ср.

Синтез фенантрениидиминных комплексов никеля и железа

0.017 г, 0.1 ммоль $Ni(CO)_4$ прибавили к замороженному раствору 0.1 г, 0.2 ммоль N,N' -бис(3-трифторметилфенил)-9,10-фенантрениидимина в ТГФ. Реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры и перемешивалась в течение 2 часов. Цвет раствора изменился с красного на интенсивно синий. Затем СО и растворитель были удалены при пониженном давлении, остаток растворяли в диэтиловом эфире и медленно упаривали. Комплекс **24** был выделен в виде мелкокристаллического порошка малинового цвета. Выход: 0.81 г, 76%.

24. Найдено: С, 64.22; Н, 3.16; N, 5.30 %. Вычислено для $C_{56}H_{32}F_{12}N_4Ni$: С, 64.21; Н, 3.08; N, 5.35 %. 1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 9.22-9.32 (м, 2H), 8.23-8.28 (м, 2H), 7.62-7.73 (м, 6H), 7.48-7.57 (м, 6H), 7.29-7.33 (м, 4H), 6.65-6.75 (м, 6H), 6.44-6.53 (м, 6H). ИК (ν/cm^{-1}): 1586 ср, 1573 ср, 1487 с, 1459 с, 1377 с, 1328 с, 1308 с, 1281 с, 1261 сл, 1210 с, 1166 с, 1157 с, 1121 с, 1111 с, 1091 с, 1068 с, 980 с, 930 сл, 893 с, 847 ср, 804 сл, 793 сл, 755 с, 741 ср, 722 ср, 694 ср, 672 с, 666 с, 568 с.

Комплекс **23** был получен по аналогичной методике. Выход: 0.072 г, 68%. Найдено: С, 81.97; Н, 7.65; N, 5.01 %. Вычислено для $C_{76}H_{84}N_4Ni$: С, 82.07; Н, 7.61; N, 5.04 %. 1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 8.36-8.62 (м, 2H), 7.30-7.62 (м, 6H), 7.03-7.13 (м, 8H), 6.74-6.98 (м, 12H), 2.97-3.22 (м, 4H), 1.98-2.23 (м, 4H), 1.04-1.27 (м, 24H), 0.55-0.93 (м, 24H).

Комплекс **25**. Раствор 0.3 г (0.607 ммоль) N,N'-бис(3-трифторметилфенил)-9,10-фенантредиимина в толуоле прибавляли к суспензии 0.110 г (0.303 ммоль) $Fe_2(CO)_9$ в толуоле. Смесь перемешивалась в течение 12 часов, цвет изменялся с красного на интенсивно бордовый. Толуол и $Fe(CO)_5$ были удалены при пониженном давлении. Остаток растворяли в гексане и отфильтровывали от бесцветного порошка **26**. Комплекс **25** был выделен после замены растворителя на диэтиловый эфир и концентрирования до 2 мл в виде темно-красных игольчатых кристаллов. Выход **25** – 0.135 г (35%), **26** – 0.137 г (43.1%), относительно диимина.

Найдено: С, 58.70; Н, 2.54; N, 4.42 %. Вычислено для $C_{31}H_{16}F_6FeN_2O_3$: С, 58.84; Н, 2.57; N, 4.39 %. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 8.03 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.73 (д, $J = 5.2$ Гц, 2H), 7.27 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.15 – 7.23 (м, 4H), 7.07 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 6.90 (т, $J = 7.9$ Гц, 2H), 6.77 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , $\delta/м.д.$): 209.83, 159.21, 148.30, 130.66, 129.95, 127.80, 127.56, 127.04, 126.68, 126.43, 126.00, 124.12, 122.47, 122.39, 122.35, 120.7, 120.67, 120.64. ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 2042 с, 1980 с, 1973 с, 1750 сл, 1638 ср, 1618 ср, 1587 ср, 1460 с, 1406 сл, 1378 с, 1280 ср, 1254 сл, 1215 сл, 1168 сл, 1100 сл, 1078 сл, 1056 сл, 1004 сл, 962 сл, 936 ср, 899 сл, 891 ср, 839 сл, 811 с, 795 с, 760 с, 731 ср, 723 с, 669 сл, 664 сл, 631 сл, 587 сл, 568 сл.

Фенантроимидазол-2-он **26**. Найдено: С, 66.75; Н, 3.12; N, 5.31 %. Вычислено для $C_{29}H_{16}F_6N_2O$: С, 66.67; Н, 3.09; N, 5.36 %. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$, $\delta/м.д.$): 8.79 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.90 (с, 2H), 7.7 – 7.87 (м, 6H), 7.54 – 7.62 (м, 2H), 7.33 – 7.42 (м, 2H), 7.24 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H). ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, $\delta/м.д.$):

154.40, 137.16, 132.32 (кв, $J = 33.3$ Hz), 131.88, 130.35, 128.31, 126.89, 125.71 (дкв, $J = 11.5, 3.7$ Гц), 125.34, 124.03, 121.71, 121.26, 120.71, 120.61. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1695 с, 1611 сл, 1597 сл, 1568 сл, 1520 ср, 1494 ср, 1459 с, 1445 с, 1431 ср, 1396 ср, 1385 ср, 1333 с, 1310 ср, 1285 ср, 1269 ср, 1253 ср, 1200 ср, 1183 ср, 1172 с, 1139 с, 1122 с, 1093 ср, 1066 с, 1050 сл, 1005 сл, 991 сл, 978 сл, 951 сл, 900 сл, 887 сл, 856 ср, 811 ср, 793 сл, 776 сл, 756 ср, 738 с, 717 ср, 700 ср, 667 сл, 658 сл, 650 ср, 614 сл, 550 сл, 528 сл.

Комплекс **27**. Раствор 0.2 г (0.292 ммоль) **dipp2,7BrPDI** в толуоле прибавляли к суспензии 0.106 г (0.292 ммоль) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в толуоле. Смесь перемешивалась в течение 12 часов, цвет изменялся с красного на интенсивно бордовый. Толуол и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ были удалены при пониженном давлении. Остаток растворяли в гексане. Комплекс был выделен после концентрирования до 2 мл в виде темно-красного порошка. Выход 0.146 г (60.6%). Найдено: С, 59.79; Н, 4.90; N, 3.38 %. Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{FeN}_2\text{O}_3$: С, 59.73; Н, 4.89; N, 3.40 %.

^1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 7.21 – 7.37 (м, 3H), 6.88 – 7.10 (м, 9H), 3.03 – 3.08 (м, 4H), 1.22 (шир.с, 12H), 0.84 (шир.с, 12H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, C_6D_6 , $\delta/\text{м.д.}$): 211.87, 157.53, 144.31, 141.67, 138.23, 137.81, 129.85, 129.44, 129.01, 128.63, 126.79, 126.33, 126.07, 125.33, 124.64, 124.21, 124.0, 123.56, 119.54, 118.56, 27.95, 23.64, 23.11. ИК (ν , cm^{-1}): 2044 с, 1979 с, 1967 с, 1588 сл, 1487 ср, 1462 с, 1456 с, 1377 с, 1333 с, 1303 сл, 1277 сл, 1257 сл, 1180 ср, 1167 ср, 1127 ср, 1090 ср, 1068 ср, 999 с, 898 ср, 895 ср, 846 ср, 820 с, 793 ср, 761 с, 725 ср, 698 ср, 667 ср, 623 ср, 609 ср, 585 сл, 570 сл, 541 сл, 521 сл, 506 сл.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы низковалентные соединения германия и олова на основе фенантрендииминов. Установлено, что потенциал восстановления диарил- замещенных фенантрендииминов недостаточен для связывания Pb(II), а алкил- замещенные неспособны связывать Sn(II).

2. Обнаружено, что при взаимодействии металиленов со стабильными органическими радикалами происходит присоединение к атому элемента и образование анион-радикального комплекса. При этом изменяется степень окисления не элемента, а органического лиганда.

3. Показано, что гермилен на основе N,N'-диарил замещенного фенантрендиимина способен вступать в реакции окислительного присоединения к атому Ge(II) с сохранением N-гетероцикла.

4. Получены 2-бromo-1,3,2-диазафосфолены на основе N,N'-диарил замещенных фенантрендииминов, восстановление которых приводит к дифосфоленам. Самый стерически загруженный из них способен диссоциировать на свободные радикалы при рекордно низкой температуре в 220К.

5. Показано, что диазафосфолены на основе фенантрендииминов способны реагировать как димерной формой, так и фосфор-центрированными радикалами, приводя к образованию низковалентных комплексов железа, кобальта и никеля.

6. Установлена решающая роль электроноакцепторных свойств N,N'-диарил замещенных фенантрендииминов для получения комплексов трикарбонила железа(I).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

DABCO	диазабициклооктан
DAD	1,4-диаза-1,3-бутадиен
BIAN	1,2-бис-иминоаценафтен
PDI	9,10-фенантрендиимин
ТГФ	Тетрагидрофуран
R-NHP	N-гетероциклические фосфолены
diox	Диоксан
COD	1,5-Циклооктадиен
TMS-	Триметилсилил-
ТЕМПО	(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)- оксил
РСА	рентгеноструктурный анализ
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
dipp-	2,6-ди- <i>изо</i> -пропилфенил
dmp-	2,6-диметилфенил
mCF ₃ -	3-трифторметилфенил

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. G. Kazakov, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov. Iminoquinones and Diimines, N-Hetero Analogues of 9, 10-Phenanthrenequinone, in *Coordination Chemistry // Russ. J. Coord. Chem.* - 2020. - V. 46. - P. 178-192
2. G. Tuchtenhagen, K. Ruhlmann. Si-N bond. 26. synthesis and reactions of 1, 2-bis-trimethylsilylimines // *Liebigs Annalen.* - 1968. - V. 711. - P. 174
3. E. MacPherson, J. Smith. Chemical syntheses with Bergmann-Schlenk adducts—VIII: The cyclodehydrogenation of benzil dianil // *Tetrahedron.* - 1971. - V. 27. - P. 2645-2649
4. R. van Belzen, R. A. Klein, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, C. J. Elsevier. Synthesis and characterization of 9,10-bis(arylimino)-9,10-dihydrophenanthrenes, the structure of (Z,Z)-9,10-bis(phenylimino)-9,10-dihydrophenanthrene and PdCl₂-[(E,E)-9,10-bis(phenylimino)-9,10-dihydrophenanthrene] in the solid state and in solution // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* - 1996. - V. 115. - P. 275-285
5. L. Li, M. Jeon, S. Y. Kim. Synthesis, characterization and ethylene polymerisation of 9, 10-phenanthrenequinone-based nickel (II)- α -diimine complexes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2009. - V. 303. - P. 110-116
6. V. K. Cherkasov, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, A. S. Shavyrin, G. K. Fukin. N, N'-Disubstituted phenanthrene-9, 10-diimines: synthesis and NMR spectroscopic study // *Tetrahedron.* - 2012. - V. 68. - P. 1422-1426
7. T. R. Arun, N. Raman. Antimicrobial efficacy of phenanthrenequinone based Schiff base complexes incorporating methionine amino acid: structural elucidation and in vitro bio assay // *Spectrochim. Acta A.* - 2014. - V. 127. - P. 292-302
8. B. Gao, X. Luo, W. Gao, L. Huang, S.-m. Gao, X. Liu, Q. Wu, Y. Mu. Chromium complexes supported by phenanthrene-imine derivative ligands: synthesis, characterization and catalysis on isoprene cis-1, 4 polymerization // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 2755-2763
9. K. Schlosser, E. Hoyer. Chelatbildung mit N-unsubstituierten 1.2-Diiminliganden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1972. - V. 387. - P. 91-106
10. D. W. Shaffer, S. A. Ryken, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk. Redox behavior of rhodium 9, 10-phenanthrenediimine complexes // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. - P. 13-21
11. A. M. Pyle, M. Y. Chiang, J. K. Barton. Synthesis and characterization of physical, electronic, and photochemical aspects of 9, 10-phenanthrenequinonediimine complexes of ruthenium (II) and rhodium (III) // *Inorg. Chem.* - 1990. - V. 29. - P. 4487-4495
12. P. Dapporto, G. Denti, G. Dolcetti, M. Ghedini. Iridium nitrosyl complexes of 9,10-phenanthrenequinone di-imine. Crystal structure of [Ir(NO){HNC₁₄H₈N(PPh₃)}(PPh₃)] [PF₆], a species containing a phosphazene-imido-ligand // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1983. - P. 779-782

13. A. H. Krotz, L. Y. Kuo, J. K. Barton. Metallointercalators: syntheses, structures, and photochemical characterizations of phenanthrenequinone diimine complexes of rhodium (III) // *Inorg. Chem.* - 1993. - V. 32. - P. 5963-5974
14. A. Mandal, T. Kundu, F. Ehret, M. Bubrin, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri. Varying electronic structural forms of ruthenium complexes of non-innocent 9, 10-phenanthrenequinonoid ligands // *Dalton Trans.* - 2014. - V. 43. - P. 2473-2487
15. N. Raman, T. R. Arun, R. Mahalakshmi, S. Packianathan, R. Antony. Appraisal of DNA obligatory, DNA cleavage and in vitro anti-biogram efficiency of 9, 10-phenanthrenequinone based metal complexes // *Inorg. Chem. Commun.* - 2014. - V. 46. - P. 263-267
16. G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, K. A. Kozhanov, A. V. Murugova, E. N. Egorova. Coordination ability of N,N'-disubstituted 9,10-phenanthrenediimines // *Doklady Chemistry* - 2016. - V. 467. - P. 109-112
17. W. W. Kramer, L. A. Cameron, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk. Donor–Acceptor Ligand-to-Ligand Charge-Transfer Coordination Complexes of Nickel (II) // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53. - P. 8825-8837
18. H. Pourtaghi-Zahed, G. H. Zohuri. Polymerization of propylene catalyzed by α -diimine nickel complexes/methylaluminumoxane: catalytic behavior and polymer properties // *Polymer bulletin.* - 2013. - V. 70. - P. 1769-1780
19. H. Pourtaghi-Zahed, G. H. Zohuri, S. Ahmadjo. Unique microstructure analysis of ethylene-propylene copolymer synthesized using catalytic system based on α -diimine nickel complexes: a comparative study by ^{13}C NMR technique // *J. Polym. Res.* - 2014. - V. 21. - P. 365
20. S. Sa, M. Jeon, S. Y. Kim. Controlling branch distribution of polyethylenes by steric tuning of Ni α -diimine complexes based on phenanthrenequinone // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2014. - V. 393. - P. 263-271
21. R. van Belzen, H. Hoffmann, C. J. Elsevier. Catalytic Three-Component Synthesis of Conjugated Dienes from Alkynes via Pd0, PdII, and PdIV Intermediates Containing 1,2-Diimine // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1997. - V. 36. - P. 1743-1745
22. R. van Belzen, C. J. Elsevier, A. Dedieu, N. Veldman, A. L. Spek. Stereospecific reaction of molecular halogens with palladacyclopentadienes containing bidentate nitrogen ligands to give 1, 4-dihalo-1, 3-dienes via palladium (IV) intermediates // *Organometallics.* - 2003. - V. 22. - P. 722-736
23. Igor L. Fedushkin, Alexandra A. Skatova, Valentina A. Chudakova, Vladimir K. Cherkasov, Georgy K. Fukin, Mikhail A. Lopatin. Reduction of 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) with Alkali Metals – A Study of the Solution Behaviour of (dpp-bian) $^{n-}$ [M $^{+}$] $_{n}$ (M = Li, Na; n = 1–4) with UV/Vis, ESR and ^1H NMR Spectroscopy // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2004. - P. 388-393
24. M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, I. L. Fedushkin. Alkali Metal Reduction of 1,2-Bis[(2,6-dibenzhydryl-4-

- methylphenyl)imino]acenaphthene (ArBIG-bian) to Radical-Anion // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2021. - V. 2021. - P. 458-463
25. A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov, N. O. Druzhkov, G. A. Abakumov, V. N. Ikorskii. o-Semiquinone metal complexes as derivatives of sterically hindered di-o-quinone // *Russian chemical bulletin* - 2005. - V. 54. - P. 1627-1631
 26. S.-S. Chern, M.-C. Liaw, S.-M. Peng. Eclipsed cofacial dimers of metal complexes containing d7–d7 and d8–d8 metal bonds. Crystal structure of bis[bis{(phenanthrene-9,10-diamin)ylato}cobalt(II)] and bis[{(2,3-dicyanoethenediamin)ylato}dicarbonylrhodium(I)] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1993. - P. 359-361
 27. S.-S. Chern, G.-H. Lee, S.-M. Peng. Unique eclipsed cofacial oligomeric complexes of rhodium containing three-layered bonding of 9,10-phenanthroquinonediiimine // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1994. - V. - P. 1645-1646
 28. C. M. Hoidn, T. M. Maier, K. Trabitsch, J. J. Weigand, R. Wolf. [3+2] Fragmentation of a Pentaphosphido Ligand by Cyanide // *Angewandte Chemie International Edition* - 2019. - V. 58. - P. 18931-18936
 29. I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov. Divalent Germanium Compound with a Radical-Anionic Ligand: Molecular Structures of (dpp-BIAN)[•]GeCl and Its Hydrochloration Products [(dpp-BIAN)(H)₂]^{•+}[GeCl₃]⁻ and [{"(dpp-BIAN)(H)₂^{•+}}₂(Cl⁻)]^{•+}[GeCl₃]⁻ (dpp-BIAN=1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene) // *Inorg. Chem.* - 2004. - V. 43. - P. 7807-7815
 30. N. A. Ketterer, J. W. Ziller, A. L. Rheingold, A. F. Heyduk. Imido and Organometallic-Amido Titanium (IV) Complexes of a Chelating Phenanthrenediamide Ligand // *Organometallics*. - 2007. - V. 26. - P. 5330-5338
 31. K. G. Caulton. Systematics and Future Projections Concerning Redox-Noninnocent Amide/Imine Ligands // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2012. - P. 435-443
 32. G. V. Koten, K. Vrieze. 1,4-Diaza-1,3-butadiene (α-Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes. In *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, 1982. p. 151-239.
 33. D. J. Stufkens. Spectroscopy, photophysics and photochemistry of zerovalent transition metal α-diimine complexes // *Coordination Chemistry Reviews* - 1990. - V. 104. - P. 39-112
 34. W. Imhof, E. Anders, A. Göbel, H. Görls. A Theoretical Study on the Complete Catalytic Cycle of the Hetero-Pauson–Khand-Type [2+2+1] Cycloaddition Reaction of Ketimines, Carbon Monoxide and Ethylene Catalyzed by Iron Carbonyl Complexes // *Chemistry – A European Journal* - 2003. - V. 9. - P. 1166-1181
 35. L. A. Brown, F. S. Wekesa, D. K. Unruh, M. Findlater, B. K. Long. BIAN-Fe(η⁶-C₆H₆): Synthesis, characterization, and l-lactide polymerization //

- Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry - 2017. - V. 55. - P. 2824-2830
36. V. A. Schmidt, C. R. Kennedy, M. J. Bezdek, P. J. Chirik. Selective [1,4]-Hydrovinylation of 1,3-Dienes with Unactivated Olefins Enabled by Iron Diimine Catalysts // Journal of the American Chemical Society - 2018. - V. 140. - P. 3443-3453
 37. Q. Liang, J. C. DeMuth, A. Radović, N. J. Welford, M. L. Neidig, D. Song. [2Fe–2S] Cluster Supported by Redox-Active o-Phenylenediamide Ligands and Its Application toward Dinitrogen Reduction // Inorganic Chemistry - 2021. - V. 60. - P. 13811-13820
 38. C.-H. Ke, W.-C. Shih, F.-T. Tsai, M.-L. Tsai, W.-M. Ching, H.-H. Hsieh, W.-F. Liaw. Electrocatalytic Water Reduction Beginning with a $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}_{10}$ -Reduced Dinitrosyliron Complex: Identification of Nitrogen-Doped $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ as a Real Heterogeneous Catalyst // Inorganic Chemistry - 2018. - V. 57. - P. 14715-14726
 39. A. Hernán-Gómez, M. Rodríguez, T. Parella, M. Costas. Electrophilic Iron Catalyst Paired with a Lithium Cation Enables Selective Functionalization of Non-Activated Aliphatic C–H Bonds via Metallocarbene Intermediates // Angewandte Chemie International Edition - 2019. - V. 58. - P. 13904-13911
 40. F. S. Wekesa, R. Arias-Ugarte, L. Kong, Z. Sumner, G. P. McGovern, M. Findlater. Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones under Solvent-Free Conditions // Organometallics - 2015. - V. 34. - P. 5051-5056
 41. C. Lichtenberg, M. Adelhardt, T. L. Gianetti, K. Meyer, B. de Bruin, H. Grützmacher. Low-Valent Iron Mono-Diazadiene Compounds: Electronic Structure and Catalytic Application // ACS Catalysis - 2015. - V. 5. - P. 6230-6240
 42. C. Lichtenberg, L. Viciu, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, B. de Bruin, H. Grützmacher. Low-Valent Iron(I) Amido Olefin Complexes as Promoters for Dehydrogenation Reactions // Angewandte Chemie International Edition - 2015. - V. 54. - P. 5766-5771
 43. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins // Journal of the American Chemical Society - 1995. - V. 117. - P. 6414-6415
 44. B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene // Journal of the American Chemical Society - 1998. - V. 120. - P. 4049-4050
 45. P. Krumholz. Studies on the Coördinate Bond. II. Ferrous Complexes of α -Diimines I // Journal of the American Chemical Society - 1953. - V. 75. - P. 2163-2166
 46. S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura. π -Coordination of unsaturated bonds containing heteroatoms. II. Iron carbonyl complexes of azomethine analogs of 1,3-dienes. Preparation and nature of the coordination bondings // Inorganic Chemistry - 1967. - V. 6. - P. 20-25

47. H. tom Dieck, A. Orlopp. Unsymmetrical Coordination of a Symmetrical 1,4-Diazabutadiene to Iron(0) // *Angewandte Chemie International Edition in English* - 1975. - V. 14. - P. 251-252
48. H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger. New Compounds from 1,4-Diaza-1,3-dienes and Iron Carbonyls: Hexacarbonyl(1,4-diazadiene)diiron and Substituted 2(3H)-Imidazolones // *Angewandte Chemie International Edition in English* - 1978. - V. 17. - P. 64-65
49. L. H. Staal, L. H. Polm, K. Vrieze. New aspects of the reaction between tBu-N=CH-CH=N-tBu and Fe₂(CO)₉, solving the controversy about the coordination mode of the DAB ligand in Fe(CO)₃(tBu-N=CH-CH=N-tBu) (DAB = 1,4-diazabutadiene) // *Inorganica Chimica Acta* - 1980. - V. 40. - P. 165-170
50. J. A. Brown, A. L. Chaparro, L. C. McCarthy, S. C. Moniodes, E. E. Ostrowski, M. E. Carroll. Iron tricarbonyl α -diimine complexes: Synthesis, characterization, and electronic structure based on X-ray crystal structures // *Polyhedron* - 2021. - V. 203. - P. 115168
51. C. R. Child, S. Kealey, H. Jones, P. W. Miller, A. J. P. White, A. D. Gee, N. J. Long. Binding and photodissociation of CO in iron(ii) complexes for application in positron emission tomography (PET) radiolabelling // *Dalton Transactions* - 2011. - V. 40. - P. 6210-6215
52. C. Lichtenberg, L. Viciu, M. Vogt, R. E. Rodríguez-Lugo, M. Adelhardt, J. Sutter, M. M. Khusniyarov, K. Meyer, B. de Bruin, E. Bill, H. Grützmacher. Low-valent iron: an Fe(i) ate compound as a building block for a linear trinuclear Fe cluster // *Chemical Communications* - 2015. - V. 51. - P. 13890-13893
53. M. J. Supej, A. Volkov, L. Darko, R. A. West, J. M. Darmon, C. E. Schulz, K. A. Wheeler, H. M. Hoyt. Aryl-substituted BIAN complexes of iron dibromide: Synthesis, X-ray and electronic structure, and catalytic hydrosilylation activity // *Polyhedron* - 2016. - V. 114. - P. 403-414
54. X. Yu, F. Zhu, D. Bu, H. Lei. Ferrous complexes supported by sterically encumbered asymmetric bis(arylimino)acenaphthene (BIAN) ligands: synthesis, characterization and screening for catalytic hydrosilylation of carbonyl compounds // *RSC Advances* - 2017. - V. 7. - P. 15321-15329
55. M. Villa, D. Miesel, A. Hildebrandt, F. Ragaini, D. Schaarschmidt, A. Jacobi von Wangelin. Synthesis and Catalysis of Redox-Active Bis(imino)acenaphthene (BIAN) Iron Complexes // *ChemCatChem* - 2017. - V. 9. - P. 3203-3209
56. M. Zhou, X. Li, D. Bu, H. Lei. Synthesis, crystal structures and electrochemical properties of Co(II) and Mn(II) complexes with asymmetric bulky BIAN ligands // *Polyhedron* - 2018. - V. 148. - P. 88-99
57. D. S. Yambulatov, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, T. V. Magdesieva, O. A. Levitskiy, D. V. Korchagin, N. N. Efimov, P. N. Vasil'ev, A. S. Goloveshkin, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko. Complexes of Cobalt(II) Iodide with Pyridine and Redox Active 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene: Synthesis, Structure,

- Electrochemical, and Single Ion Magnet Properties // *Molecules* - 2020. - V. 25. - P. 2054
58. M. N. Alnajrani, S. A. Alshimri, O. A. Alsager. Alpha and beta diimine cobalt complexes in isoprene polymerization: a comparative study // *RSC Advances* - 2016. - V. 6. - P. 113803-113814
59. P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, D. A. Piryazev, A. V. Virovets, S. N. Konchenko. Syntheses and structures of the cobalt, nickel, and zinc complexes with 1,4-diaza-1,3-butadiene ligands // *Russian Journal of Coordination Chemistry* - 2013. - V. 39. - P. 11-22
60. S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. Synthesis, Reactivity, and Solid State Structures of Four-Coordinate Iron(II) and Manganese(II) Alkyl Complexes // *Organometallics* - 2004. - V. 23. - P. 237-246
61. H. t. Dieck, M. Svoboda, J. Kopf. Diazadien-Nickel-Komplexe, I: Bis(diazadien)-nickel(O) und Bromo-diazadien-nickel(I) / Diazadiene Nickel Complexes, I: Bis(diazadiene) Nickel(O) and Bromo-diazadiene Nickel(I) // *Zeitschrift für Naturforschung B* - 1978. - V. 33. - P. 1381-1385
62. H. tom Dieck, J. Dietrich. Selectivity and mechanism of diene cyclodimerization on iron (0) complexes // *Angewandte Chemie International Edition in English* - 1985. - V. 24. - P. 781-783
63. H. tom Dieck, H. Bruder. Bis(diazadiene)iron complexes, $(R_1M=CR_2-CR_2=NR_1)_2Fe^1$ // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* - 1977. - P. 24-25
64. S. C. Bart, E. J. Hawrelak, E. Lobkovsky, P. J. Chirik. Low-Valent α -Diimine Iron Complexes for Catalytic Olefin Hydrogenation // *Organometallics* - 2005. - V. 24. - P. 5518-5527
65. H. Lee, M. G. Campbell, R. Hernández Sánchez, J. Börgel, J. Raynaud, S. E. Parker, T. Ritter. Mechanistic Insight Into High-Spin Iron(I)-Catalyzed Butadiene Dimerization // *Organometallics* - 2016. - V. 35. - P. 2923-2929
66. P. J. Larson, F. S. Wekesa, A. Singh, C. R. Smith, A. Rajput, G. P. McGovern, D. K. Unruh, A. F. Cozzolino, M. Findlater. Synthesis, characterization, electrochemical properties and theoretical calculations of (BIAN) iron complexes // *Polyhedron* - 2019. - V. 159. - P. 365-374
67. X.-J. Yang, X. Fan, Y. Zhao, X. Wang, B. Liu, J.-H. Su, Q. Dong, M. Xu, B. Wu. Synthesis and Characterization of Cobalt Complexes with Radical Anionic α -Diimine Ligands // *Organometallics* - 2013. - V. 32. - P. 6945-6949
68. X. Wang, Y. Zhao, S. Gong, B. Liu, Q.-S. Li, J.-H. Su, B. Wu, X.-J. Yang. Mono- and Dinuclear Heteroleptic Cobalt Complexes with α -Diimine and Polyarene Ligands // *Chemistry – A European Journal* - 2015. - V. 21. - P. 13302-13310
69. H. T. Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld. Reaktionen von Bis(diazadien)eisen(O)-Komplexen // *Chemische Berichte* - 1987. - V. 120. - P. 1943-1950

70. J. Breuer, H.-W. Frühauf, W. J. J. Smeets, A. L. Spek. Comparing structures and reactivity in analogous Fe and Ru complexes. (iPr-DAB)Fe(CO)₂I₂ and (iPr-DAB)FeI₂: a perfectly reversible CO-carrier system. (R-DAB=N,N'-R₂-1,4-diaza-1,3-butadiene) // *Inorganica Chimica Acta* - 1999. - V. 291. - P. 438-447
71. T. Janes, J. M. Rawson, D. Song. Syntheses and structures of Li, Fe, and Mo derivatives of N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-o-phenylenediamine // *Dalton Transactions* - 2013. - V. 42. - P. 10640-10648
72. M. van der Meer, Y. Rechkemmer, I. Peremykin, S. Hohloch, J. van Slageren, B. Sarkar. (Electro)catalytic C–C bond formation reaction with a redox-active cobalt complex // *Chemical Communications* - 2014. - V. 50. - P. 11104-11106
73. W. N. Palmer, J. V. Obligacion, I. Pappas, P. J. Chirik. Cobalt-Catalyzed Benzylic Borylation: Enabling Polyborylation and Functionalization of Remote, Unactivated C(sp³)–H Bonds // *Journal of the American Chemical Society* - 2016. - V. 138. - P. 766-769
74. J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller. Reaktionen von Germylenen mit Aziden: Iminogermene, Azidogermene, Tetrazagermene und Hexaazadigermadispirododecane // *Chemische Berichte* - 1989. - V. 122. - P. 245-252
75. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline. A stable crystalline carbene // *J. Am. Chem. Soc.* - 1991. - V. 113. - P. 361-363
76. W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner. Stable Cyclic Germanediyls (“Cyclogermynes”): Synthesis, Structure, Metal Complexes, and Thermolyses // *Angewandte Chemie International Edition in English* - 1992. - V. 31. - P. 1485-1488
77. M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler. Synthesis and structure of a stable silylene // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116. - P. 2691-2692
78. B. Holger, G. Barbara, H. P. B., L. M. F. Synthesis and Characterisation of N,N'-Disubstituted 1,2-phenylenebis(amido)tin(II) Compounds; X-Ray structures of 1,2- and of [1,2- (tmeda) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1995. - V. 621. - P. 1922-1928
79. T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger. Tin Analogues of “Arduengo Carbenes”: Synthesis of 1,3,2λ²-Diazastannoles and Transfer of Sn Atoms between a 1,3,2λ²-Diazastannole and a Diazadiene // *Angewandte Chemie International Edition* - 2002. - V. 41. - P. 1888-1891
80. A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov. New paramagnetic N-heterocyclic stannylenes: An EPR study // *J. Organomet. Chem.* - 2006. - V. 691. - P. 1531-1534
81. L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegrev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West. Aromaticity of an Unsaturated N-Heterocyclic Stannylene (HCRN)₂Sn^{II} As Studied by Optical Spectra and

- Quantum Chemistry. Comparison in the Series $(\text{HCRN})_2\text{E}^{\text{II}}$, $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ($\text{R} = \text{t-Bu}$ or Dip) // *Organometallics* - 2015. - V. 34. - P. 2278-2286
82. B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert. Crystalline $(\text{NN})\text{C-M}(\text{NN})$ complexes: synthesis, structure, bonding and lability [$\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ or Pb ; $(\text{NN}) = 1,2\text{-}(\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4$] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 2000. - P. 3094-3099
83. I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann. Stable germylenes derived from 1, 2-bis (arylimino) acenaphthenes // *Organometallics* - 2004. - V. 23. - P. 3714-3718
84. V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, D. A. Razborov, E. V. Baranov, E. A. Ulivanova, A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin. Stannylenes based on neutral, anionic, and dianionic 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene // *Russian Chemical Bulletin* - 2022. - V. 71. - P. 322-329
85. V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, R. V. Romyantsev, E. A. Ulivanova, A. N. Lukoyanov, D. A. Razborov, I. L. Fedyushkin. Tin Amides Based on Ligands of the Acenaphthene Imine Series // *Russian Journal of Coordination Chemistry* - 2022. - V. 48. - P. 412-421
86. A. Dhiman, T. Müller, R. West, J. Y. Becker. Electrochemistry and computations of stable silylenes and germylenes // *Organometallics* - 2004. - V. 23. - P. 5689-5693
87. C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. Thiel. Theoretical study of stable silylenes and germylenes // *J. Organomet. Chem.* - 1994. - V. 475. - P. 73-84
88. J. Heinicke, A. Oprea. Higher carbene homologues: Naphtho [2,3-d]-1,3, 2λ2-diazagermole, -diazastannole, and attempted reduction of 2, 2-dichloronaphtho [2,3-d]-1,3,2-diazasilole // *Heteroatom Chemistry* - 1998. - V. 9. - P. 439-444
89. J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi. Unsymmetrical Carbene Homologues: Isolable Pyrido[b]-1,3,2λ2-diazasilole, -germole and -stannole and Quantum-Chemical Comparison with Unstable Pyrido[c] Isomers // *Chemistry – A European Journal* - 1998. - V. 4. - P. 541-545
90. L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. The transition-metal chemistry of amidinosilylenes, -germylenes and -stannylenes // *Coord. Chem. Rev.* - 2015. - V. 300. - P. 1-28
91. F. Antolini, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert. Crystalline $\text{Na-Si}(\text{NN})$ derivatives [$\text{Si}(\text{NN}) = \text{Si}\{(\text{NCH}_2\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2}\}$]: the silylenoid [$\text{Si}(\text{NN})\text{OMe}$]⁻, the dianion [$(\text{NN})\text{Si-Si}(\text{NN})$]²⁻, and the radical anion c-[$\text{Si}(\text{NN})$]³⁻ // *Chemical Communications* - 2005. - P. 5112-5114
92. M. Ma, L. Shen, H. Wang, Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang. $\text{N,N}'$ -Dipp-o-phenylene-diamido Dianion: A Versatile Ligand for Main Group Metal–Metal-Bonded Compounds // *Organometallics* - 2020. - V. 39. - P. 1440-1447
93. F. Ullah, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke. Annulated N-Heterocyclic carbenes: 1, 3-ditolylphenanthreno [9, 10-d] imidazol-2-ylidene

- and transition metal complexes thereof // *Organometallics*. - 2009. - V. 28. - P. 2441-2449
94. S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot. Synthesis of a cyclic fluorodialkylaminophosphine and its coordination with boron acids. Formation of a unique dialkylaminophosphine cation // *Inorg. Chem.* - 1972. - V. 11. - P. 2534-2540
 95. R. G. Montemayor, D. T. Sauer, S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry. Iron carbonyl complexes containing positively charged phosphorus ligands // *J. Am. Chem. Soc.* - 1978. - V. 100. - P. 2231-2233
 96. M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran. Aromatic phosphonium cations // *Tetrahedron Lett.* - 1996. - V. 37. - P. 9025-9028
 97. D. Gudat. Cationic low coordinated phosphorus compounds as ligands: Recent developments // *Coord. Chem. Rev.* - 1997. - V. 163. - P. 71-106
 98. R. W. Light, R. T. Paine. Interaction of the dicoordinate phosphorus cation 1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidide with transition metal nucleophiles // *J. Am. Chem. Soc.* - 1978. - V. 100. - P. 2230-2231
 99. D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger. Stability and Electrophilicity of Phosphorus Analogues of Arduengo Carbenes—An Experimental and Computational Study // *Chem. Eur. J.* - 2000. - V. 6. - P. 3414-3425
 100. M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry. Synthesis and characterization of dicoordinate phosphorus cations. Compounds of the type $[(R_2N)_2P]^+[Y]^-$ and their congeners // *Inorganic Chemistry* - 1977. - V. 16. - P. 994-1001
 101. D. Gudat. Diazaphospholene Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2018. p. 1-23.
 102. H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi. Cationic Phosphenium Complexes of Group 6 Transition Metals: Reactivity, Isomerization, and X-ray Structures // *Organometallics* - 1995. - V. 14. - P. 4173-4182
 103. D. Gudat. Cation Stabilities, Electrophilicities, and “Carbene Analogue” Character of Low Coordinate Phosphorus Cations // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 1998. - V. 1998. - P. 1087-1094
 104. H. Nakazawa. Transition metal complexes bearing a phosphenium ligand. In *Adv. Organomet. Chem.* Elsevier Science, 2004, p. 108-144.
 105. C. A. Caputo, M. C. Jennings, H. M. Tuononen, N. D. Jones. Phospha-Fischer Carbenes: Synthesis, Structure, Bonding, and Reactions of Pd(0)– and Pt(0)–Phosphenium Complexes // *Organometallics* - 2009. - V. 28. - P. 990-1000
 106. L. Rosenberg. Metal complexes of planar PR_2 ligands: Examining the carbene analogy // *Coord. Chem. Rev.* - 2012. - V. 256. - P. 606-626
 107. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff. 4.5-Dicyano-1.3. 2λ3-diazaphospholat-ein anionisches, als Monomer stabiles 1.3. 2-Diazaphosphol [1]/4, 5-Dicyano-1, 3, 2 λ3-diazaphospholat-ein Anionic 1, 3, 2-Diazaphosphole, Stable as a Monomer [1] // *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* - 1981. - V. 36. - P. 1273-1276

108. K. Karaghiosoff, J. Majoral, A. Meriem, J. Navech, A. Schmidpeter. 1, 3, 2-diazaphosphole derivatives from the reaction of $\text{PCl}_n(\text{NR}_2)_{3-n}$ with diaminomaleonitrile // *Tetrahedron Lett.* - 1983. - V. 24. - P. 2137-2140
109. S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont. P-hydrogen-substituted 1, 3, 2-diazaphospholenes: Molecular hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - P. 3946-3955
110. C. J. Carmalt, V. Lomeli. Cyclic phosphonium and arsenium cations with 6π electrons and related systems // *Chemical Communications* - 1997. - P. 2095-2096
111. A. M. Kibardin, T. V. Gryaznoa, K. M. Enikeev, Y. B. Mikhailov, A. N. Pudovik. Reaction of phosphorus trichloride with N,N'-Dicyclohexylethylenediimine // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* - 1987. - V. 36. - P. 1565-1565
112. A. M. Kibardin, T. V. Gryaznova, P. I. Gryaznov, E. Y. Levi-Na, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, Y. B. Mikhailov, A. N. Pudovik, A. E. Arbuzov. Reactions of Halides of Tervalent Phosphorus with Imines and -Diimines // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - 1990. - V. 51. - P. 183-183
113. V. G. Lodochnikov, T. V. Gryaznova, P. I. Gryaznov, R. Z. Musin, A. M. Kibardin. Reactions of N,N'-Dialkylcyclohexane-1,2-diimines with Trivalent Phosphorus Acid Chlorides // *Russian Journal of General Chemistry* - 2001. - V. 71. - P. 437-442
114. G. A. Chmutova, V. G. Lodochnikov, T. V. Gryaznova, P. I. Gryaznov, A. M. Kibardin. Theoretical Study of Reactions of α -Diimines with P(III) Acid Halides by Semiempirical Quantum-Chemical Methods // *Russian Journal of General Chemistry* - 2002. - V. 72. - P. 1373-1378
115. A. Kibardin, T. Gryaznova, T. Zyablikova, S. K. Latypov, R. Musin, A. Pudovik. Synthesis and spectral studies of 2-chloro-1, 3-dibutyl-4, 5-dimethyl-1, 3, 2-diazaphosphol-4-ene // *Zhurnal obshchei khimii* - 1993. - V. 63. - P. 33-38
116. N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes. Aza-and thiaarsolidinium cations: novel structural features for carbene analogues // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. - P. 8147-8153
117. D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger. Synthesis and unprecedented oxidation of a cationic Sb-analogue of an Arduengo's carbene // *Chemical Communications* - 2004. - P. 2434-2435
118. T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger. 2-Halogeno-1, 3, 2-diazaarsolenes and 2-halogeno-1, 3, 2-diazastibolenes: Examples for spontaneous E-X bond heterolysis or not? // *Heteroat. Chem.* - 2005. - V. 16. - P. 327-338
119. G. Reeske, C. R. Hoberg, N. J. Hill, A. H. Cowley. Capture of phosphorus (I) and arsenic (I) moieties by a 1, 2-bis (arylimino) acenaphthene (aryl-BIAN) ligand. A case of intramolecular charge transfer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - P. 2800-2801

120. J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald. A Convenient Method for the Preparation of N-Heterocyclic Bromophosphines: Excellent Precursors to the Corresponding N-Heterocyclic Phosphenium Salts // *Organometallics* - 2009. - V. 28. - P. 4377-4384
121. R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Muther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright. Formation of a new class of 7π radicals via sterically induced P-P bond cleavage of the dimers $[(CH)_2(NR)_2P]_2$ // *ChemComm* - 2009. - P. 1691-1693
122. O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat. Rational Synthesis and Mutual Conversion of Bis-N-heterocyclic Diphosphanes and Secondary N-Heterocyclic Phosphanes // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - V. 2013. - P. 2041-2050
123. D. M. C. Ould, A. C. Rigby, L. C. Wilkins, S. J. Adams, J. A. Platts, S. J. A. Pope, E. Richards, R. L. Melen. Investigations into the Photophysical and Electronic Properties of Pnictoles and Their Pnictenium Counterparts // *Organometallics* - 2018. - V. 37. - P. 712-719
124. B. N. Diel, T. L. Huber, W. G. Ambacher. Synthesis and characterization of the first examples of 1, 3, 2-diazastibole and 1, 3, 2-diazabismole ring compounds // *Heteroatom Chemistry* - 1999. - V. 10. - P. 423-429
125. D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas. N-heterocyclic phosphenium and phosphido nickel complexes supported by a pincer ligand framework // *Dalton Transactions* - 2016. - V. 45. - P. 1918-1929
126. B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas. N-Heterocyclic Phosphenium Ligands as Sterically and Electronically-Tunable Isolobal Analogues of Nitrosyls // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 4170-4179
127. L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine. Synthesis, structure, and bonding of the bis(phosphenium) ion-dicobalt carbonyl complex $Co_2(CO)_5(\mu-PN(CH_3)CH_2CH_2NCH_3)_2$ // *Inorganic Chemistry* - 1982. - V. 21. - P. 266-272
128. S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry. Formation of a nickel carbonyl cation containing a cyclophosphenium ligand by hydride abstraction // *Inorg. Chem.* - 1987. - V. 26. - P. 1629-1631
129. L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine. Structure and bonding in a phosphenium ion-iron complex, $Fe[\eta^5-(CH_3)_5C_5](CO)_2[PN(CH_3)CH_2CH_2NCH_3]$. A demonstration of phosphenium ion acceptor properties // *Organometallics* - 1982. - V. 1. - P. 1254-1256
130. J. Nickolaus, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat. N-Heterocyclic Phosphenium Dihalido-Aurates: On the Borderline between Classical Coordination Compounds and Ion Pairs // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2017. - V. 643. - P. 1849-1854
131. B. Sebastian, D. Jörg, G. E. Timo, G. Dietrich, N. Kalle, N. Martin. N-Heterocyclic Phosphenium, Arsenium, and Stibenium Ions as Ligands in

- Transition Metal Complexes: A Comparative Experimental and Computational Study // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631. - P. 1403-1412
132. R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, A. M. Wood. Influence of stereochemistry on the formation and reactivity of phosphorus-bridged dinuclear metal carbonyls. Part II. The structure of $(OC)_3Ni(PPh_2)_2Ni(CO)_3$ // *J. Chem. Soc. A* - 1967. - V. - P. 1744-1750
133. R. G. Hayter. Phosphorus- and Arsenic-Bridged Complexes of Metal Carbonyls. VI. Reactions of Tetrasubstituted Biphosphines and a Biarsine with Monomeric Metal Carbonyls // *Inorganic Chemistry* - 1964. - V. 3. - P. 711-717
134. D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat. Donor-Free Phosphenium–Metal(0)–Halides with Unsymmetrically Bridging Phosphenium Ligands // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 7699-7708
135. J. Nickolaus, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat. Sterically Controlled Synthesis and Nucleophilic Substitution Reactions of Di- and Trimeric N-Heterocyclic Phosphenium Metal(0) Halides // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2014. - P. 3030-3036
136. I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov. Addition of Alkynes to a Gallium Bis-Amido Complex: Imitation of Transition-Metal-Based Catalytic Systems // *Chem. Eur. J.* - 2012. - V. 18. - P. 255-266
137. Y. Wang, J. Ma. Silylenes and germynes: The activation of H–H bond in hydrogen molecule // *Journal of Organometallic Chemistry* - 2009. - V. 694. - P. 2567-2575
138. W. Zhang, V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky, B. Wu, X. J. Yang. Cycloaddition versus Cleavage of the C=S Bond of Isothiocyanates Promoted by Digallane Compounds with Noninnocent α -Diimine Ligands // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24. - P. 14994-15002
139. S. P. Nolan, *N-heterocyclic carbenes: effective tools for organometallic synthesis*. John Wiley & Sons, 2014,.
140. T. Chu, G. I. Nikonov. Oxidative Addition and Reductive Elimination at Main-Group Element Centers // *Chemical Reviews* - 2018. - V. 118. - P. 3608-3680
141. R. Dasgupta, S. Das, S. Hiwase, S. K. Pati, S. Khan. N-Heterocyclic Germylene and Stannylene Catalyzed Cyanosilylation and Hydroboration of Aldehydes // *Organometallics* - 2019. - V. 38. - P. 1429-1435
142. M. K. Sharma, M. Ansari, P. Mahawar, G. Rajaraman, S. Nagendran. Expanding the limits of catalysts with low-valent main-group elements for the hydroboration of aldehydes and ketones using $[L^\dagger Sn(ii)][OTf]$ (L^\dagger = aminotroponate; OTf = triflate) // *Dalton Transactions* - 2019. - V. 48. - P. 664-672
143. N. O. Druzhkov, G. G. Kazakov, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, E. N. Egorova, A. V. Piskunov, G. A. Abakumov. Stabilization of low valent 14

- group metal complexes by 9,10-diamidophenanthrene ligand // *Inorg. Chem. Commun.* - 2018. - V. 90. - P. 92-96
144. T. Janes, P. Zatsepin, D. Song. Reactivity of heavy carbene analogues towards oxidants: a redox active ligand-enabled isolation of a paramagnetic stannylene // *Chemical Communications* - 2017. - V. 53. - P. 3090-3093
145. A. V. Lado, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov. Free radical fixation by tin(IV) diphenylcatecholate complexes // *Russian Journal of Coordination Chemistry* - 2006. - V. 32. - P. 173-179
146. A. I. Poddel'sky, G. A. Abakumov, M. P. Bubnov, V. K. Cherkasov, L. G. Abakumova. Synthesis and ESR spectra of [4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-iminobenzosemiquinonato]thallium(i) // *Russian Chemical Bulletin* - 2004. - V. 53. - P. 1189-1193
147. G. G. Kazakov, N. O. Druzhkov, E. V. Baranov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov. The reactivity of N-heterocyclic germylenes and stannylenes based on 9,10-phenanthrendiimines towards metal carbonyls and sulfur // *Journal of Organometallic Chemistry* - 2021. - V. 946-947. - P. 121887
148. T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West. Electronic and steric properties of stable silylene ligands in metal(0) carbonyl complexes // *J. Organomet. Chem.* - 2001. - V. 636. - P. 17-25
149. W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner. Stable Cyclic Germanediyls ("Cyclogermylenes"): Synthesis, Structure, Metal Complexes, and Thermolyses // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1992. - V. 31. - P. 1485-1488
150. C. A. Tolman. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - V. 92. - P. 2953-2956
151. M. F. Lappert, P. P. Power. Subvalent group 4B metal alkyls and amides. Part 7. Transition-metal chemistry of metal(II) bis(trimethylsilyl)amides $M'(NR_2)_2$ ($R = SiMe_3$; $M' = Ge, Sn, \text{ or } Pb$) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1985. - V. - P. 51-57
152. S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge. The Bis(pentafluoroethyl)germylene Trimethylphosphane Adduct $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$: Characterization, Ligand Properties, and Reactivity // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2016. - V. 55. - P. 6088-6092
153. S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge. Tris(pentafluoroethyl)germane: Deprotonation and Hydrogermylation Reactions // *Chem. Eur. J.* - 2017. - V. 23. - P. 12233-12242
154. M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt. Novel Structures Containing Germanium(II): Germanocene Dimeric Tricarbonyl(di-tert-butoxygermylene)nickel(0) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1984. - V. 23. - P. 61-63
155. S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass. Coordination Chemistry of N-Heterocyclic Stannylenes: A Combined Synthetic and Mössbauer Spectroscopy Study // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. - P. 2252-2263

156. S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea. Flexible and Versatile Pincer-Type PGeP and PSnP Ligand Frameworks // *Organometallics* - 2018. - V. 37. - P. 4147-4155
157. A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn. Homoleptic Complexes of Bisstannylenes with Nickel(0): Synthesis, X-Ray Diffraction Studies, and ^{119}Sn NMR Investigations // *Organometallics* - 2008. - V. 27. - P. 2756-2760
158. A. G. Avent, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski. Synthesis and characterisation of bis(amino)silylene–nickel(0), –palladium(II), –platinum(0), –platinum(II) and copper(I) complexes // *J. Organomet. Chem.* - 2003. - V. 686. - P. 321-331
159. N. Lentz, C. Cuevas-Chavez, S. Mallet-Ladeira, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, D. Madec. Germylene- β -sulfoxide Hemilabile Ligand in Coordination Chemistry // *Inorg. Chem.* - 2021. - V. 60. - P. 423-430
160. P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor. Carbene complexes: XX. Electron-rich carbeneiron(0) trigonal bipyramidal carbonyls and their germanium(II) and tin(II) analogues $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})(\text{L}')]]$ (L = $\text{CN}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}$, $\text{L}' = \text{PEt}_3$, 3 CO's equatorial; or L = $\text{M}(\text{OAr})_2$ (equatorial: M = Ge or Sn, Ar = $\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}^t\text{-2,6-Me-4}$), $\text{L}' = \text{CO}$) // *J. Organomet. Chem.* - 1986. - V. 315. - P. 27-44
161. J. A. Snyder, T. D. Krauss. Coming attractions for semiconductor quantum dots // *Mater. Today* - 2011. - V. 14. - P. 382-387
162. S. E. Lohse, C. J. Murphy. Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - P. 15607-15620
163. N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen. Organotetrel Chalcogenide Clusters: Between Strong Second-Harmonic and White-Light Continuum Generation // *J. Am. Chem. Soc.* - 2016. - V. 138. - P. 16224-16227
164. E. Dornsiepen, F. Dobener, S. Chatterjee, S. Dehnen. Controlling the White-Light Generation of $[(\text{RSn})_4\text{E}_6]$: Effects of Substituent and Chalcogenide Variation // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2019. - V. 58. - P. 17041-17046
165. S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard. Low-Coordinate Germylene and Stannylenes Heterocycles featuring Sterically Tunable Bis(amido)silyl Ligands // *Inorg. Chem.* - 2010. - V. 49. - P. 9709-9717
166. S. K. Liew, S. M. I. Al-Rafia, J. T. Goettel, P. A. Lummis, S. M. McDonald, L. J. Miedema, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard. Expanding the Steric Coverage Offered by Bis(amidosilyl) Chelates: Isolation of Low-Coordinate N-Heterocyclic Germylene Complexes // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 5471-5480
167. N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling. Stable N-Heterocyclic Germylenes 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 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2019. - V. 645. - P. 188-197

168. Y. Ding, Q. Ma, I. Usón, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt. Synthesis and Structures of [$\{HC(CMeNAr)_2\}Ge(S)X$] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, X = F, Cl, Me): Structurally Characterized Examples with a Formal Double Bond between Group 14 and 16 Elements Bearing a Halide // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - V. 124. - P. 8542-8543
169. S. Sinhababu, R. K. Siwatch, G. Mukherjee, G. Rajaraman, S. Nagendran. Aminotroponiminatogermaacid Halides with a Ge(E)X Moiety (E = S, Se; X = F, Cl) // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 9240-9248
170. R. K. Siwatch, S. Nagendran. Germaester Complexes with a Ge(E)Ot-Bu Moiety (E = S or Se) // *Organometallics* - 2012. - V. 31. - P. 3389-3394
171. R. K. Siwatch, S. Karwasara, M. K. Sharma, S. Mondal, G. Mukherjee, G. Rajaraman, S. Nagendran. Reactivity of LGe–NR₂ and LGe(E)–NR₂ over LGe–Cl and LGe(E)–Cl toward Me₃SiX (L = Aminotroponimate; NR₂ = N(SiMe₃)₂/NC₄H₄; E = S/Se; X = Br/CN) // *Organometallics* - 2016. - V. 35. - P. 429-438
172. L. M. Harris, E. C. Y. Tam, S. J. W. Cummins, M. P. Coles, J. R. Fulton. The Reactivity of Germanium Phosphanides with Chalcogens // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56. - P. 3087-3094
173. K. V. Arsenyeva, I. V. Ershova, M. G. Chegerev, A. V. Cherkasov, R. R. Aysin, A. V. Lalov, G. K. Fukin, A. V. Piskunov. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ -dithio-bis(tricarbonyliron) // *J. Organomet. Chem.* - 2020. - V. 927. - P. 121524
174. M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, G. K. Fukin, G. A. Abakumov. Multiple Reactivity of Sn-II Complexes Bearing Catecholate and sigma-Amidophenolate Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - P. 3813-3821
175. G. Abakumov, N. Druzhkov, G. Kazakov, G. Fukin, R. Rumyantsev, V. Cherkasov. N-Heterocyclic Phosphorus Compounds Based on N, N'-Disubstituted 9, 10-Phenanthrenediimines // *Dokl. Chem.* - 2019. - V. 489. - P. 279-282
176. I. V. Ershova, I. N. Meshcheryakova, O. Y. Trofimova, K. I. Pashanova, K. V. Arsenyeva, N. M. Khamaletdinova, I. V. Smolyaninov, M. V. Arsenyev, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov. Complexes of Metal Halides with Unreduced o-(Imino)quinones // *Inorganic Chemistry* - 2021. - V. 60. - P. 12309-12322
177. G. Abakumov, V. Cherkasov, A. Piskunov, I. Meshcheryakova, A. Maleeva, A. Poddel'skii, G. Fukin. Zinc molecular complexes with sterically hindered o-quinone and o-iminoquinone // *Doklady Chemistry* - 2009. - V. 427. - P. 168-171
178. A. De la Cruz, K. J. Koeller, N. P. Rath, C. D. Spilling, I. C. F. Vasconcelos. The synthesis, structure and properties of diazaphospholes: Reagents and ligands for asymmetric synthesis // *Tetrahedron* - 1998. - V. 54. - P. 10513-10524
179. D. Gudat. Recent Developments in the Chemistry of N-Heterocyclic Phosphines. In *Phosphorus Heterocycles II*. Springer, 2010, p. 63-102.

180. G. G. Kazakov, N. O. Druzhkov, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, A. G. Starikov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov. The reactivity of N-heterocyclic diphospholenes towards iron triad carbonyls // *New Journal of Chemistry* - 2023. - V. 47. - P. 5953-5960
181. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *J. Chem. Soc., Dalton trans.* - 1984. - P. 1349-1356
182. R. A. Jones, N. C. Norman, M. H. Seeberger, J. L. Atwood, W. E. Hunter. Synthesis and x-ray crystal structure of $[M(\mu-(Me_3C)(H)P)(PMe_3)_2]_2$ (M = Rh, Ni) containing rhodium:rhodium double and nickel-nickel single bonds // *Organometallics* - 1983. - V. 2. - P. 1629-1634
183. A. M. Arif, R. A. Jones, S. T. Schwab. Synthesis and x-ray structure of $[Ni(\mu-t-Bu_2P)(CO)_2]_2(Ni-Ni)$, spontaneous loss of co to give the asymmetric tricarbonyl $Ni_2(\mu-t-Bu_2P)_2(CO)_3$ // *J. Coord. Chem.* - 1987. - V. 16. - P. 51-57
184. Y. Sunada, S. Ishida, F. Hirakawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, H. Nagashima, T. Iwamoto. Persistent four-coordinate iron-centered radical stabilized by π -donation // *Chem. Sci.* - 2016. - V. 7. - P. 191-198
185. I. Mayer, P. Salvador. Overlap populations, bond orders and valences for 'fuzzy' atoms // *Chem. Phys. Lett.* - 2004. - V. 383. - P. 368-375
186. G. G. Kazakov, N. O. Druzhkov, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov. Iron Tricarbonyl Complexes Based on N,N'-Disubstituted Phenanthrenediimines // *Russian Journal of Coordination Chemistry* - 2023. - V. 49. - P. 117-123
187. S. Xu, X. Chen, G. Luo, W. Gao. Nickel complexes based on BIAN ligands: transformation and catalysis on ethylene polymerization // *Dalton Transactions* - 2021. - V. 50. - P. 7356-7363
188. M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer. Molecular and Electronic Structures of Homoleptic Nickel and Cobalt Complexes with Non-Innocent Bulky Diimine Ligands Derived from Fluorinated 1,4-Diaza-1,3-butadiene (DAD) and Bis(arylimino)acenaphthene (BIAN) // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2006. - P. 2985-2996
189. K. Chłopek, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt. Molecular and Electronic Structures of Tetrahedral Complexes of Nickel and Cobalt Containing N,N'-Disubstituted, Bulky o-Diiminobenzosemiquinonate(1-) π -Radical Ligands // *Inorganic Chemistry* - 2006. - V. 45. - P. 6298-6307
190. А. Гордон, Р. Форд, Е. Розенберг, С. Коппель, *Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография: Пер. англ.* Мир, 1976.
191. E. K. Unver, S. Tarkus, Y. A. Udum, C. Tanyeli, L. Toppare. Effect of conjugated core building block dibenzo[a,c]phenazine unit on π -conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* - 2010. - V. 48. - P. 1714-1720

192. M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. Petersson, H. Nakatsuji. Gaussian 16 revision a. 03. 2016; gaussian inc, Wallingford CT - 2016.
193. J.-D. Chai, M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2008. - V. 10. - P. 6615-6620

Приложение А (обязательное) Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	1	2	7	8	9	10
CCDC	1583168	1583169	2073915	2073916	2073917	2073918
Брутто-формула	C ₃₈ H ₄₂ GeN ₂	C ₃₈ H ₄₂ N ₂ Sn	C ₄₁ H ₄₂ GeN ₂ NiO ₃	C ₄₂ H ₄₂ FeGeN ₂ O ₄	C ₇₆ H ₈₄ Ge ₂ N ₄ S ₂	C ₄₇ H ₄₉ Fe ₂ GeN ₂ O ₆ S ₂
<i>M</i>	599.32	645.42	742.06	767.21	1262.77	986.29
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	298(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Орторомбическая	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	Pbcm	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	10.7796(11)	13.3932(9)	13.3828(5)	8.8038(7)	13.7855(4)	18.0132(12)
<i>b</i> /Å	12.9054(14)	18.4291(11)	14.6000(5)	20.2138(17)	13.8468(5)	12.8986(8)
<i>c</i> /Å	13.4931(14)	14.1538(9)	19.2902(5)	21.6228(17)	16.4924(5)	19.7595(13)
<i>α</i> /град	97.709(2)	90	90	90	90	90
<i>β</i> /град	111.821(2)	113.041(2)	91.685(3)	90	98.2150(10)	95.696(2)
<i>γ</i> /град	107.925(2)	90	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1591.0(3)	3214.8(4)	3767.5(2)	3847.9(5)	3115.85(17)	4568.4(5)
<i>Z</i>	2	4	4	4	2	4
<i>d</i> _{расч.} , мг/м ³	1.251	1.334	1.308	1.324	1.346	1.434
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0.991	0.823	1.336	1.200	1.080	1.421
<i>θ</i> , град	2.740 ÷ 25.000	2.210 ÷ 26.999	2.984 ÷ 26.000	2.984 ÷ 30.997	2.078 ÷ 28.000	2.605 ÷ 30.586
Число собранных отражений	10151	39246	58162	19458	43255	22828
Число независимых отражений	10151	6982	7363	6134	7512	22828
<i>R</i> _{int}	-	0.0271	0.0369	0.0388	0.0198	-
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.070	1.051	1.037	1.030	1.023	1.058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0383 / 0.1183	0.0213 / 0.0541	0.0266 / 0.0622	0.0435 / 0.0885	0.0288 / 0.0754	0.0488 / 0.1020
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0403 / 0.1202	0.0239 / 0.0551	0.0319 / 0.0642	0.0909 / 0.0989	0.0310 / 0.0765	0.0603 / 0.1074
<i>Δρ</i> _{max} / <i>Δρ</i> _{min} , eÅ ⁻³	0.538 / -0.411	0.588 / -0.312	0.370 / -0.450	0.321 / -0.281	1.776 / -0.838	0.868 / -0.748

Соединение	11	13	14	17	19*ТГФ	21
CCDC	1915709	1915711	1915710	2047585	2047586	2047584
Брутто-формула	C ₃₇ H ₃₄ BrN ₂ P	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ OP	C ₃₈ H ₄₃ N ₂ OP	C ₈₀ H ₈₄ N ₄ Ni ₂ O ₈ P ₂	C ₂₈ H ₄₈ BrCoMg O ₁₀	C ₄₁ H ₄₂ CoN ₂ O ₃ P
<i>M</i>	617.54	462.50	574.71	1408.87	707.81	700.66
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	P-1	P2(1)2(1)2(1)	Pcca	P-1	Cc	P2(1)/c
<i>a</i> /Å	8.1165(2)	7.10420(10)	22.2279(5)	11.8356(3)	12.9480(2)	14.1235(2)
<i>b</i> /Å	13.6268(3)	15.2679(2)	10.0659(2)	12.3643(4)	23.6942(3)	12.3282(2)
<i>c</i> /Å	14.3791(4)	21.9583(3)	14.6136(4)	13.0056(4)	10.6992(1)	21.0680(3)
<i>α</i> /град	69.693(2)	90	90	104.947(1)	90	90
<i>β</i> /град	85.234(2)	90	90	96.647(1)	93.598(1)	91.369(1)
<i>γ</i> /град	80.135(2)	90	90	108.791(1)	90	90
<i>V</i> /Å ³	1468.98(7)	2381.73(6)	3269.70(13)	1699.19(9)	3275.96(7)	3667.26(9)
<i>Z</i>	2	4	4	1	4	4
<i>d</i> _{расч.} , мг/м ³	1.396	1.290	1.167	1.377	1.435	1.269
<i>μ</i> , мм ⁻¹	1.483	0.142	0.116	0.663	1.813	0.551
<i>θ</i> , град	3.022÷27.999	3.086÷29.999	2.622÷27.997	2.552÷35.631	3.023÷30.033	2.902÷28.698
Число собранных отражений	24829	47156	34370	35294	46071	52679
Число независимых отражений	7071	6929	3929	15578	9565	9476
<i>R</i> _{int}	0.0190	0.0307	0.0634	0.0271	0.0339	0.0426
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.051	1.140	1.048	1.036	1.028	1.020
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0249, 0.0629	0.0696, 0.1804	0.0471, 0.1152	0.0395, 0.0905	0.0378, 0.0960	0.0347, 0.0801
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0283, 0.0642	0.0752, 0.1838	0.0641, 0.1222	0.0568, 0.0970	0.0394, 0.0974	0.0500, 0.0855
<i>Δρ</i> _{max} / <i>Δρ</i> _{min} , eÅ ⁻³	0.375 / -0.257	1.163 / -0.535	0.323 / -0.463	0.726 / -0.400	1.159 / -0.505	0.388 / -0.329

Соединение	22	24*Et ₂ O	25	26	N,N'-dipp- фенантрендиамин
CCDC	2047583	-	2173471	2173472	1583170
Брутто-формула	C ₈₆ H ₉₄ Fe ₂ N ₄ O ₇ P ₂	C ₆₀ H ₄₂ F ₁₂ N ₄ NiO	C ₃₁ H ₁₆ F ₆ FeN ₂ O ₃	C ₂₉ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	C ₃₈ H ₄₄ N ₂
<i>M</i>	1469.29	1121.68	634.31	522.44	528.75
<i>T</i> , К	100(2)	298(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P-1	P2(1)/c	P-1	C2/c	P2(1)/c
<i>a</i> /Å	14.9695(3)	21.7017	9.7494(6)	22.9831(10)	9.8932(5)
<i>b</i> /Å	16.1526(3)	13.7299(2)	12.2373(7)	10.2587(5)	19.3285(9)
<i>c</i> /Å	17.9588(3)	18.1179(3)	13.1216(7)	9.6320(4)	16.8207(8)
<i>α</i> /град	78.315(2)	90	111.594(2)	90	90
<i>β</i> /град	73.465(2)	93.034(2)	111.236(2)	96.9224(16)	104.304(1)
<i>γ</i> /град	68.266(2)	90	92.218(2)	90	90
<i>V</i> /Å ³	3843.80(14)	5390.88(16)	1329.78(13)	2254.45(17)	3116.8(3)
<i>Z</i>	2	4	2	4	4
<i>d</i> _{расч.} , мг/м ³	1.269	1.382	1.584	1.539	1.127
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0.476	0.446	0.647	0.128	0.065
<i>θ</i> , град	2.858 ÷ 26.022	2.895 ÷ 26.022	2.28 ÷ 29.13	2.97 ÷ 27.48	2.371 ÷ 26.363
Число собранных отражений	58766	80705	10505	14581	32260
Число независимых отражений	15135	10588	6942	2592	6329
<i>R</i> _{int}	0.0621	0.0368	0.0240	0.0496	0.0270
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.021	0.995	1.023	1.053	1.023
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0484, 0.1052	0.0495, 0.1260	0.0468, 0.1134	0.0506, 0.1105	0.0611, 0.1663
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0805, 0.1170	0.0766, 0.1429	0.0603, 0.1228	0.0758, 0.1210	0.0675, 0.1716
<i>Δρ</i> _{max} / <i>Δρ</i> _{min} , eÅ ⁻³	0.690 / -0.490	0.436 / -0.368	0.653 / -0.770	0.330 / -0.350	0.431 / -0.438