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

на правах рукописи

Ryug

КУШНЕРОВА ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА

РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ГАЛЛИЛЕН НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА

1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, академик РАН И.Л. Федюшкин

Нижний Новгород – 2023

Введение
Глава 1. Литературный обзор
1.1. Стабильные карбены
1.2. Карбеноиды на основе 14 группы 13
1.3. Карбеноиды на основе 13 группы 18
1.4. Редокс-активный dpp-bian лиганд 26
Глава 2. Результаты и обсуждение
2.1. Реакция галлилена с N,N'-диизопропилкарбодиимидом [161] 37
2.2. Реакции активации и трансформации диоксида углерода на галлилене [163] 40
2.3. Реакция галлилена с изоселеноцианатом [181] 52
2.4. Реакция дигаллана с дипиридилдиселенидом 59
2.5. Реакции галлилена с изоцианатами
2.6. Реакция галлилена с карбонильными соединениями 78
2.7. Сочетание молекул 1,2-дибензилиденгидразина и 1,2-дибензилиденгидразина с пиридином
Глава 3. Экспериментальная часть90
Заключение
Список сокращений и условных обозначений104
Список литературы106
Приложение А. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа
соединений 119

Оглавление

Введение

Актуальность темы исследования. Карбены – это класс соединений, содержащих двухвалентный углерод, характеризующихся высокой реакционной способностью и обычно малым временем жизни. Считается, что карбены являются ключевыми интермедиатами реакций Симмонса-Смита, Раймера-Тимана, циклопропанирования по Сейферту.[1] Введение определенных заместителей позволяет получить стабильные карбены. Несмотря на то, что они могут быть выделены в индивидуальном виде, они сохраняют высокую реакционную способность в отношении широкого круга органических и неорганических субстратов; и могут выступать в качестве лигандов для атомов элементов в низких степенях окисления и в качестве нейтральных σ-донорных лигандов в металлокомплексах с непереходными и переходными металлами. [2, 3] Комплексы палладия[4-7] и рутения[3, 8] на основе N-гетероциклических карбенов являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания и метатезиса олефинов, открытие которых было отмечено Нобелевскими премиями в 2005 и 2010 гг. В то же время для тяжелых представителей 14 группы степень окисления +2 является тривиальной. Соли свинца, например, хлорид свинца(II) или ацетат свинца(II) являются устойчивыми соединениями. Именно поэтому первые стабильные тетрилены – карбеноиды на основе элементов 14 группы – были открыты раньше, чем их углеродные аналоги.[9]

Частицы, подобные карбенам, вида RM:, можно составить и из элементов 13 группы, если они будут находиться в степени окисления +1. Родоначальниками этих соединений считаются частицы $E^{I}R$ (E = Al, Ga, In; R = Cp*, C(SiMe_3)_3). Длительное время изучение реакционной способности этих соединений ограничивалось их применением в качестве лигандов для переходных металлов.[10, 11] Пара электронов на валентной оболочке металлиленов 13 группы обуславливает сходства их реакционной способности с карбенами. Например, установлено, что они вступают в реакции циклоприсоединения с органическими азидами и алкинами, выступают лигандами для s, p, d, f-элементов. При этом металлический характер координационного центра обуславливает их высокие восстановительные свойства: они легко реагируют с белым фосфором, мышьяком, серой, давая гетерокубаны или внедряются по связям элемент-галоген.[12] Подобное поведение металлов 13 группы было неожиданно и существенно отличало их от производных в степени окисления 2+ и, тем более, 3+, что привело к формированию нового направления в химии низковалентных соединений.

Одним из инструментов контроля реакционной способности низковалентных центров являются редокс-активные лиганды. Особенности их строения позволяют им принимать участие в химическом процессе посредством принятия/отдачи электронов или образования химических

связей с субстратом. Представителем таких лигандов является dpp-bian (dpp-bian – 1,2-бис[(2,6диизопропилфенил)имино]аценафтен). На его основе были получены и исследованы производные элементов 13 и 14 группы в степени окисления 2+. Открыты практически ценные свойства таких частиц выступать в качестве катализаторов гидроаминирования, гидроарилирования и полимеризации циклических эфиров.

Остростоящие вопросы исчерпания ресурсов и энергоэффективности ставят перед химической наукой задачи поиска новых экономически эффективных путей превращения химических веществ без использования драгоценных металлов в мягких условиях. В настоящей работе предлагается для этой цели использовать галлилен [(dpp-bian)Ga]⁻, который представляет собой комбинацию восстановителя, карбеноида и редокс-активного лиганда. Изучение химических свойств металлиленов 13 группы является актуальной задачей элементоорганической химии, решение которой позволит расширить представление о производных элементов в субвалентных состояниях, природе химической связи и путях трансформации одних классов соединений в другие без использования дорогостоящих металлов платиновой группы.

<u>Степень разработанности темы.</u> В связи со всем вышеперечисленным, модификация малых молекул и ненасыщенных субстратов, в частности, гетерокумуленов, и превращения одних классов органических веществ в другие с использованием производных элементов главных подгрупп является очень привлекательным и важным направлением современной координационной химии. Работы по исследованиям данного характера ведутся в научных группах профессоров W. Uhl, S. Aldridge, C. Jones, M. Coles, M. Driess, R. Tacke, W. Herrmann, T. Iwamoto, G. I. Nikonov, A. Cowley, M. Hill, P. Power, P. Roesky, H. Roesky, X.-J. Yang. R. Kinjo.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании реакций активации и трансформации органических соединений и малых молекул в координационной сфере низковалентного галлия, содержащего редокс-активный dpp-bian лиганд.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Установление реакционной способности галлилена, содержащего редокс-активный dpp-bian лиганд, в отношении различных классов органических соединений и малых молекул, а именно алкадиенов, гетеродиенов, альдегидов, кетонов, изоцианатов, изотиоцианатов, изоселеноцианатов, диоксида углерода, закиси азота и их аналогов.
- Установление зависимости пути процесса от условий реакции, а именно температуры, растворителя, соотношения реагентов.
- Установление возможности протекания последовательных реакций при действии на галлилен сразу нескольких субстратов.

4

- Установление вероятных механизмов реакций на основании экспериментов с изотопно-обогащенными реагентами, строения продуктов, условий протекания взаимодействия.
- Изучение свойств полученных соединений в кристаллическом виде и в виде растворов с помощью ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Проведение сравнительного анализа с литературными данными.

Научная новизна работы заключается в

- Впервые на низковалентном комплексе галлия, содержащем редокс-активный лиганд, было реализовано прямое превращение карбодиимида в иминогуанидинатное производное.
- 2. Впервые была реализована активация и фиксация молекулы диоксида углерода на трёхядерном металлофрагменте, состоящем из атомов непереходных металлов.
- Впервые была осуществлена трансформация активированного углекислого газа на соединении низковалентного галлия(I) с редокс-активным лигандом под действием изоцианатов.
- 4. Впервые в координационной сфере непереходного элемента наблюдалось формирование формимидамидного производного из изоцианата.
- 5. Впервые продемонстрировано восстановительное сочетание двух молекул 1,2дибензилиденгидразина и 1,2-дибензилиденгидразина с пиридином на галлиевом карбеноиде.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные соединения позволяют расширить известные представления о химических свойствах металлокомплексов, содержащих низковалентный металл 13 группы в тандеме с редокс-активным лигандом. Галлиевый карбеноид [(dpp-bian)Ga]¹⁻ может использоваться в качестве эффективной платформы для процессов трансформации одних классов соединений в другие.

Объекты и методы исследования. Объектом данного исследования является комплекс [(dpp-bian)GaNa(Solv)_n] (1), который представляет собой тяжелый аналог карбенов. В работе были применены современные методологические приёмы и методики международного уровня. Все исследуемые соединения обладают высокой чувствительностью к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением, идентификацией выполнялись с использованием техники Шленка и N₂/Ar главбокса. Состав и строение новых соединений были установлены с использованием современных физико-химических методов исследования (ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурного и элементного анализа). Изучение механизмов проводилось с использованием квантово-химических расчетов (DFT). Сравнительный анализ результатов с литературными данными был проведен с использованием актуальных поисковых систем Web of Science, SciFinder, CCDC.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1. Результаты исследования галлилена, содержащего редокс-активный dpp-bian лиганд, в реакциях активации малых молекул.
- 2. Результаты исследования модификации активированных молекул под действием изоцианатов в присутствии галлиевого карбеноида.
- 3. Результаты исследования реакций сочетания гетероалленов и гетеродиенов в координационной сфере галлия(I).
- 4. Результаты изучения вероятных механизмов реакций на основании экспериментальных и расчетных данных.
- 5. Результаты изучения свойств и строения полученных соединений физикохимическими методами исследования.

Личный вклад автора. Автором лично был проведен анализ литературных данных, экспериментальная работа по синтезу, выделению производных, проведена подготовка образцов для спектральных, дифракционного (РСА) методов анализа, регистрация спектров ЯМР, интерпретация и обобщение полученных результатов, сформулированы выводы и основные положения. Постановка целей и задач, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работы. Автор выражает благодарность всем людям, принимавшим участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов: д.х.н. Г.К. Фукину, к.х.н. Е.В. Баранову, А.В. Черкасову, к.х.н. Р.В. Румянцеву (РСА); к.х.н. А.С. Шавырину, А.А. Беликову (ЯМР); к.х.н. К.А. Кожанову (ЭПР); д.х.н. О.В. Кузнецовой, к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой (ИК); д.х.н. В.К. Османову (синтез); к.х.н. А. С. Новикову, Lin Xiao, Yanxia Zhao (квантово-химические расчеты DFT). Особая благодарность д.х.н., проф., академику РАН И.Л. Федюшкину, к.х.н. В.А. Додонову.

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 11 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на XXI, XXIII – XXIV Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2018, 2020 – 2022 гг), XXVI, XXVII Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2021 г. (диплом III степени), 2022 г. (диплом I степени)), I-III Научных конференциях "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений" (Казань, 2018, 2020, 2022 гг), XXVII международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, 2021 г.), VI всероссийском форуме и IV Международной научной конференции "Наука будущего – наука молодых" (Москва, 2021 г.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (231 наименование). Работа изложена на 121 странице машинописного текста, включает 1 таблицу, 57 схем и 41 рисунок.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-33-01057 мол_а), Российского научного фонда (проекты №19-73-00294, №21-73-20153) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-643.2020.3).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Стабильные карбены

Карбены класс нейтральных, зачастую нестабильных и важный высоко реакционноспособных соединений, содержащих двухвалентный углерод. В основном состоянии карбеновый атом углерода на внешней оболочке имеет всего шесть электронов, два из которых являются несвязывающими. Согласно правилу Гунда, два электрона с параллельными спинами располагаются на разных орбиталях, близких по энергии (триплетная форма). С другой стороны, если орбитали не вырождены, электроны вероятнее займут одну более низкую по энергии, принимая спаренное антипараллельное состояние (синглетная форма). Легко ожидать, что триплетные карбены будут близки по своим свойствам к бирадикалам, тогда как синглетные – бифильны, степень нуклеофильности или электрофильности которых может варьироваться изменением заместителей при атоме углерода. Несмотря на то, что простейший карбен – метилен – может существовать в обеих формах, согласно расчетам, триплетная является для него более выгодной (разность энергий синглетного и триплетного :CH₂ составляет 8—10 ккал/моль).[13, 14]

Впервые карбен был генерирован в 1950 г. Дж. Хайном по реакции хлороформа с третбутилатом калия. [15] Другими методами генерирования карбенов являются термическое или фотолитическое разложение диазосоединений. Считается, что карбены образуются в качестве интермедиата в реакции Симмонса-Смита, открытой в 1958 г.[16] Данная реакция получила большую популярность как удобный и доступный метод получения циклопропанов. Считается, что карбены являются ключевой частицей В реакциях Раймера-Тимана или циклопропанирования по Сейферту. Один из предполагаемых механизмов перегруппировки Вольфа также включает стадию образования карбена. [17] В целом для подобных карбенов характерны реакции циклопропанирования и внедрения по одинарным связям С-Н.[18]

Одной из важнейших синтетических задач, возникшей перед исследователями, стал поиск стабильных карбенов. Большую роль в этом процессе сыграли работы Г. Ванцлика (Wanzlick) посвященные возможности синтеза карбенов путем вакуумного пиролиза производных 2трихлорметил дигидроимидазола.[19, 20] В ходе этого процесса было зарегистрировано образование олефина I₂, что позволило предположить о существовании химического равновесия между стабильным карбеном I и его димером I₂ (Схема 1). Впоследствии это явление получило понятие равновесия Ванцлика.



Схема 1 – Равновесие Ванцлика.

В 1988 году в группе Ги Бертранда (Bertrand) был получен первый стабильный фосфа(силил)карбен (*i*Pr₂N)₂P–CSiMe₃.[21] Устойчивость этого соединения обусловлена "push– pull" эффектом атомов азота и кремния при карбеновом углероде. На момент публикации соединение не было охарактеризовано структурно.

Первый стабильный карбен, полученный в индивидуальном виде, был описан в 1991 году Ардуэнго (Arduengo) с соавторами (Схема 2).[22] Синтез N,N'-диадамантилимидазол-2-илидена был осуществлен депротонированием соответствующей соли имидазолия натрием или гидридом калия в присутствии каталитических количеств трет-бутилата калия. Использование объемных адамантанильных заместителей при атомах азота позволило стабилизировать мономерную форму и исключить процесс димеризации карбена.



Схема 2 – Первые стабильные карбены, полученные Бертраном и Ардуэнго.

Это открытие положило начало формированию целого класса стабильных Nгетероциклических карбенов (NHCs). На сегодняшний день синтезированы карбены на основе имидазола, триазола, тиазола, бензимидазола и других соединений (Схема 3).







Имидазол-2-илидены

Имидазолин-2-илидены

1,2,4-триазол-5-илидены





Тиазол-2-илидены

ы Бензимидазол-2-илидены

Схема 3 – Химические структуры некоторых представителей NHCs.

Для таких соединений характерно наличие двух атомов азота с различными заместителями (Alk, Ar) вблизи карбенового углерода. Стабилизация N-гетероциклических карбенов осуществляется за счет мезомерного "push-push" эффекта неподеленных пар атомов азота, взаимодействующих с р_π-орбиталью (HCMO) карбенового центра (Схема 4). Это приводит к увеличению энергии вакантной р_π-орбитали, в то время как σ-орбиталь (B3MO) остается практически неизменной, в результате чего наблюдается увеличение зазора σ-p_π.[2] Эти факторы способствуют стабилизации основного синглетного состояния N-гетероциклических карбенов. Соединения данного класса проявляют свойства нуклеофильных частиц и являются сильными основаниями Льюиса.[23]



Схема 4 – Мезомерные структуры имидазол-2-илидена.

Одним из наиболее важных способов получения N-гетероциклических карбенов является депротонирование соли имидазол(ин)ия сильными основаниями.[24] Также они могут быть получены восстановлением имидазол(ин)-2-тионов металлическим калием в тетрагидрофуране.[25, 26] Этот метод подходит и для получения бензимидазол-2-илиденов.[27]

N-гетероциклических карбены, немотря на то, что относятся к стабильным карбенам, весьма реакционноспособны (Схема 5). Для них характерны реакции димеризации,[28-30] внедрения по кратным связям[31, 32] и связям Е–Н (Е = N, O).[31] Было показано, что N- гетероциклические карбены реагируют с кумуленами, например, они способны к образованию аддуктов с CO₂,[33-35] CS₂,[36, 37] COS,[38] PhNCS,[39] а взаимодействие с избытком PhNCO приводит к образованию продукта [3+2]-циклоприсоединения.[2] При взаимодействии с карбеноидами :ER₂ (E = Si, Sn, Ge, Pb; R = I, Cl, 2,4,6-(*i*Pr)₃C₆H₂) можно получить соответствующие продукты сочетания связи C–E.[40-42] N-гетероциклические карбены дают аддукты почти со всеми с s- и p-элементами.[43] Они способны стабилизировать элементы в низких степенях окисления, например, в таких соединениях как диборен,[44, 45] диборин,[46] диалан,[47] дисилен,[48] и др.



Схема 5 – Реакционная способность N-гетероциклических карбенов.

Первый комплекс переходного металла с N-гетероциклическим карбеном был получен еще в 1968 году Öfele путем термического разложения 1,3-диметилимидазолийгидропентакарбонилхромата на водород и [(NHC)Cr(CO)₅].[49] Подобные производные можно получать и напрямую. Так, было показано, что N-гетероциклические карбены способны замещать СО в карбонилах металлов $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W), Fe(CO)₅ и Ni(CO)₄.[50] Соконденсация паров металлов платиновой группы с 1,3-ди-N-третбутилимидазол-2-илиденом при пониженной температуре позволяет получить карбеновые комплексы Pt, Pd, Ni.[51]

Более детальное изучение соединений данного класса позволило установить, что в металлокомплексах NHCs проявляют свойства о-донорных лигандов и являются отличной альтернативой классических донорных 2e⁻ лигандов.[52] Так, например, замена одного фосфинового лиганда в катализаторе Граббса первого поколения [Ph(H)C=Ru(PCy)₂Cl₂] на карбеновый позволила получить второе поколение катализаторов метатезиса олефинов. Данные комплексы на сегодняшний день являются наиболее активными катализаторами метатезиса олефинов, [3, 8] а их открытие послужило причиной вручения Р.Г. Граббсу Нобелевской премии в 2005 году. Применение NHC-Pd в качестве эффективных катализаторов реакций кросссочетания[4-7] также было удостоено присуждением Р. Хеку, А. Судзуки и Э. Негиши Нобелевской премии в 2010 году. N-гетероциклические карбены и их металлокомплексы выступают в качестве катализаторов реакций полимеризации, [53] используются для получения функционализированных поверхностей, наночастиц, кластеров, металлорганических координационных полимеров.[54, 55]

Еще одним крупным классом стабильных карбенов являются циклические(алкил)амино карбены (CAACs) (Схема 6). Их синтез был осуществлен в 2005 году Бертраном с коллегами.[56, 57]



Схема 6 – Химические структуры некоторых представителей CAACs.

Электронные свойства циклических(алкил)амино карбенов значительно отличаются от свойств карбенов Ардуэнго. Благодаря замене одного из атомов азота на углерод происходит увеличение σ-донорных и π-акцепторных свойств карбена. Следствием этого являются более выраженные как нуклеофильные, так и электрофильные свойства таких соединений.

Соединения данного класса способны активировать малые молекулы (H₂, CO, CO₂, P₄, NH₃, PhNCO)[58] и химически прочные связи C–H (HC≡CH, CHCl₃, C₆F₅H, C₆H₅CH₃) (Схема 7).[59] Для них характерным свойством является стабилизация частиц в нетривиальном

состоянии, например, стабилизация элементов главных подгрупп в низких степенях окисления, в том числе содержащих неспаренный электрон.[60, 61] Как и в случае карбенов Ардуэнго, циклические(алкил)амино карбены выступают в качестве лигандов. Были получены производные состава [(CAAC)₂M] (M = Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Pt, Pd), в которых металл имеет нулевую степень окисления.[62] В 2016 году Брауншвейг (Braunschweig) с соавторами сообщил первом примере комплекса 0 валентного s-элемента – бериллия – [(CAAC)₂Be].[63] Однако, на данный момент ведутся обсуждения реального состояния окисления атома металла в этом соединении. Ряд исследователей, опираясь на квантово-химические расчеты, постулируют о том, что реальная структура представляет собой бирадикалоид с двумя неспаренными электронами на карбеновых лигандах и степенью окисления бериллия +2.[64, 65]



Схема 7 – Реакционная способность циклические(алкил)амино карбенов.

Комплексы переходных металлов с циклическими(алкил)амино карбенами используются в качестве катализаторов, а соединения меди и золота обладают люминесцентными свойствами и могут быть использованы в светодиодных устройствах.[66]

1.2. Карбеноиды на основе 14 группы

При переходе к более тяжелым элементам 14 группы двухвалентное состояние становится всё более стабильным и для такого элемента как свинец степень окисления +2 является основной, если не преобладающей. Именно поэтому стабильные тетрилены – соединения на основе двухвалентных элементов 14 группы R₂E(II) (E = Si, Ge, Sn, Pb) – были синтезированы до их углеродных аналогов. В ряду C, Si, Ge, Sn, Pb увеличивается металлический характер элемента, устойчивость синглетного состояния карбеноидов на их основе возрастает, что требует введения подходящих лигандов для уменьшения энергетической разницы HCMO–B3MO и сохранения высокой активности координационного центра.

Тетрилены, содержащие амидинатные или гуанидинатные лиганды, представляют собой димерные соединения $[RC(N(R))_2E]_2$, которые могут быть получены восстановлением соответствующих хлорпроизводных $[RC(N(R))_2ECl]$ (E = Si, Ge, Sn) KC₈ или соединением магния(I) $[{(^{Mes}Nacnac)Mg}_2]$ (Схема 8).[67] Дискуссионным вопросом представляется порядок связи между атомами E в этом соединении: является он одинарным (с сохранением неподеленной пары на каждом из атомов E) или тройным. Мономерные хлорсилилены $[RC(N(R))_2ECl]$ могут быть получены путем последовательных реакций RC=N=CR с RLi и SiCl4 с образованием $[RC(N(R))_2ECl_3]$, восстановление которого металлическим калием приводит к образованию конечного продукта.[68] Для карбеноидов на основе олова, германия и свинца синтез может быть осуществлен путем обработки амидината лития 1 экв. соответствующего дихлорпроизводного ECl₂ (E = Ge, Sn, Pb). В случае использования 0.5 мол. эквивалентов ECl₂ реакция приводит к образованию бислигандных производных [${RC(N(R))_2}_2E]$.[69-71]



Схема 8 – Синтез металлиленов 14 группы.

Реакционная способность таких соединений изучена мало, в основном исследования касаются производных кремния. Так, хлорсилилен $[RC(N(R))_2SiCl]$ вступает во взаимодействие с дифенилацетиленом, бензофеноном, N₂O.[72] Производные $[RC(N(R))_2ECl]$ (E = Si, Ge) могут выступать в качестве лигандов в комплексах переходных металлов.[73] Бис(амидинато)силилен $[{RC(N(R))_2}E-N(R)C(R)=N(R)]$ активирует такие малые молекулы как CO₂, SO₂, N₂O, CS₂[74, 75] (Схема 9), а также реагирует с карбонилами металлов[76] и кислотами Льюиса BPh₃, AlPh₃ с образованием соответствующих аддуктов.[77]



Схема 9 – Взаимодействие бис(амидинато)силилена с диоксидом углерода, сероуглеродом, карбонилами хрома, молибдена, вольфрама.

Стабильные аналоги N-гетероциклических карбенов на основе элементов 14 группы являются представителями одного из самых изученных классов подобных соединений. Первое соединение этого класса – силилен NHSi – было описано Вестом (West) с соавторами в 1994 году (Схема 10).[78] В данный момент получены и охарактеризованы аналоги карбенов Ардуэнго со всеми элементами 14 группы.



Схема 10 – Основные представители NHE (E = Si, Ge, Sn, Pb).

Синтез NHSi может быть осуществлен путем обработки амида лития тетрахлорсиланом с образованием дихлорсилана [N(R)CCN(R)SiCl₂], восстановление которого KC₈ приводит к образованию силилена (Схема 11).[79] Производные NHE (E = Ge, Sn, Pb) можно получить по реакции соответствующего диамина с 1) RLi и ECl₂, или 2) бис(триметилсилил)амидом $E[N(SiMe_3)_2]_2.[80, 81]$



Схема 11 – Основные методы синтеза NHE (E = Si, Ge, Sn, Pb).

Показано, что NHE (E = Si, Ge, Sn) вступают в реакции с радикалами TEMPO, MCp(CO)₃ (M = Mo, W) с образованием парамагнитных соединений, выступают в качестве лигандов для многих переходных металлов и некоторых лантанидов, вступают в реакции окислительного присоединения с галогеналканами, а взаимодействие с элементарными серой и селеном проходит с образованием соответствующих сульфидов и селенидов (Схема 12). Показано, что NHSi реагируют со многими органическими субстратами, например, спиртами, диенами, алкинами, азидами и кетонами.[72, 82, 83]



Схема 12 – Реакционная способность NHE (E = Si, Ge, Sn).

Известны и другие тяжелые аналоги карбенов, например, циклические (алкил)амино тетрилены,[84-87] циклические и ациклические диалкил- и бис(амино)тетрилены[88, 89] и др. Все они также хорошо изучены, а их реакционная способность напоминает свойства описанных выше карбеноидов на основе 14 группы.

1.3. Карбеноиды на основе 13 группы

Формально частицы RM:, где M – элементы 13 группы, должны представлять собой аналоги карбенов. Долгое время частицы состава RM: оставались неизвестными, за исключением M = In, Tl. Tak, еще в 1957 году Фишер сообщил о существовании циклопентадиенильных производных индия(I) [CpIn] и таллия(I) [CpTl], однако, получить аналогичные производные для галлия и алюминия не удалось.[9] В 13 группе, как и в случае тетриленов, при переходе к более тяжелым элементам стабильность их низких степеней окисления увеличивается. В 1985 году Шмидбауром (Schmidbaur) было получено соединение $[(\eta^6-C_6H_6)_2Ga]GaCl_4·3C_6H_6$, в котором галлий находится одновременно в двух состояниях окисления: +1 и +3. Лишь в 1990 годах был синтезирован ряд соединений M4R4, содержащих одновалентный атом металла (M = Al, Ga, In, Tl) и объемные органильные заместители. Впоследствии было синтезировано много необычных

17

и интересных производных, содержащих моновалентный металл 13 группы. В данном литературном обзоре остановимся подробнее на некоторых представителях и их свойствах.

Нейтральные комплексы металлов 13 группы

В 1991 году Шнокель (Schnöckel) с коллегами сообщили о получении стабильного комплекса пентаметилциклопентадиенилалюминия $[Cp*Al(I)]_4$ посредством взаимодействия метастабильного AlCl с $[Cp*_2Mg]$ (Схема 13).[90] Сложность данного метода заключается в синтезе Al¹⁺Cl, который может быть получен по реакции хлороводорода с расплавом металлического алюминия при 1200 К. Годом позже по аналогичной методике был синтезирован пентаметилциклопентадиенилгаллий [Cp*Ga(I)]. Позднее был открыт альтернативный способ получения этих соединений, заключающийся в восстановлении галогенидов $[Cp*EX_2]$ (E = Al, Ga; X = Cl, Br, I) металлическим калием или Na/K сплавом.[91]



Схема 13 – Синтез $[Cp*E(I)]_4$ (E = Al, Ga).

Наличие неподеленной электронной пары на атоме металла обуславливает способность таких производных выступать в качестве донорных лигандов в комплексах переходных металлов. Так, взаимодействие [Cp*Ga:] с карбонилами металлов Ni(CO)₄, Fe₂(CO)₉, Cr(CO)₅ приводит к образованию комплексов [Ni₄(Cp*Ga)₄(CO)₆], [Fe(Cp*Ga)(CO)₄], [Cr(Cp*Ga)(CO)₅] (Cxeма 14).[92] Действие [Pt(COD)₂] и [Pd(tmeda)(CH₃)₂] на галлилен [Cp*Ga:] позволяет получить соединения [Pt(GaCp*)₄] и [Pd(GaCp*)₄] соответственно.[10] По реакции [Cp*E:] (E = Al, Ga) с комплексом платины [(dcpe)Pt] (dcpe = бис(дициклогексилфосфино)этан) могут быть получены соединения [(dcpe)Pt(ECp*)₂].[93]



Схема 14 – Синтез комплексов [Ср*Ga:] с переходными и непереходными металлами.

Известны немногочисленные примеры образования комплексов [Cp*E:] (E = Al, Ga) c s- и р-элементами. Были синтезированы соединения [Cp*₂Ca(GaCp*)], [Cp*₂(THF)Sr(GaCp*)], [Cp*₂Ba(GaCp*)₂],[94] содержащие связи Ga–Ca, Ga–Sr, Ga–Ba и [(Cp*Al)₃Sb₂], [(Cp*Al)₃As₂],[95] содержащие связи Al–Sb, Al–As. Кроме того, [Cp*E:] (E = Al, Ga) дают аддукты с кислотами Льюиса, например, соединение [Cp*Al–B(C₆F₅)₃], полученное по реакции Cp*Al c B(C₆F₅)₃].

Среди нейтральных шестичленных комплексов галлия и алюминия наиболее изученными являются β -дикетиминатные производные, в особенности, [(dpp-NacNac)E:] (dpp-NacNac =2-{(2,6-диизопропилфенил)амино}-4-{(2,6-диизопропилфенил)имино}-2-пентен; E = Al, Ga).[96, 97] Такие соединения имеют неподеленную пару электронов и формально вакантную p-орбиталь, что обуславливает их как электрофильные, так и нуклеофильные свойства. Синтез β -дикетиминатного алюмена заключается в обработке диметильного производного алюминия [(dpp-NacNac)Al(Me)₂] двумя эквивалентами иода с последующим восстановлением металлическим калием (Схема 15). Галлиевый комплекс был получен обработкой бисамида лития [Li{HC(CMeNDipp)₂}] "Gal" в толуоле.



Схема 15 – Синтез β-дикетиминатных комплексов галлия и алюминия.

Среди химических свойств данных соединений можно отметить следующие. Галлилен [NacNacGa:] вступает в реакцию [1+2+3]-циклоприсоединения с двумя эквивалентами RNCO (R = Ph; 3,5-Me₂C₆H₃) и (p-Tol)N=C=N(p-Tol), а из реакции с фенилизотиоцианатом были выделены циклизации $[(NacNacGa)(\kappa_2-S_2CNPh)]$ и димер [(NacNacGa)₂(μ -S)(μ -CNPh)] продукт (Схема 16).[98] При этом такой галлилен не вступает во взаимодействие с олефинами, диенами, мочевиной. При обработке кислотой Льюиса В(C₆F₅)₃ образуется комплекс [(C₆F₅)₃B-Ga(dpp-NacNac)].[99] Реакция [(dpp-NacNac)Ga:] TMSN₃ с дает два продукта [N(SiMe₃)N=N(SiMe₃)NGa(dpp-NacNac)] и [(SiMe₃)₂N(N₃)Ga(dpp-NacNac)].[100] Алюмен [(dpp-NacNac)Al:] способен к обратимому циклоприсоединению терминальных алкенов, приводящему к образованию соответствующих металлациклопропанов.[101] Кроме того, комплексы [(dpp-NacNac)E:] способны вступать в реакцию окислительного присоединения с различными субстратами с образованием продуктов [X(H)E(dpp-Nacnac)] ($E = Ga, X = SnPh_3, OEt, NEt_2, PPh_2$. H, OH; E = Al, X = O*i*Pr, NHPh, BPin, PPh₂, H).[102, 103] Окислительное присоединение аренов к алюмену [(dpp-NacNac)A1:] возможно при использовании каталитических количеств гидрида кальция [(dpp-NacNac)CaH]₂.[104] Карбеноид [(dpp-NacNac)Ga:] может быть использован для получения комплексов со связями Ga-M посредством внедрения Ga(I) центра по связи M-X (M = d-элемент; X = Hal, Alkyl, H). Например, добавление [Rh(COE)₂Cl]₂ (COE = циклооктен) к [(dpp-NacNac)Ga:] приводит образованию $[(COE)(\eta^{6}-benzene)Rh{(dpp-NacNac)GaCl}].[105]$ к Показано, что β-дикетиминатные комплексы алюминия могут выступать в качестве катализаторов реакций С-Н активации.[106]



Схема 16 – Химические свойства комплекса [(dpp-NacNac)E:].

Анионные комплексы металлов 13 группы

Первый анионный галлилен [(tBu-dab)Ga]⁻ (dab = (2,6- iPr₂C₆H₃NCH)₂) был открыт Шмидбауром (Schmidbaur) с коллегами в 1999 году. Впоследствии координационная химия аниона [(Ar-dab)Ga:]⁻ (Ar = 2,6-диизопропилфенил) интенсивно изучалась Джонсом с сотрудниками.[107-110] Данные производные могут быть получены восстановлением соответствующих дигалланов [(Ar-dab)Ga]₂ и [(tBu-dab)Ga]₂ щелочными металлами.[111] Такие соединения обладают сильно полярными связями ^{$\delta+$}Ga–N^{$\delta-$}, а также неподеленной парой электронов на sp-гибридизированной орбитали галлиевого центра. Алюминиевые производные, например, [(Ar-dab)Al:]⁻ не получены.

Анион [(Ar-dab)Ga:]⁻ нашел применение в металлорганической химии в качестве универсального σ-донорного лиганда. Например, были получены комплексы, содержащие связь Ga–M (M=Mg, Ca, Y, V, Cu, Ag, Zn, Cd, In, Sn, Nd, Sm, Tm и U) (Схема 17).[112]



Схема 17 – Синтез комплексов переходных металлов с галлиленовым лигандом [(Ar-dab)Ga:]⁻.

В 2018 году Олдридж (Aldridge) с соавторами сообщили о синтезе комплексов низковалентных галлия и алюминия E(I) (E = Al, Ga) {K[E(NON)]}₂ (NON = 4,5-бис(2,6диизопропиланилидо)-2,7-ди-трет-бутил-9,9-диметилксантен) (Схема 18). Синтез был осуществлен путем двухэлектронного восстановления нейтрального комплекса [(NON)EI] избытком КС8. Использование эквимолярного количества восстановителя приводит к образованию димера [(NON)E]₂.[113] В 2020 году двумя группами ученых были опубликованы сообщения $[K(Tol)_2 -$ 0 синтезе алкилзамещенных алюминильных комплексов Al{(C(TMS)₂CH₂)₂}][114] $[K(12-c-4)_2][A1{(C(TMS)_2CHCHNAd}],[115]$ И полученных восстановлением соответствующих диаланов. Для тяжелых элементов 13 группы аналогичные производные неизвестны.



Схема 18 – Представители анионных комплексов Al(I) и Ga(I).

С момента открытия опубликовано много сообщений, раскрывающих аспекты реакционной способности этих соединений. Наиболее изученными на данный момент являются алюминильные производные. Во многом все эти производные обладают схожими химическими свойствами, являются сильными основаниями и нуклеофилами. Так, показано, что соединения $[K(12-c-4)_2][A1{(C(TMS)_2CHCHNAd}][115]$ $\{K[Al(NON)]\}_{2},[113]$ И $[K(Tol)_2 -$ Al{(C(TMS)₂CH₂)₂}][114] могут вступать в реакции окислительного присоединения по связям Е-H (E = C, N, Si) с такими субстратами как NH₃, H₂, C₆H₆, PhSiH₃ (Схема 19). Интересно, что реакция [K(Tol)2-Al{(C(TMS)2CH2)2}] с хлорбензолом не приводит к получению продукта окислительного присоединения. Из реакционной смеси были выделены дибензилалюминат калия хлорид $[K(Tol)_2 - (PhCH_2)_2Al\{(C(TMS)_2CH_2)_2\}]$ И диорганилалюминий $[ClAl{(C(TMS)_2CH_2)_2}].[114]$

Характерными для этих соединений являются и реакции циклоприсоединения. Производное {K[Al(NON)]}² вступает в реакцию [1+2]-циклоприсоединения с этиленом при повышенном давлении с образованием соответствующего аддукта. Комплекс [K(Tol)₂– Al{(C(TMS)₂CH₂)₂}] реагирует с нафталином и антраценом по механизму [1+4]циклоприсоединения,[116] а взаимодействие с дифенилацетиленом и цис- или транс-стильбеном приводит к продуктам [1+2]-циклоприсоединения.

Алюминильные производные способны активировать малые молекулы. Так, реакция комплекса {K[Al(NON)]}₂ с двумя эквивалентами CO₂ или двумя эквивалентами PhNCO приводит к формированию карбоната и карбамата алюминия соответственно. Показано, что при

23

действии первой молекулы субстрата проходит образование интермедиата оксида алюминия, который вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения со второй молекулой гетерокумулена. Аналогичным образом проходит взаимодействие с N₂O, конечным продуктом которой является гипонитритный комплекс алюминия. Были реализованы реакции с P₄,[117] CS₂ и органическими азидами.[118]



Схема 19 – Реакционная способность алюминильного производного {K[Al(NON)]}2.

Взаимодействие {K[E(NON)]}₂ (E = Al, Ga) с бис(циклопентадиенил)бериллием приводит к образованию продуктов метатезиса {CpBe[E(NON)]}, которые вступают в реакцию с N,Nдиизопропилкарбодиимидом (Схема 20). Для {K[Al(NON)]}₂ происходит внедрение карбодиимида по связи Al–Be, а в случае галлиевого производного наблюдается образование гуанидината галлия.[119]



Схема 20 – Образование {CpBe[E(NON)]} (E = Al, Ga) и последующее взаимодействие с диизопропилкарбодиимидом.

Единственным известным примером индинильного аниона является соединение [K([2.2.2]crypt)][In(NONAr)], полученное в 2018 году Коулсом (Coles) с соавторами.[120] Сообщается, что он выступает в качестве нуклеофила в реакции с MeOTf, которая приводит к образованию метильного комплекса [In(NONAr)CH₃], а реакции с органическими азидами приводят к окислению индиевого центра.[121]

1.4. Редокс-активный dpp-bian лиганд

Некоторые из упоминавшихся выше лигандов способны иметь несколько «степеней окисления», то есть быть нейтральными, анионными, дианионными и т.п. лигандами без изменения химического состава. Такие лиганды называются редокс-активными. Их отличительной особенностью является непосредственное участие в химических превращениях посредством элементарных процессов принятия/отдачи электронов с координационным центром или образования химических связей с субстратом.[122] Примерами таких лигандов являются дикислород, дитиолены, бипиридины, хиноны, 1,4-диаза-1,3-бутадиены и др. К представителям таких лигандов относятся и R-bian (bian = 1,2-бис(имино)аценафтен, R = Alk, Ar), которые выделяются наличием расширенной нафталиновой ароматической системы, что позволяет им

25

иметь четыре восстановленных состояния. Это было продемонстрировано последовательным восстановлением dpp-bian (dpp-bian – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) металлическим натрием с образованием моно-, ди-, три-, тетраанионов. Весь ряд dpp-bian производных натрия был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован структурно.[123] Объемные заместители при атомах азота дииминового фрагмента обеспечивают кинетическую стабильность металлокомплексов на основе bian с такими элементами как Al^{II}, Ga^{II}, Ga^{II}, Ge^{II}, Si^{II} и др.

Комплексы на основе лигандов R-bian демонстрируют большие перспективы в фундаментальных и прикладных исследованиях (Схема 21). Например, комплекс иттербия [(dpp-bian)Yb(Cl)(DME)]₂ демонстрирует истинную редокс-изомерию.[124] Дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] является эффективным катализатором гидроарилирования, гидроаминирования алкинов и карбодиимидов.[125, 126] Диалан [(dpp-bian)Al–Al(dpp-bian)] эффективный катализатор полимеризации є-капролактона с раскрытием цикла до поли-є-капролактона.[127] Полиэтилен может быть получен в присутствии катализаторов на основе никеля или палладия, содержащих dpp-bian лиганд.[9]



Схема 21 – Превращения комплексов на основе R-bian, имеющие практическое значение.

Подобно другим амидным лигандам, на основе R-bian лигандов были синтезированы карбеноиды 13 и 14 групп. Впервые гермилен [(dpp-bian)Ge:] был получен в 2004 году по обменной реакции между [(dpp-bian)Mg(THF)₃] и GeCl₂(dioxane) (Схема 22). Данное соединение может быть синтезировано восстановлением хлорида германия GeCl₄ комплексом [(dpp-bian)Na₄].[128] Восстановление гермилена двумя эквивалентами металлического натрия в эфирных растворителях приводит к образованию соединения [H(dpp-bian)Ge:][Na(dme)₃], в котором наблюдается деароматизация одного из нафталиновых колец лиганда.[129]



Схема 22 – Синтез гермилена [(dpp-bian)Ge:] и силилена [(dpp-bian)Si:].

По реакции свободного dpp-bian лиганда с двумя эквивалентами GeCl₂(dioxane) или комплекса [(dpp-bian)Na] с одним эквивалентом GeCl₂(dioxane) может быть получено соединения германия(II) [(dpp-bian)GeCl]. Обработка полученного комплекса двумя или тремя эквивалентами соляной кислоты приводит к протонированию лиганда и формированию производных [(dpp-bian)(H)₂][GeCl₃] и [{(dpp-bian)(H)₂}₂(Cl)][GeCl₃] соответственно.[130]

Станнилен [(dtb-bian)SnCl₂] (dtb-bian – 1,2-бис[(2,5-ди-третбутилфенил)имино]аценафтен) был получен по реакции хлорида олова (II) со свободным dtb-bian лигандом.[131]

Дихлорсилан [(dpp-bian)SiCl₂] был получен по реакции dpp-bian с тетрахлоридом кремния SiCl₄ в присутствии двух эквивалентов KC₈.[132] Действие избытка восстановителя на полученное соединение приводит к образованию силилена [(dpp-bian)Si:]. Комплекс [(dppbian)SiCl₂] также может быть получен восстановлением SiCl₄ магниевым производным [(dppbian)Mg(THF)₃]. Добавление одного эквивалента dpp-bian к силилену [(dpp-bian)Si:] приводит к формированию бислигандного комплекса [(dpp-bian)₂Si]. Было показано, что гидролиз смеси [(dpp-bian)Mg(THF)₃] с тетраиодидом кремния дает парамагнитное соединение [(dppbian)H₂]*⁺[I]⁻.[133]

Первое соединение бора с dpp-bian было получено в 2002 году группой канадских ученых под руководством Дженкинса.[134] При добавлении BCl₃ к dpp-bian протекает реакция диспропорционирования, и образуется ионно построенное соединение [(dpp-bian)BCl₂][BCl₄]. Проведение аналогичной реакции в присутствии одного или двух эквивалентов металлического

натрия приводит к образованию парамагнитного [(dpp-bian)BCl₂] или диамагнитного [(dpp-bian)BCl] продуктов соответственно.[135]

Соединения бора с dpp-bian демонстрирует довольно скудную реакционную способность. Так, комплекс [(dpp-bian)B–Cl] не реагирует с фенилацетиленом, но легко вступает во взаимодействие с фенилацетиленидом лития, что приводит к образованию [(dpp-bian)B–C=CPh] (Схема 23). Обработка этого продукта водой позволяет получить продукт гидролиза [(dpp-bian)B–OH]. Это соединение также может быть получено при действии гидроксида калия на хлорид бора [(dpp-bian)B–Cl]. Формирование [(dpp-bian)B–OK] возможно в результате взаимодействия [(dpp-bian)B–OH] с одним эквивалентом КОН.



Схема 23 – Химические свойства комплексов бора с dpp-bian.

Восстановления галогенидов бора [(dpp-bian)B–Cl] и [(dpp-bian)B–Br] щелочными металлами не происходит. При обработке этих комплексов металлическим натрием, растворенным в жидком аммиаке, образуется амид бора [(dpp-bian)B–NH₂], а в присутствии LiAlH₄ – гидрид бора [(dpp-bian)B–H].[135]

Моноядерные комплексы алюминия с dpp-bian [(dpp-bian)AlX(Et₂O)], [(dpp-bian)AlX₂] (X=Cl, Br),[136] [(dpp-bian)AlR(Et₂O)] (R = Me, Et, ⁱBu),[137] [(dpp-bian)AlR₂] (R = Me, Et, ⁱBu)[138] могут быть получены по обменным реакциям соединений алюминия AlX₃ или R₂AlX с солями [(dpp-bian)Na] и [(dpp-bian)Na₂] (Схема 24). По этой же реакции в диэтиловом эфире образуется смешанный комплекс [Na(Et₂O)₂(dpp-bian)AlMe₂], в котором атом натрия скоординирован на одном из шестичленных колец нафталинового фрагмента лиганда.[139]



Схема 24 – Моноядерные комплексы алюминия с редокс-активным лигандом dpp-bian.

Моногалогенидное соединение [(dpp-bian)AlI(Et₂O)] восстанавливает бензофенон и 4'бис(метокси)бензофенон до пинаколятных комплексов [(dpp-bian)AlI]₂[µ-O₂C₂Ph₄] и [(dppbian)AlI]₂[µ-O₂C₂(C₆H₄OMe)₄], способных к пинаколиновой перегруппировке и образованию соответствующих кетонов.[136] Реакция с фенилацетиленом в присутствии триэтиламина приводит к образованию диацетиленида алюминия [(dpp-bian)Al(C≡CPh)₂].

Моно- и диэтильные производные [(dpp-bian)AlEt($E_{t2}O$)], [(dpp-bian)AlEt₂] вступают в реакцию с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃ в результате которой происходит формирование катионных комплексов [(dpp-bian)AlEt(Et₂O)][B(C₆F₅)₄], [(dpp-bian)AlEt₂][B(C₆F₅)₄] и [{(dpp-bian)AlEt₂][B(C₆F₅)₄] и [{(dpp-bian)AlEt₂][EtB(C₆F₅)₃], причем для последнего реакция проходит с переносом одной этильной группы к бору (Схема 25).[140]



Схема 25 – Образование катионных комплексов [${(dpp-bian)AlEt}_2F$][EtB(C₆F₅)₃] и [(dpp-bian)AlEt₂][B(C₆F₅)₄].

Взаимодействие комплекса [(dpp-bian)AlEt(Et₂O)] с дифенилацетиленом и метилвинилкетоном проходит с образованием циклоаддуктов [(dpp-bian)(PhC≡CPh)AlEt] и [(dpp-bian)(CH₂CH=C(Me)-O)AlEt] соответственно.[141]

Способность вступать в реакции циклоприсоединения является характерной чертой еще одного комплекса алюминия – диалана, [(dpp-bian)Al–Al(dpp-bian)], – который может быть

получен при взаимодействии dpp-bian, AlCl₃ и трех эквивалентов натрия. Так, по реакции диалана с двумя эквивалентами ацетилена, фенилацетилена и метилфенилацетилена можно получить циклоаддукты [(dpp-bian)(HC=CH)Al–Al(HC=CH)(dpp-bian)], [(dpp-bian)(HC=CPh)Al– Al(PhC=CH)(dpp-bian)] и [(dpp-bian)(MeC=CPh)Al–Al(PhC=CMe)(dpp-bian)] соответственно (Схема 26). Взаимодействие необратимо.[142]



R = H, R' = H; R = Ph, R' = H; R = Ph, R' = Me

Схема 26 – Реакция циклоприсоединения алкинов к диалану.

Показано, что диалан вступает в реакции циклоприсоединения и с гетерокумуленами. Например, комплекс [(dpp-bian)Al–Al(dpp-bian)] активирует диоксид углерода посредством обратимого циклоприсоединения с образованием аддукта [(dpp-bian)(CO₂)Al–Al(O₂C)(dpp-bian)].[143] Действие двух эквивалентов фенил-, тозилфизоцианата и дифенилкетена на соединение [(dpp-bian)Al–Al(dpp-bian)] приводит к формированию продуктов [4+2]циклоприсоединения [(dpp-bian)(PhNC–O)Al–Al(O–CNPh)(dpp-bian)], [(dpp-bian)(TosNC–O)Al–Al(TosN–CO)(dpp-bian)] и [(dpp-bian)(Ph₂CC–O)Al–Al(O–CCPh₂)(dpp-bian)] соответственно (Схема 27).[144]



Схема 27 – [4+2]-циклоприсоединение гетерокумуленов к диалану.

Взаимодействие диалана с триметилсилилазидом или азобензолом позволяет получить парамагнитные димерные имиды [(dpp-bian)Al(µ2-NPh)2Al(dpp-bian)] и [(dpp-bian)Al(NAr)2Al(dpp-bian)] соответственно.[145] Тяжелый аналог диалана – дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] – впервые был получен по обменной реакции между [(dpp-bian)K3] с

GaCl_{3.}[146] Позже выяснилось, что он может быть получен по прямой реакции при кипячении раствора dpp-bian в толуоле над избытком галлия [147]. Структурной особенностью дигаллана является наличие двух (dpp-bian)Ga фрагментов, которые могут отдавать до двух электронов: один – со связи металл–металл и еще один – с дианиона dpp-bian. Так, взаимодействие дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с одним мольным эквивалентом I₂ приводит к получению комплекса [(dpp-bian)(I)Ga–Ga(I)(dpp-bian)], где восстановителем являются лиганды, а связь металл–металл сохраняется. Добавление пиридина к [(dpp-bian)(I)Ga–Ga(I)(dpp-bian)] дает [(dpp-bian)GaI(Py)] и сопровождается внутримолекулярным переносом электрона со связи металл–металл на лиганд, что напоминает редокс-изомерный переход. Интересно, что действие одного мольного эквивалента B(C₆F₅)₃ приводит обратно к образованию соединения [(dpp-bian)(I)Ga–Ga(I)(dpp-bian)].[148] Добавление к дигаллану тетраметилтиурамдисульфида приводит к образованию [(dpp-bian)Ga[SC(S)NMe₂]].[149] В этой реакции в отличие от реакции с йодом dpp-bian сохраняет свое дианионное состояние, а восстановителем является связь металл–металл.

Дигаллан активен в отношении малых молекул. По реакции с SO₂, в зависимости от соотношения реагентов (1:2 или 1:4), были получены дитионитные комплексы [(dpp-bian)Ga(µ²-O₂S-SO₂)Ga(dpp-bian)] и [(dpp-bian)Ga(µ²-O₂S-SO₂)₂Ga(dpp-bian)] соответственно.[150] Хорошо видно, что при действии первых двух эквивалентов диоксида серы реакция проходит с изменением дианионного состояния лиганда на анион-радикальный, а добавление еще двух эквивалентов SO₂ приводит к разрыву связи между атомами металла.

Реакционные центры в дигаллане – связь металл-металл и dpp-bian лиганд – могут действовать одновременно, причем в сумме реакция протекает как двухэлектронное окислительное присоединение, напоминающее окислительное присоединение на комплексах переходных металлов. Например, реакция дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с аллилхлоридом и аллилбромидом приводит к образованию двух парамагнитных комплексов [(dpp-bian)Ga(η¹-All)Cl] и [(dpp-bian)Ga(η¹-All)Br] соответственно, которые являются продуктами формально двухэлектронного окислительного присоединения (Схема 28).



Схема 28 – Окислительное присоединение AllCl к дигаллану.

Взаимодействие дигаллана с двумя эквивалентами Ph₃SnNCO также приводит к образованию продуктов окислительного присоединения [(dpp-bian)Ga(SnPh₃)₂] и [(dpp-

bian)(NCO)Ga–Ga(NCO)(dpp-bian)].[151] Было показано, что дигаллан способен вступать в реакции циклоприсоединения с терминальными алкинами, причем обратимо (Схема 29). Обработка комплекса [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] двумя эквивалентами ацетилена или фенилацетилена приводит к образованию циклоаддуктов [(dpp-bian)(RC=CR')Ga–Ga(R'C=CR)(dpp-bian)] (R = H, Ph; R' = H). Аналогичным образом протекают реакции дигаллана с метил- и этилбутиноатом.[152]



Схема 29 – Циклоприсоединение алкинов к дигаллану.

Хорошей аналогией реакционной способности дигаллана в отношении алкинов являются реакция с изотиоцианатами. Взаимодействие двух эквивалентов аллил- и фенилизотиоцианата с дигалланом приводит к образованию продуктов [2+4]-циклоприсоединения [(dpp-bian)(AllN=C–S)Ga–Ga(S–C=NAll)(dpp-bian)] и [(dpp-bian)(PhN=C–S)Ga–Ga(S–C=NPh)(dpp-bian)] соответственно (Схема 30).[153] Реакция, как и в случае с алкинами, является обратимой. По механизму [2+4]-циклоприсоединения проходит и реакция дигаллана с двумя эквивалентми тозил- или фенилизоцианата, дающая производные [(dpp-bian)((RN–C=O)Ga–Ga(O=C–NR)(dpp-bian)] (R = Tos, Ph).[154]



Схема 30 – Взаимодействие [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с изотиоцианатами.

Комплекс [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] вступает в реакцию с органическими азидами. Так, действие триметилсилилазида, 2-азидо-бензонитрила и тозилазида на дигаллан приводит к элиминированию диазота и образованию мостиковых имидных комплексов [(dpp-bian)Ga(μ-NSiMe₃)₂Ga(dpp-bian)], [(dpp-bian)Ga(μ-2-CNC₆H₄N)₂Ga(dpp-bian)] и [(dpp-bian)Ga(μ-NTos)₂Ga(dpp-bian)] соответственно. Реакция дигаллана с двумя эквивалентами

адамантанилазида приводит к образованию несимметричного комплекса с одним азоимидо- и одним имидо- мостиковыми лигандами [(dpp-bian)Ga(NAd)(N₃Ad)Ga(dpp-bian)].[155]

Дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] легко восстанавливается при действии щелочных металлов в эфирных растворителях с образованием [(dpp-bian)Ga–M(L)_n] (M(L)_n = Li(Et₂O)₃, Na(Et₂O)₃, K(THF)₅) (Схема 31).[156] Добавление 18-краун-6 или Ph₃PO к [(dpp-bian)Ga–Na(Et₂O)₃] приводит к разрыву связи металл–металл и дает ионно построенные комплексы [(dpp-bian)Ga][Na(18-crown-6)(THF)₂], [(dpp-bian)Ga][Na(Ph₃PO)₃(THF)], содержащие, согласно PCA, анионный галлилен и катион щелочного металла в независимых областях.



Схема 31 – Восстановление дигаллана металлическим натрием.

Дигаллан может быть восстановлен и с помощью щелочноземельных металлов с образованием трехъядерных комплексов [{(dpp-bian)Ga}₂M(THF)_n] (M(THF)_n = Mg(THF)₃, Ca(THF)₄, Sr(THF)₄, Ba(THF)₅) (Cxeмa 32).[156] Взаимодействие иодида цинка [(dpp-bian)ZnI]₂ с дигалланом [(dpp-bian)Ga]₂ позволяет получить соединение [(dpp-bian)Zn–Ga(dpp-bian)], содержащее связь Zn–Ga.[157] Первое соединение со связью Ga–La – [(dpp-bian)Ga–La(C₅Me₄Et)₂(THF)] – было получено по реакции [(dpp-bian)Ga–Na(Et₂O)₃] с дициклопентадиенидом лантана [(C₅Me₄Et)₂LaCl₂][K(THF)₂].[158] Впоследствии выяснилось, что дигаллан может быть восстановлен лантаноидами напрямую.[159]



Схема 32 – Продукты восстановления дигаллана металлами второй группы и лантаноидами.

При этом было показано, комплекс магния $[\{dpp-bian\}_2Mg(THF)_3],$ что стабилизированный галлиленовыми лигандами, способен вступать в реакцию [1+2]циклоприсоединения дифенилкетеном образованием с с циклоаддукта [(dppbian)(Ph₂CCO)GaMe], а взаимодействие соединения иттербия [{(dpp-bian)Ga}₂Yb(DME)₂] с диоксидом углерода позволяет получить продукт [(dpp-bian)Ga(DME)Me.[160]

Фрагмент [(dpp-bian)Ga], как и другие галлилены, выступает в качестве лиганда в комплексах с переходными металлами. При этом под фрагментом [(dpp-bian)Ga] могут подразумеваться сразу 3 лиганда: [(dpp-bian)^{2–}Ga•], [(dpp-bian)^{1–}Ga:] и [(dpp-bian)^{2–}Ga:][–] с различным распределением зарядов. Наиболее распространенными являются [(dpp-bian)^{2–}Ga:][–].

Например, при добавлении избытка карбонилов M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) к комплексу [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] были получены продукты [(dpp-bian)Ga–M(CO)₅] (Cxeма 33).[161, 162] Взаимодействие [CpMo(CO)₃]₂ с дигалланом дает производное [(dpp-bian)Ga–Mo(CO)₃Cp]. В данных соединениях галлилен выступает в качестве нейтрального [(dpp-bian)Ga:] либо анионного [(dpp-bian)Ga:]⁻ двухэлектронного донорного лиганда в зависимости от электронного состояния переходного металла.



Схема 33 – Взаимодействие дигаллана с карбонилами M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) и [CpMo(CO)₃]₂.

По аналогичным реакциям были получены производные ряда переходных металлов. Реакция дигаллана с $[CpFe(CO)_2]_2$ приводит к образованию $[(dpp-bian)Ga=FeCp(CO)_2]$. Добавление Cp_2V , Cp_2Ni , Cp_2Mn к комплексу галлия дает $[(dpp-bian)Ga=VCp_2]$, $[{(dpp-bian)Ga}_2NiCp]$ и [(dpp-bian)MnCp(DME)] соответственно. Комплекс [(dpp-bian)Ga=Na] под действием $M(CO)_6$ (M = Cr, W) дает карбонилаты $[{(dpp-bian)Ga=M(CO)_5}{Na(THF)_2}]_2$, а при взаимодействии с $[CpFe(CO)_2]_2$ образуется $[{(dpp-bian)Ga}_2-FeCp(CO)][Na(DME)_3].[163]$

Комплексы переходных металлов, стабилизированные галлиленовым лигандом, вступают во взаимодействие с гетерокумуленами и изонитрилами. Так реакция, [(dpp-bian)Ga–Cr(CO)₅] и [(dpp-bian)Ga–FeCp(CO)₂] с дифенилкетеном приводит к образованию продуктов циклоприсоединения [(dpp-bian)(Ph₂CC–O)Ga–Cr(CO)₅] и [(dpp-bian)(Ph₂CC–O)Ga–FeCp(CO)₂] соответственно. Действие фенилизотиоцианата на [(dpp-bian)Ga–FeCp(CO)₂] позволяет получить циклоаддукт [(dpp-bian)(PhNC–S)Ga–FeCp(CO)₂], причем реакция обратима. Обратимым является и присоединение третбутилизонитрила к [(dpp-bian)Ga–Cr(CO)₅], приводящее к образованию комплекса [(dpp-bian)Ga(CNtBu)Cr(CO)₅].[164]

Глава 2. Результаты и обсуждение

2.1. Реакция галлилена с N,N'-диизопропилкарбодиимидом [165]

Взаимодействие галлилена [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] (1) с 2 эквивалентами N,N'диизопропилкарбодиимида в ДМЭ приводит к изменению цвета раствора с желто-зеленого на зеленый. Зеленые кристаллы иминогуанидината галлия [(dppbian)GaN(*i*Pr)C(*i*PrN)N(*i*Pr)C(*i*PrN)][Na(DME)₂] (4) были получены из смеси бензол/пентан с выходом 65 % (Схема 34). Взаимодействие сопровождается разрыхлением одной двойной связи С=N карбодиимида, в состав полученного продукта входят две молекулы субстрата.



Схема 34 – Взаимодействие галлилена 1 с 2 экв. N,N'-дициклогексилкарбодиимида.

Соединение 4 диамагнитно, однако, при комнатной температуре сигналы в ¹Н ЯМР спектре в ТГФ-d⁸ уширены, вероятно, из-за заторможенного вращения изопропильных заместителей или цис-транс изомеризации по двойным связям C=N. Для получения разрешенного спектра, был проведен эксперимент ЯМР при различных температурах в диапазоне -60 °C до 60 °C. Наилучший спектр ¹Н ЯМР был получен при 50 °C (Рисунок 1). Сигналы метильных протонов изопропильных заместителей представлены четырьмя мультиплетами при 1.42 (6H), 1.13 (12H), 1.10-0.93 (24H), 0.71 (6H) м.д., а метиновых – тремя уширенными синглетами при 4.09 (4H), 3.99 (2H), 3.81 (2H) м.д. Протоны нафталиновой части дают сигналы при 6.84 (2H), 6.64 (2H), 5.87 (2H) м.д. Протоны фенильных заместителей представлены мультиплетом (4H) при 7.01-6.93 м.д. и дублетом (2H) при 6.78 м.д.


Рисунок 1 – ¹Н ЯМР спектр соединения 4 (ТГФ-d⁸, 400 МГц, 50 °С).

Кристаллы, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из диэтилового эфира. Согласно РСА, атом галлия выходит из плоскости дииминового фрагмента на 0.339 Å (Рисунок 2). Галлаазациклопентановое кольцо GaNCNC также не плоское, атомы Ga(1) и C(37) выходят из плоскости на 0.2 и 0.25 Å соответственно. Металлациклы GaNCCN и GaNCNC почти перпендикулярны друг другу, угол между ними составляет 85°. Межатомные расстояния С–N в цикле GaNCNC (N(3)–C(37) 1.374(11), N(6)-C(37) 1.474(11), N(6)-C(44) 1.414(12) Å) почти идентичны и соответствуют одинарной связи, тогда как расстояния N(5)-C(44) 1.285(11), N(4)-C(37) 1.283(12) Å соответствуют двойной связи С=N. Катион натрия координирован атомами кислорода трёх молекул диметоксиэтана, а также атомом азота N(5).



Рисунок 2 – Молекулярная структура соединения **4**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): C(1)-C(2) 1.362(12), N(1)-C(1) 1.385(10), N(2)-C(2) 1.411(11), Ga(1)-N(1) 1.962(7), Ga(1)-N(2) 1.933(7), N(3)-C(37) 1.374(11), N(4)-C(37) 1.283(12), N(6)-C(37) 1.474(11), N(6)-C(44) 1.414(12), N(5)-C(44) 1.285(11), N(3)-Ga(1)-N(2) 116.7(3), N(3)-Ga(1)-N(1) 114.0(3), N(2)-Ga(1)-N(1) 89.7(3), N(3)-Ga(1)-C(44) 84.7(3), N(3)-C(37)-N(6) 112.9(7), N(5)-C(44)-Ga(1) 133.4(7), N(6)-C(44)-Ga(1) 108.1(6).

Образование иминогуанидинового фрагмента в координационной сфере непереходного металла является довольно редким явлением. Было показано, что иминогуанидинаты галлия [(dpp-dad)GaN(R)C(RN)N(R)C(RN)][Na(THF)₃] (R iPr, Cy)[165] И быть [(NacNac)GaN(Tos)C(TosN)N(Tos)C(TosN)][98] могут получены действии при карбодиимидов на анионный галлилен [(dpp-dad)Ga:]⁻ (dpp-dad = [(2,6-iPr₂C₆H₃)NC(CH₃)]₂) и нейтральный β-дикетиминатный комплекс галлия(I) [NacNacGa:] (NacNac = [ArNC-(Me)CHC(Me)NAr]⁻, $2,6-iPr_2C_6H_3$) соответственно. Ar Формирование близкого К иминогуанидиновому циклу наблюдается при обработке изоцианидом p-MeOC₆H₄NC и N,N'диизопропилкарбодиимидом $[p-MeC_6H_4N(H)(9-BBN)]$ (9-BBN 9бориламина борабициклононан) с образованием $[{iPrHN}C{N(p$ аддукта 1,1-внедрения $MeOC_{6}H_{4}$ (N*i*Pr) { $CN(p-MeOC_{6}H_{4})$ } BC₈H₁₄].[166]

Для более полного изучения механизма реакции были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) B3LYP в базисе 6-31G*. В соединений 4 были качестве моделей 1 И приняты соединения, В которых диизопропилфенильные заместители были заменены на фенильные. Предположительно на первой стадии происходит [1+2]-циклоприсоединение карбодиимида к галлилену 1 (Схема 35). Образование [1+2]-циклоприсоединения, или галлаазациклопропана INT. аддукта подтверждается рассчитанным энергетическим профилем реакции. Его взаимодействие со

второй молекулой карбодиимида протекает через переходное состояние **TS2** с низким барьером активации (14.42 ккал/моль) и приводит к термодинамически стабильному продукту **4** (ΔG_{calc}(298 K) = -30.59 ккал/моль), что хорошо согласуется с быстрым образованием **4** при комнатной температуре.



Схема 35 – Предполагаемый механизм реакции галлилена с N,N'-диизопропилкарбодиимидом. Молекулярная геометрия была оптимизирована с использованием квантово-химических расчетов (DFT) B3LYP/6-31G*.

2.2. Реакции активации и трансформации диоксида углерода на галлилене [167]

Поиск путей использования такого крупнотоннажного промышленного отхода, как углекислый газ, в качестве синтона в органическом и металлорганическом синтезе является актуальной и важной задачей.[168] На соединениях переходных металлов открыто немало каталитических процессов превращений диоксида углерода, в то время как производные непереходных элементов позволяют проводить трансформацию преимущественно в некаталитическом формате.[168] В литературном обзоре неоднократно рассматривались реакции активации CO₂ стабильными карбенами и металлиленами. В связи со всем вышеперечисленным было интересно ввести галлилен [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] в реакцию с диоксидом углерода с целью активации последнего.

Взаимодействие комплекса 1 с одним эквивалентом углекислого газа в ДМЭ проходит с мгновенным изменением цвета раствора с желто-зеленого на зеленый. Зеленые кристаллы соединения [(dpp-bian)Ga(CO₂)₂Ga(dpp-bian)][Na(DME)₂]₂ (5) (Схема 36) были выделены с выходом 93 %. Процесс проходит в мягких условиях (25 °C, 1 атм) и сопровождается разрыхлением одной из двойных связей C=O молекулы CO₂, при этом каждая из молекул газа фиксируется тремя атомами металлов.



Схема 36 – Активация диоксида углерода галлиленом 1.

Соединение 5 диамагнитно и дает разрешенные спектры ЯМР (Рисунок 3). ¹Н ЯМР спектр аддукта в ТГФ-d⁸ содержит упрощённый набор сигналов протонов четырех метильных и двух метиновых групп изопропильных заместителей (четыре дублета (6Н каждый) и два септета (2Н каждый)), поскольку соединение обладает плоскостью симметрии, проходящей через атомы галлия и фрагменты ОСО и центром симметрии, лежащим на середине межатомного расстояния Ga-Ga. Протоны фенильных заместителей и нафталинового фрагмента представлены сигналами в ароматической части спектра. В ¹³С ЯМР спектре сигнал углерода ОСО наблюдается при 164.8 м.д., что было однозначно установлено проведением аналогичного эксперимента с меченым ¹³CO₂. Данный сигнал оказывается значительно сдвинут в более слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами свободного CO₂ (125.8 м.д.) и свободного карбонат-аниона CO₃²⁻ (168.5 м.д.).[169, 170] При этом данное значение аналогично химическому сдвигу атома углерода (164.5 м.д.) в комплексе K₂[(NON)Al(CO₃)]₂ (NON = 4,5-бис(2,6-диизопропиланилидо)-2,7-дитрет-бутил-9,9-диметилксантен), образующемся при обработке анионного производного алюминия(I) K₂[(NON)Al]₂ диоксидом углерода,[171] и близко к химическому сдвигу атома углерода (155.0 м.д.) в теллуридокарбонате [K(Et₂O)_{3x}(THF)_x][Al(NON^{Dipp})({OC(O)}₂Te)], полученном при действии двух молекул углекислого газа на алюминильное производное $[K{Al(NON^{Dipp})(Te)(THF)}].[172]$



Рисунок 3 – ¹Н ЯМР спектр соединения 5 (ТГ Φ -d⁸, 400 МГц, 25 °C).

ИК-спектр продукта **5** содержит относительно слабую полосу 1671 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям С=О связи.

Соединение было охарактеризовано методом рентгеноструктурного 5 анализа (Рисунок 4). Согласно РСА, аддукт представляет собой центросимметричный димер. Длины связей в дииминовом фрагменте не претерпевают значительных изменений, лиганд dpp-bian сохраняет дианионное состояние. В результате реакции происходит разрыхление одной двойной связи C=O до одинарной O(5)-C(45) (1.314(4) Å), тогда как вторая O(6)-C(45) (1.234(4) Å) сохраняет свой двойной порядок. Данные значения близки к таковым (С(29)-О(2) 1.3444(14), C(29)-O(3) 1.2361(15) Å) в карбамате алюминия K[Al(NON^{Dipp})(kO,N-OC{O}NMes)] (NON^{Dipp} = $[O(SiMe_2NDipp)_2]^{2-}$, Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃), полученном по реакции [2+2]-циклоприсоединения диоксида углерода к имиду алюминия К[Al(NON^{Dipp})(NMes)].[173] Плоскости фрагментов dppbian параллельны друг другу и взаимно перпендикулярны плоскости шестичленного металлацикла GaOCGaOC (двугранный угол равен 88°). Ионы натрия координированы атомами кислорода ОСО фрагмента и молекулами растворителя.



Рисунок 4 – Молекулярная структура соединения **5**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(1) 1.906(3), Ga(1)-N(2) 1.914(3), Ga(1)-O(5) 1.918(3), Ga(1)-C(45') 2.012(4), O(5)-C(45) 1.314(4), O(6)-C(45) 1.234(4), N(1)-C(1) 1.385(4), N(2)-C(2) 1.393(4), C(1)-C(2) 1.379(5), N(1)-Ga(1)-N(2) 90.14(12), N(1)-Ga(1)-O(5) 104.06(12), N(2)-Ga(1)-O(5) 106.70(12), O(6)-C(45)-O(5) 117.1(3), O(6)-C(45)-Ga(1') 120.5(3), O(5)-C(45)-Ga(1') 122.2(2).

Фиксация диоксида углерода была реализована на низковалентных соединениях бора,[174, 175] кремния,[176] германия,[177] диалене[178] и дисилене.[179] Во всех этих случаях происходит фиксация только одной молекулы диоксида углерода, а действие избытка углекислого газа на некоторые из этих производных приводит к образованию оксидов-карбонатов.

Реакция активации CO₂ галлиленом **1** необратима, нагревание раствора продукта **5** при 120 °C приводит к образованию дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)], что подтверждается спектральными данными.[146] Интересным оказался тот факт, что многократное добавление растворителя (ТГФ), кипячение при 60 °C и удаление его в динамическом вакууме привело к формированию нового производного – оксида-карбоната галлия [(dpp-bian)Ga(CO₃)(O)Ga(dppbian)][Na₂(THF)₅] (**6**) с выходом 59 % (Схема 37).



Схема 37 – Термический распад аддукта 5.

Соединение **6** диамагнитно. ¹Н ЯМР спектр содержит упрощенный набор сигналов, например, протоны изопропильных заместителей представлены четырьмя дублетами (12Н каждый) при 1.32, 0.99, 0.90, 0.54 м.д. и септетом (8Н) в диапазоне 3.96 – 3.77 м.д. (Рисунок 5). Протоны фенильных заместителей и нафталинового фрагмента дают сигналы в ароматической части спектра. В ¹³С ЯМР спектре химический сдвиг атома углерода фрагмента СО₃²⁻ наблюдается при 198.0 м.д.



Рисунок 5 – ¹Н ЯМР-спектр соединения 6 (ТГФ-d⁸, 400 МГц, 25 °C).

Согласно РСА, соединение 6 содержит мостиковые оксидный и карбонатный лиганды (Рисунок 6). Во фрагменте CO_3^{2-} наблюдается усреднение расстояний С–О связей (O(2)–C(73) 1.309(11), O(3)–C(73) 1.331(11), O(4)–C(73) 1.249(12) Å). Катионы натрия координированы атомами кислорода карбонатного фрагмента и молекул ТГФ. Образование карбонатного комплекса кремния [(IDippN)(tBu₃SiO)Si(CO₃)] (IDippN = 1,3-диизопропил-2H-имидазол-2-имин) было реализовано по реакции [2+2]-циклоприсоединения CO₂ к ациклическому силилену [(IDippN)(tBu₃SiO)Si:].[180]



Рисунок 6 – Молекулярная структура соединения **6**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(1) 1.777(6), Ga(1)-O(2) 1.931(7), Ga(1)-N(2) 1.903(8), Ga(1)-N(1) 1.911(7), O(2)-C(73) 1.309(11), O(3)-C(73) 1.331(11), O(4)-C(73) 1.249(12), N(1)-C(1) 1.404(12), N(2)-C(2) 1.358(14), N(3)-C(37) 1.408(14), N(4)-C(38) 1.393(12), C(1)-C(2) 1.380(14), C(37)-C(38) 1.399(14), O(1)-Ga(1)-N(2) 126.5(4), O(1)-Ga(1)-N(1) 117.4(3), N(2)-Ga(1)-N(1) 90.0(3), O(1)-Ga(1)-O(2) 106.0(3), N(2)-Ga(1)-O(2) 105.1(4), N(1)-Ga(1)-O(2) 110.6(3), O(4)-C(73)-O(2) 120.1(9), O(4)-C(73)-O(3) 118.9(9), O(2)-C(73)-O(3) 121.1(9).

Поскольку целью активации углекислого газа является не только его фиксация, но и перевод в ценные продукты, комплекс **5** был введен в дальнейшие превращения с гетерокумуленами. Так, реакция аддукта **5** с двумя эквивалентами циклогексилизоцианата или одним эквивалентом фенилизоцианата приводит к изменению цвета раствора с зеленого на желто-зеленый. Из реакционных смесей были выделены голубые кристаллы продуктов модификации [(dpp-bian)GaN(Cy)C(O)N(Cy)C(O)O]₂[Na(DME)]₂ (7) (выход 35 %) и [(dpp-bian)GaN(Ph)C(O)O]₂[Na(DME)₂] (8) (выход 28 %) соответственно (Схема 38). При этом, в случае взаимодействия с фенилизоцианата – две.



Схема 38 – Реакция аддукта 5 с циклогексилизоцианатом и фенилизоцианатом.

Оба продукта диамагнитны и дают разрешенные спектры ЯМР. В спектре ¹Н ЯМР соединения 7 сигналы протонов изопропильных и циклогексильных заместителей дают сигналы в диапазоне 4.0 – 0.06 м.д. (Рисунок 7). Сигналы протонов нафталиновой части и фенильных заместителей представлены в ароматической части спектра. Согласно ¹³С ЯМР спектру химические сдвиги атомов углерода фрагментов ОСО и ОСN находятся при 167.8 и 158.0 м.д. соответственно.



Рисунок 7 – ¹Н ЯМР-спектр соединения 7 (ТГФ-d⁸, 300 МГц, 25 °C).

Спектр ¹Н ЯМР соединения **8** содержит упрощенный набор сигналов, например, протоны изопропильных заместителей дают два дублета (12Н каждый) при 1.05, 0.96 и септет (4Н) при 3.98 – 3.89 м.д. (Рисунок 8). Протоны нафталиновой части дают сигналы (2Н каждый) при 6.96,

6.76 и 5.73 м.д., а фенильных заместителей представлены мультиплетами при 7.48 – 7.39 (5H), 7.18 – 7.04 (4H), 6.70 (2H) м.д. Химический сдвиг атома углерода ОСN фрагмента представлен сигналом при 165.7 м.д. Данное значение хорошо согласуется с химическим сдвигом атома углерода фрагмента AlO<u>C</u>(O)N (164.2 м.д.) в аналогичном комплексе [Al(NON^{Dipp})(kO,N-OC{O}NMes)], полученном при действии CO₂ на производное алюминия(I) [Al(NON^{Dipp})(NMes)].[173]



Соединения 7 и 8 охарактеризованы РСА. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, оба продукта являются димерами. Длины связей в дииминовом фрагменте попадают в диапазон, характерный для дианиона dpp-bian.[150] Как уже упоминалось выше, в состав продукта 7 входит одна молекула субстрата, что приводит к образованию плоского четырехчленного металлацикла GaNCO (Рисунок 9). Угол между плоскостями двух металлациклов GaNCO и GaNCCN составляет 89°. Связи N(3)-C(37) (1.428(7) Å), O(1)-C(37) (1.315(6) Å) являются одинарными, тогда как расстояние O(2)–C(37) (1.220(6) Å) укорочено и соответствует двойной C=O связи. Эти значения хорошо коррелируют с аналогичными (N(3)-C(22) 1.387(4), O(1)-C(22)1.366(4), C(22) - O(2)1.209(4) Å) в продукте [(N(SiMe₃)₂){(SiMe₃)(Mes)N}GeN(SiMe₃)C(O)O] [2+2]-циклоприсоединения диоксида углерода к имиду германия [(N(SiMe₃)₂){(SiMe₃)(Mes)N}Ge=NSiMe₃)].[181]

ИК-спектры соединений содержат интенсивные полосы 1622 см⁻¹ (для 7) и 1711 см⁻¹ (для 8), соответствующие валентным колебаниям двойных C=O связей.

В состав продукта **8** входят две молекулы изоцианата, наблюдается формирование шестичленного металлацикла GaNCNCO, при этом атомы галлия и азота N(3) выходят из плоскости данного цикла на 0.699 и 0.371 Å соответственно (Рисунок 10). Все связи, образующие

цикл GaNCNCO являются одинарными (N(3)-C(37) 1.355(8), O(1)-C(37) 1.314(8), N(3)-C(44) 1.424(7), N(4)-C(44) 1.351(7) Å), а радиальные расстояния O(2)-C(37) (1.248(7) Å), O(3)-C(44) (1.246(7) Å) соответствуют двойным C=O связям. Образование близкого по строению соединения $[(tBu)_2GaN(Ph)C(O)N(Ph)C(P(H)SitBu_2Ph)O]$ наблюдалось при действии избытка $[tBu_2GaP(H)SitBu_2Ph]_2.[182]$ фенилизоцианата на галлиевый комплекс Аналогичный металлацикл MNCO [DippN{(CyN)CO}Si(OSiMe₃)Ni(Cl)(NHC)₂]] (Dipp = $iPr_2C_6H_3$ -2,6; NHC = :C[(*i*Pr)NC(Me)]₂) формируется при действии циклогексилизоцианата на иминосилан [DippN=Si(OSiMe₃)Ni(Cl)(NHC)₂] по реакции [2+2]-циклоприсоединения.[183]



Рисунок 9 – Молекулярная структура 7. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(1) 1.858(4), Ga(1)-N(2) 1.895(4), Ga(1)-N(4) 1.909(4), Ga(1)-N(1) 1.911(4), O(1)-C(37) 1.315(6), O(2)-C(37) 1.220(6), O(3)-C(44) 1.246(7), N(1)-C(1) 1.390(7), N(2)-C(2) 1.418(7), N(3)-C(44) 1.424(7), N(3)-C(37) 1.428(7), N(4)-C(44) 1.351(7), C(1)-C(2) 1.381(7), O(1)-Ga(1)-N(2) 110.74(18), O(1)-Ga(1)-N(4) 94.01(18), N(2)-Ga(1)-N(4) 126.20(19), O(1)-Ga(1)-N(1) 123.64(18), N(2)-Ga(1)-N(1) 92.38(19), N(4)-Ga(1)-N(1) 112.86(19), C(37)-O(1)-Ga(1) 122.5(3), C(1)-N(1)-Ga(1) 104.9(3), C(2)-N(2)-Ga(1) 104.3(3), C(44)-N(3)-C(37) 123.8(4).



Рисунок 10 – Молекулярная структура соединения **8**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(1) 1.933(4), Ga(1)-N(3) 1.899(5), Ga(1)-N(2) 1.865(5), Ga(1)-N(1) 1.869(4), O(1)-C(37) 1.314(8), N(3)-C(37) 1.355(8), O(2)-C(37) 1.248(7), N(3)-C(44) 1.424(7), N(4)-C(44) 1.351(7), O(3)-C(44) 1.246(7), N(1)-C(1) 1.376(7), N(2)-C(2) 1.383(7), C(1)-C(2) 1.374(8), N(2)-Ga(1)-N(1) 91.38(19), N(1)-Ga(1)-O(1) 124.1(2), O(2)-C(37)-O(1) 123.1(6), O(2)-C(37)-N(3) 128.5(6).

Мы предполагаем, что процесс модификации происходит последовательно (Схема 39). На первом этапе формируется интермедиат оксид галлия **INT[GaO]**, который в свою очередь вступает в реакции [2+2+2] (в случае CyNCO) или [2+2]-циклоприсоединения (в случае PhNCO) с соответствующим гетерокумуленом.



Схема 39 – Возможный механизм реакции 5 с циклогексилизоцианатом. Противоионы и нафталиновая часть dpp-bian не показаны.

Для подтверждения предполагаемого механизма были проведены дополнительные реакции с образцами обогащенного ¹³CO₂. В ИК-спектрах газообразных продуктов, полученных при последовательной реакции **1** с ¹³CO₂ и PhN¹²CO или CyN¹²CO, наблюдается образование только ¹³CO (Рисунок 11, 2074, 2122 см⁻¹ для ¹³CO; 2170, 2118 см⁻¹ для ¹²CO). Это означает, что весь монооксид углерода, образующийся в ходе реакции, поступает из исходного ¹³CO₂, а ¹³C не вводится в продукт модификации.



Рисунок 11 – ИК-спектры газообразных продуктов последовательных реакций комплекса 1 с ¹²CO₂ и 2 экв. СуN¹²CO (красный) и комплекса 1 с ¹³CO₂ и 2 экв. СуN¹²CO (синий).

Кроме того, образование промежуточного соединения **INT[GaO]** может быть дополнительно подтверждено реакцией **5** с 2 эквивалентами триметилхлорсилана TMSCl, которая приводит к образованию формально продукта нуклеофильного присоединения [(dpp-bian)Ga(Cl)(OTMS)][Na(DME)₃] (**9**) с выходом 35 % (Схема 40). Как и в случае взаимодействия с изоцианатами, вторым продуктом реакции является монооксид углерода, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии.



Схема 40 – Взаимодействие 5 с TMSCl.

Продукт **9** диамагнитен, однако, неустойчив в растворе ТГФ-d⁸, поэтому спектры ЯМР были зарегистрированы в недейтерированном ДМЭ-H¹⁰ (Рисунок 12). Метильные протоны изопропильных групп представлены уширенными синглетами при 1.23 (12H), 1.07 (6H), 1.01 (6H) м.д., метиновые – при 4.15 (2H), 4.34 (2H) м.д. Протоны триметилсилильной группы дают синглет при -0.15 (9H) м.д. Протоны фенильных заместителей и нафталинового фрагмента представлены сигналами в ароматической части спектра. В ²⁹Si ЯМР спектре сигнал атома кремния группы SiMe₃ находится при 5.1 м.д.



Рисунок 12 – ¹Н ЯМР-спектр соединения 9 (ДМЭ-Н¹⁰, 400 МГц, 25 °С).

Соединение 9 охарактеризовано с помощью РСА (Рисунок 13). Длины связей в дииминовом фрагменте почти не претерпевают значительных изменений и близки к исходным комплексам.[184] Металлацикл GaNCCN почти плоский, атом галлия выходит из его плоскости на 0.125 Å. В ходе взаимодействия происходит формирование новых одинарных связей Ga(1)–

Cl(1) (2.2238(11) Å) и Si(1)–O(1) (1.615(3) Å). Катион натрия координирован на атомы Cl(1) и O(1), а также атомы кислорода трех молекул тетрагидрофурана.



Рисунок 13 – Молекулярная структура соединения [(dpp-bian)Ga(Cl)(OTMS)][Na(DME)₃] (9). Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(1) 1.824(3), Ga(1)-N(1) 1.904(2), Ga(1)-N(1') 1.905(2), Ga(1)-Cl(1) 2.2238(11), Si(1)–O(1) 1.615(3) Å, N(1)-C(1) 1.397(4), N(1)-C(8) 1.429(4), C(1)-C(1') 1.383(6), C(1)-C(2) 1.463(4), O(1)-Ga(1)-N(1) 119.21(9), O(1)-Ga(1)-N(1') 119.20(9), N(1)-Ga(1)-N(1') 91.72(15), O(1)-Ga(1)-Cl(1) 97.35(10), N(1)-Ga(1)-Cl(1) 115.49(8), N(1)-Ga(1)-Na(1) 134.06(8), C(1)-N(1)-Ga(1) 105.06(18).

Были проведены попытки модификации CO₂ в комплексе **5** под действием других гетерокумуленов и ненасыщенных субстратов. Однако, в случае действия дициклогексилкарбодиимида, N₂O, ацетилена из реакционной смеси был выделен исходный аддукт **5**, а взаимодействие с бензальдазином и SO₂ приводит к образованию оксида-карбоната галлия **6**.

2.3. Реакция галлилена с изоселеноцианатом [185]

В продолжение изучения реакционной способности галлилена **1** в отношении соединений, содержащих кумулированные двойные связи, была проведена реакция комплекса [(dppbian)GaNa(DME)₂] с 1 эквивалентом изоселеноцианата Se=C=NC₆H₄OMe-2, что привело к мгновенному изменению цвета раствора с желто-зеленого на зеленый. Из реакционной смеси были выделены желто-зеленые иглы ионнопостроенного селенида галлия [(dppbian)GaSe]₂[Na(DME)₃]₂ (**10**) с выходом 83 % (Схема 41).



Схема 41 – Взаимодействие 1 с 2-МеОС₆H₄N=C=Se.

Соединение диамагнитно, однако, его низкая растворимость в органических растворителях не позволяет зарегистрировать приемлемых ЯМР спектров.

Согласно РСА, комплекс представляет собой центросимметричный димер с мостиковыми атомами селена (Рисунок 14). Оба лиганда dpp-bian сохраняют своё дианионное состояние. Плоскости, в которых лежат фрагменты dpp-bian параллельны между собой и перпендикулярны плоскости цикла GaSeGaSe. Последний представляет собой ромб с углами Se(1)-Ga(1)-Se(1') (100.079(11)°) и Ga(1)-Se(1)-Ga(1') (79.922(10)°). Формирование цикла Ga₂Se₂ наблюдалось и на других соединениях галлия.[186-188] Например, реакция [{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}GaCl₂] с Li[HBEt₃] и элементарным селеном приводит к образованию селенида галлия [{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}Ga(μ -Se)₂].[189]



Рисунок 14 – Молекулярная структура аниона **10**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(1) 1.9350(18), Ga(1)-N(2) 1.9443(17), Ga(1)-Se(1) 2.3557(3), Ga(1)-Se(1') 2.3923(3), N(1)-C(1) 1.379(3), N(2)-C(2) 1.382(3), C(1)-C(2) 1.381(3), N(1)-Ga(1)-N(2) 87.65(7), N(1)-Ga(1)-Se(1) 119.02(5), N(2)-Ga(1)-Se(1) 118.60(5), N(1)-Ga(1)-Se(1') 115.57(6), N(2)-Ga(1)-Se(1') 117.18(5), Se(1)-Ga(1)-Se(1') 100.079(11), Ga(1)-Se(1)-Ga(1') 79.922(10). Операции симметрии, применяющиеся для создания эквивалентных атомов ('): -x, -y+1, -z+1.

Интересный результат может быть получен, если перед добавлением изоселеноцианата 2-(MeO)C₆H₄NCSe галлилен **1** будет обработан 1 эквивалентом 2,3-диметилбутадиена-1,3 при нагревании при 80 °C в течение 4 часов. Не смотря на отсутствие видимых изменений в реакционной смеси, концентрирование раствора приводит к формированию двух типов кристаллов: оранжевых и коричневых. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что оранжевые кристаллы соответствуют циклоаддукту [(H-dppbian)(SeCN)Na(OMe)(DME)] (**11**), а коричневые кристаллы – комплексу галлия [(dppbian)Ga(C₆H₁₀)] (**12**) (Схема 42).



Схема 42 – Последовательное взаимодействие 1 с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и 2-MeOC₆H₄N=C=Se.

Кристаллы продукта **11** удалось отделить в главбоксе вручную и приготовить образцы для ИК- и ЯМР-спектроскопии. Согласно ¹Н ЯМР спектру протоны изопропильных заместителей дают сигналы в виде восьми дублетов (3Н каждый) и четырех септетов (1Н каждый). Протоны фенильных заместителей и нафталиновой части дают сигналы в ароматической части спектра. Сигнал атома водорода H(1), связанного с азотом дииминового фрагмента лиганда, наблюдается при 7.56 м.д. В ⁷⁷Se ЯМР спектре сигнал селена представлен в виде синглета при -301.0 м.д.

ИК-спектр комплекса **11** содержит полосы 1644 и 3174см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям связей C=N и N-H соответственно.

Согласно РСА соединения **11**, в диазадиеновом фрагменте лиганда dpp-bian наблюдается изменение межатомных расстояний: расстояния C(1)–N(1) и C(2)–N(2) соответствуют одинарной и двойной связи соответственно (Рисунок 15). Взаимодействие проходит с разрыхлением двойной связи C=N изоселеноцианата до одинарной (C(37)–N(3) (1.299(6) Å)) и образованием

новых одинарной связи углерод-углерод (C(1)–C(37) 1.574(7) Å) и натрий-азот Na(1)–N(3) (2.564(5) Å). Сумма углов при атоме C(37) составляет 359.9°, что подтверждает его sp²-гибридное состояние. Координационное окружение катиона Na(1) представляет собой искаженную тригональную призму. Три расстояния Na–N попадают в диапазон (2.35–2.70 Å), характерный для связи Na–N.[190]



Рисунок 15 – Молекулярная структура соединения **11**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода, кроме H(1), не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): (Å): Na(1)– O(1) 2.385(4), Na(1)–O(2) 2.357(5), Na(1)–O(3) 2.385(5), Na(1)····N(1) 2.667(4), Na(1)–N(2) 2.469(5), Na(1)–N(3) 2.564(5), Se(1)–C(37) 1.855(5), N(1)–C(1) 1.493(6), N(2)–C(2) 1.278(6), N(3)–C(37) 1.299(6), N(3)-C(38) 1.403(6), C(1)–C(2) 1.573(7), C(1)–C(37) 1.574(7), O(1)-C(43) 1.377(6), C(38)-C(43) 1.396(7), N(1)–H(1) 0.85(6), H(1)···N(3) 1.89(6).

Установление спектральных характеристик соединения 12 было невозможно ввиду одновременного осаждения кристаллов продуктов 11 и 12. Для решения этой задачи был проведен прямой синтез комплекса 12 по реакции дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)][146] (2) с 2 эквивалентами 2,3-диметил-1,3-бутадиена. Коричневые кристаллы продукта 12 были выделены с выходом 54% (Схема 43). Вероятнее всего, взаимодействие проходит по механизму [1+4]-циклоприсоединения 2,3-диметил-1,3-бутадиена к [(dpp-bian)¹⁻Ga¹⁺:] (3), образование которого, впрочем, не было зарегистрировано. Согласно квантово-химическим расчетам (DFT) формирование фрагмента [(dpp-bian)¹⁻Ga¹⁺:] при комнатной температуре затруднительно ($\Delta G_{calc} = 20.6$ ккал/моль). Однако, учитывая жесткие условия реакции 120 °C и 48 часов, мы предполагаем, что данная частица все же образуется. Недавно был показан аналогичный процесс на производном алюминия(I). Так, [NacNacAl:] вступает реакцию [4+1]-циклоприсоединения с

2,3-диметилбутадиеном-1,3 с образованием алюмоциклопентена [NacNacAl(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)].[191]



Схема 43 – Реакция дигаллана 2 с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Образование 12 и 13. Молекулярная геометрия была оптимизирована с использованием квантово-химических расчетов (DFT) B3LYP/6-31G*.

Соединение 12 имеет неспаренный электрон и является парамагнитным. Сверхтонкая структура спектра ЭПР раствора 12 в ТГФ (Рисунок 16) определяется взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ¹⁴N (×2), ¹H (×4), ⁶⁹Ga (×1) и ⁷¹Ga (×1). Параметры моделирования ЭПР для 12 близки к параметрам [(dpp-bian)^{1–}GaX₂]. [140, 151, 161]



Рисунок 16 – ЭПР спектр соединения 12: экспериментальный (ТГФ, 295 K) (красный); симулированный (синий) (gi = 2.0025; константы CB: $a_i(2^{\times 14}N) = 0.51$, $a_i(^{69}Ga) = 1.85$, $a_i(^{71}Ga) = 2.34$, $a_i(4^{\times 1}H) = 0.11$, мТл).

Согласно РСА (Рисунок 17), соединение **12** содержит два почти плоских пятичленных металлацикла GaNCCN и GaCCCC (максимальное отклонение атомов от плоскости не превышает 0.007 Å), которые перпендикулярны друг другу (двугранный угол равен 90.00°). Цикл GaCCCC является редким примером галлациклопентена, ранее сообщалось о существовании лишь двух таких соединений.[192, 193] Межатомные расстояния C(20)–C(21) (1.514(3) Å) и C(22)–C(23) (1.517(3) Å) попадают в диапазон значений, характерных для одинарной связи углерод-углерод, тогда как расстояние C(21)–C(22) (1.343(3) Å) укорочено и соответствует двойной C=C связи. Изменение длин связей диазадиенового фрагмента свидетельствует о переходе dpp-bian лиганда в анион-радикальное состояние.[151]



Рисунок 17 – Молекулярная структура соединения **12**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(1) 1.996(2), N(1)-C(1) 1.336(2), C(1)-C(1') 1.437(3), Ga(1)-C(20) 1.968(2), Ga(1)-C(23) 1.982(2), C(20)-C(21) 1.514(3), C(21)-C(22) 1.343(3), C(22)-C(23) 1.517(3). Операции симметрии: x, -y+1/2, z.

Взаимодействие галлилена 1 с 2 эквивалентами 2,3-диметил-1,3-бутадиена происходит без видимых изменений. Концентрирование раствора позволяет получить темно-зеленые кристаллы продукта [(dpp-bian)Ga(C₆H₁₀)][Na(DME)₃] (13) с выходом 47% (Схема 43). Этот комплекс может быть получен восстановлением производного 12 металлическим натрием, что также было реализовано.

Продукт **13** диамагнитен и дает разрешенные спектры ЯМР (Рисунок 18). В ¹Н ЯМР спектре наблюдается упрощенный набор сигналов, например, протоны изопропильных заместителей представлены двумя дублетами (12Н каждый) при 1.13, 1.05 м.д. и септетом (4H) при 4.09 м.д. Протоны метильных и метиленовых групп галлациклопентенового фрагмента дают синглеты при 1.62 (6H) и 0.75 (4H) м.д. Протоны нафталиновой части представлены в виде

мультиплета (4H) в диапазоне 6.57 – 6.40 м.д. и дублета при 5.46 (2H) м.д., а фенильных групп – 7.05 – 6.84 (6H) м.д.



Рисунок 18 – ¹Н ЯМР-спектр соединения **13** (ТГФ-d⁸, 400 МГц, -50 °С)

Соединение было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 19). Из полученных данных видно, что, анион соединения **13** отличается укороченным расстоянием С–С и удлинённым расстоянием С–N в металлацикле C₂N₂Ga, что свидетельствует о дианионном состоянии dpp-bian лиганда.[167] Пятичленные металлациклы в **13** заметно отклонены от плоскости. Максимальное отклонение атомов от плоскости GaCCCC составляет 0.056 Å. Двугранный угол между плоскостями лиганда составляет 85.79°. Несмотря на это, атом Ga(1) в **13** принимает искаженную тетраэдрическую геометрию, как в комплексе **12**. Атом натрия находится в независимой области и координирован молекулами ДМЭ.



Рисунок 19 – Молекулярная структура аниона **13**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(2) 1.954(2), Ga(1)-N(1) 1.963(2), Ga(1)-C(37) 1.998(3), Ga(1)-C(40) 2.001(3), N(1)-C(1) 1.391(3), N(2)-C(2) 1.387(3), C(1)-C(2) 1.375(3), C(37)-C(38) 1.509(4), C(38)-C(39) 1.348(4), C(39)-C(40) 1.509(4); N(2)-Ga(1)-N(1) 87.28(8), N(2)-Ga(1)-C(37) 123.85(11), N(1)-Ga(1)-C(37) 118.89(11), N(2)-Ga(1)-C(40) 116.36(10), N(1)-Ga(1)-C(40) 122.29(10), C(37)-Ga(1)-C(40) 91.53(12).

2.4. Реакция дигаллана с дипиридилдиселенидом

Селенид галлия – [(dpp-bian)Ga(SeC₄H₄N)(Py)] (14) – может быть получен при обработке дигаллана 2 1 эквивалентом 2,2-дипиридил диселенида в ДМЭ (Схема 44). Процесс проходит с мгновенным изменением цвета раствора с синего на коричнево-зеленый. Кристаллизация из смеси пиридин/пентан в течение двух дней позволила получить темно-коричневые кристаллы соединения 14 с выходом 42 %.



Схема 44 – Реакция дигаллана 2 с 2,2-дипиридил диселенидом.

Данное взаимодействие проходит с разрывом связей Ga–Ga дигаллана и Se–Se 2,2дипиридил диселенида, и приводит к формированию новых Ga–Se связей. В результате реакции к одному атому галлия происходит присоединение только одного фрагмента PySe, дополнительная стабилизация которого достигается с помощью координации атома азота на атом галлия. Кроме этого, на атом галлия оказывается координирована молекула пиридина. Интересно, что взаимодействие галлилена с дибензил дисульфидом, напротив, характеризуется присоединением обоих сульфидных фрагментов к атому галлия.[149]

Соединение было охарактеризовано с помощью ЯМР-спектроскопии. В спектре протоны изопропильных заместителей представлены двумя дублетами (12Н каждый) при 1.06, 0.99 м.д. и септетом (4H) при 3.70 м.д. Протоны нафталинового фрагмента дают сигналы (2H каждый) при 7.04, 6.88 – 6.81, 6.21 м.д., а фенильных заместителей – при 7.22 – 7.16 (2H), 7.12 (4H). Протоны пиридинового фрагмента представлены мультиплетами (1H каждый) при 7.05 – 6.84, 7.00 – 6.90, 6.43, 6.32, 6.23 м.д. Химический сдвиг атома селена Se(1) в ЯМР спектре ⁷⁷Se представлен сигналом при 238.6 м.д. (Рисунок 20). Это значение заметно смещено в область более сильного поля по сравнению с исходным дипиридил диселенидом (δ (⁷⁷Se) = 518.6 м.д.), что подтверждает наличие связи Se–Ga (Рисунок 21).



Рисунок $20 - {}^{1}$ Н ЯМР-спектр соединения **14** (Пиридин-d⁵, 400 МГц, 25 °C).



Рисунок $21 - {}^{77}$ Se ЯМР-спектр соединения 14 (Пиридин-d⁵, 400 МГц, 25 °C).

Согласно РСА, геометрия дииминового фрагмента не претерпевает значительных изменений, а dpp-bian лиганд сохраняет дианионное состояние (Рисунок 22).[148] Расстояние Ga(1)–N(3) (2.260(2) Å) удлинено по сравнению с остальными длинами связи Ga(1)–N(2) (1.9160(19) Å), Ga(1)–N(1) (1.947(2) Å), Ga(1)–N(4) (2.049(2) Å), что может свидетельствовать о более слабом характере связывания. Расстояние Ga(1)–Se(1) составляет 2.4677(4) Å, что хорошо коррелирует со значениями Ga(1)–Se(1) (2.4026(6) Å), Ga(1)–Se(2) (2.4301(7) Å) в комплексе [K[(PhSe)₂Ga{[N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)C(H)]₂}]] $_{\infty}$, полученном при обработке [K(tmeda)][:Ga{[N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)C(H)]₂}] дифенилдиселенидом.[194]



Рисунок 22 – Молекулярная структура соединения **14**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): C(1)-C(2) 1.378(3), N(1)-C(1) 1.385(3), N(2)-C(2) 1.390(3), Ga(1)-N(2) 1.9160(19), Ga(1)-N(1) 1.947(2), Ga(1)-N(3) 2.260(2), Ga(1)-N(4) 2.049(2), Ga(1)-Se(1) 2.4677(4), Se(1)-C(37) 1.889(3), N(3)-C(37) 1.346(3), N(3)-Ga(1)-Se(1) 69.30(6), C(37)-Se(1)-Ga(1) 79.36(8), C(37)-N(3)-Ga(1) 99.63(16), N(3)-C(37)-Se(1) 111.63(18).

2.5. Реакции галлилена с изоцианатами

Еще один тип гетерокумуленов – изоцианаты – являются изоструктурными и изоэлектронными аналогами диоксида углерода, и ценным крупнотоннажным промышленным сырьем. Они, как известно, являются достаточно активными реагентами и легко вступают в реакции с карбенами[2] и металлиленами[98, 154, 171] с образованием циклоаддуктов.

Взаимодействие галлилена 1 с одним эквивалентом фенилизоцианата в ДМЭ приводит изменению цвета реакционной смеси с желто-зеленого на зеленый. Из раствора были выделены зеленые кристаллы соединения [(dpp-bian)Ga{C(=NPh)₂}₂–NPh][Na(DME)₃] (15) с выходом 18 % (Схема 45). Побочным продуктом реакции является димерный оксид галлия [(dpp-bian)GaO]₂[Na(DME)₂]₂ (16), кристаллы которого были обнаружены при рассмотрении полученных кристаллов под микроскопом и идентифицированы PCA.



Схема 45 – Реакция галлилена 1 с фенилизоцианатом.

В ИК-спектре полученного комплекса **15** присутствует интенсивная полоса поглощения при 1640 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи C=N. При этом полос, соответствующих колебаниям изоцианатной группы (2000-2300 см⁻¹), не наблюдается.

Соединение **15** было охарактеризовано с помощью ЯМР-спектроскопии (Рисунок 23). ЯМР-спектры содержат упрощенный набор сигналов вследствие наличия двух плоскостей симметрии. Метильные протоны изопропильной группы представлены двумя дублетами (12H) при 0.89 и 0.75 м.д., а метиновые – септетом (4H) при 3.74 м.д. Протоны нафталиновой части дают дублеты (2H каждый) при 6.81, 5.73 м.д. и псевдотриплет (2H) при 6.64 м.д. Протоны фенильных заместителей представлены сигналами при 7.56 (2H), 7.25 (2H), 7.01 (4H), 6.78 (4H), 7.06 (1H) и 6.57 (2H). В спектре ¹³С наблюдается сигнал атома углерода фрагмента Ga<u>C</u>(NPh)N при 152.8 м.д., что хорошо согласуется с таковым для органического азациклобутана C(=NPh)C(Me₂)N(Ph)C(=NPh) (δ (C=N) = 158.1 м.д.).[195]



Рисунок 23 – ¹Н ЯМР-спектр соединения 15 (ТГ Φ -d⁸, 400 МГц, 25 °С).

Аналогичные по структуре соединения были получены на комплексах переходных металлов. Внедрение 2,6-диметилфенил изоцианида по связи М–N платинаазациклопропана [(RCN)₂PtC(=NR)NR)] (R = 2,6-диметилфенил) приводит к образованию комплекса [(RCN)₂PtC(=NR)N(R)C(=NR)].[196] Взаимодействие [Fe(dppe)(CNR)₄](ClO₄)₂] (R = p-Tol; dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан)) с избытком КОН в CH₂Cl₂ дает нейтральный комплекс [(dppe)(CO)(CNR)FeC(=NR)N(R)C(=NR)].[197] Получение формимидамида галлия при использовании изоцианата в качестве исходного субстрата на производном непереходного металла было проведено впервые.

Соединение **15** охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 24). Согласно данным РСА, в кристаллическом виде молекула не имеет кристаллографических элементов симметрии. Один из металлациклов, а именно GaCNC, плоский, тогда как во фрагменте GaNCCN атом Ga выходит из плоскости NCCN на 0.356 Å. Торсионный угол между этими плоскостями равен 89.44°. Длины связей N(4)–C(37) (1.414(2) Å) и N(4)–C(50) (1.412(2) Å) близки и попадают в диапазон, характерный для одинарной С–N связи. Межатомные расстояния N(3)-C(37) (1.277(2) Å) и N(5)-C(50) (1.284(2) Å) почти идентичны и соответствуют двойным C=N связям. Эти значения длин связей хорошо коррелируют с таковыми в известном производном платины [(RCN)₂PtC(=NR)NR)] (C(40)–N(30) 1.42(5) Å, C(50)–N(30) 1.41(5) Å, C(40)–N(40) 1.25(5) Å, C(50)–N(50) 1.30(5) Å).[196]



Рисунок 24 – Молекулярная структура **15**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): N(1)–C(1) 1.380(2), N(2)–C(2) 1.401(2), C(1)–C(2) 1.379(2), N(3)–C(37) 1.277(2), N(4)–C(37) 1.414(2), N(4)–C(50) 1.412(2), N(5)–C(50) 1.284(2), Ga(1)-C(37) 2.0621(16), Ga(1)-C(50) 2.0635(16), N(3)–C(37)–N(4) 119.12(14), C(50)–N(4)–C(37) 109.86(13), N(5)–C(50)–N(4) 119.23(14) C(37)–Ga(1)–C(50) 68.20(6).

Комплекс [(dpp-bian)GaO]₂[Na(DME)₂]₂ (16) может быть синтезирован напрямую по реакции галлилена 1 с 1 эквивалентом N₂O (Схема 46). Из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы 16 с выходом 66%.



Схема 46 – Реакция галлилена 1 с оксидом азота(I).

Соединение **16** демонстрирует низкую растворимость в эфирных растворителях, что осложнило регистрацию спектров ЯМР. В ¹Н ЯМР спектре продукта наблюдается упрощенный набор сигналов (Рисунок 25). Протоны изопропильных заместителей представлены двумя дублетами (24Н каждый) при 0.96, 0.86 м.д. и септетом (8Н) при 3.77 м.д. Протоны фенильных заместителей дают мультиплет (12Н) в диапазоне 7.08 – 6.90 м.д., а протоны нафталиновой части представлены сигналами (4Н каждый) при 6.74, 6.58, 5.55 м.д.



Рисунок 25 – ¹Н ЯМР-спектр соединения 16 (ТГ Φ -d⁸, 25 °C, 400 МГц).

Особенностью молекулярной структуры комплекса **16** является симметричная, близкая к квадратной, группировка Ga₂O₂ с углами близкими к 90 ° и практически равными межатомными расстояниями Ga–O (Рисунок 26). Расстояния Ga–O (Ga(1)–O(1) 1.8322(16) Å, Ga(1)–O(1a) 1.8830(17) Å) попадают в диапазон значений характерных для мостиковых оксокомплексов галлия (1.85 – 1.90 Å).[198, 199] Плоскость Ga₂O₂ перпендикулярна плоскости dpp-bian, двугранный угол составляет приблизительно 89.9°. Межатомное расстояние Ga---Ga равно 2.6336(5) Å, что значительно меньше удвоенного Ван-дер-Ваальсового радиуса (3.74 Å)[200] и соответствует верхней границе межатомных расстояний Ga–Ga (2.32–3.01 Å).[201] Однако, принимая во внимание значительный ионный характер атомов галлия, взаимодействия Ga–Ga, скорее всего, малы.



Рисунок 26 – Молекулярная структура 16. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)–O(1) 1.8322(16), Ga(1)–O(1a) 1.8830(17), Ga(1)---Ga(1a) 2.6336(5), Na(1)–O(1) 2.143(2), N(1)–C(1) 1.406(3), N(2)–C(2) 1.371(3), C(1)–C(2) 1.377(3), O(1)–Ga(1)–O(1a) 89.72(7), O(1)–Ga(1)–N(2) 123.06(8), N(2)–Ga(1)–N(1) 89.99(9), Ga(1)–O(1)–Ga(1a) 90.28(7). (a) -x, 1-y, 1-z.

При добавлении двух эквивалентов циклогексилизоцианата к раствору **1** в ТГФ цвет раствора меняется с желто-зеленого на голубой. Голубые кристаллы продукта [(dpp-bian)GaC(=NCy)N(Cy)C(O)O][Na(Py)₃] (**17**) были выделены из раствора пиридина с выходом 11% (Схема 47).



Схема 47 – Взаимодействие галлилена 1 с двумя эквивалентами СуNCO.

Комплекс 17 был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр содержит интенсивные полосы 1714 см⁻¹ и 1661 см⁻¹ валентных колебаний С=О и С=N связей органического фрагмента. При этом в спектре отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к валентным колебаниям изоцианатной N=C=O (2300-2000 см⁻¹) группы.

Соединение 17 диамагнитно. Спектр ЯМР содержит упрощенный набор сигналов, что связано с наличием плоскости симметрии молекулы (Рисунок 27). Метильные протоны изопропильных групп представлены четырьмя дублетами (6Н каждый) при 1.45, 1.32, 1.26 и 1.07 м.д., а метиновые (2Н каждый) – двумя септетами при 4.31 и 4.05 м.д. Протоны нафталинового фрагмента дают два дублета (2Н каждый) при 6.29 и 7.12 м.д, и дублет дублетов (2Н) при 6.86 м.д. Протоны фенильных заместителей представлены мультиплетом (6Н) в диапазоне 7.35 – 7.23 м.д. Метиленовые протоны циклогексильных заместителей представлены представлены шестью мультиплетами при 2.79 (2H), 1.89 (2H), 1.70 (4H) 1.57 (4H), 1.37 (4H), 1.18 (4H) м.д., а метиновые дают два уширенных синглета (1H) при 4.82 и 3.54 м.д.



Рисунок $27 - {}^{1}$ Н ЯМР-спектр соединения 17 (С₆D₆, 400 МГц, 20 °С).

Согласно РСА, в соединении 17 длины связей дииминового фрагмента не претерпевают значительных изменений, dpp-bian лиганд сохраняет дианионное состояние (Рисунок 28). Оба металлацикла GaNCCN и GaOCNC не плоские, атом галлия выходит из плоскости диазадиенового фрагмента NCCN на 0.287 Å и из плоскости органического OCNC фрагмента на 0.127 Å. Угол между данными плоскостями составляет 85.2° . Катион натрия координирован на атомы кислорода O(1) и O(2) молекулы и молекулами пиридина. В ходе взаимодействия происходит разрыхление одной C=O и одной C=N связей изоцианатных групп до соответствующих одинарных, что подтверждается и данными PCA (O(1)–C(37) 1.305(2) Å, N(3)–C(37) 1.383(3) Å). Образующаяся в ходе реакции связь C–N носит характер одинарной N(3)–C(44) 1.415(3) Å. Межатомные расстояния O(2)–C(37) (1.228(2) Å) и N(4)–C(44) (1.265(3) Å) укорочены и попадают в диапазон значений, характерных для двойных связей. Геометрия органического

лиганда близка к геометрии лиганда в фенантролиновом комплексе палладия [(phen)PdC(O)N(Ph)C(O)N(Ph)] (phen = 1,10-фенатролин)[202] и PNP-пинцерном комплексе $[(tBu-PNP)Ir(H)(C_2O_4-\kappa_{C,O})].[203]$ По реакции нейтрального комплекса галлия(I) [NacNacGa:] (NacNac = [ArNC(Me)CHC(Me)NAr], Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) с RNCO (R = 3,5-Me₂C₆H₃ или Ph) можно получить продукты сочетания двух молекул изоцианата [NacNacGaOC(=NR)NRC(O)], содержащие аналогичные металлациклы GaCNCO.[98]



Рисунок 28 – Молекулярная структура соединения 17. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): N(1)-C(1) 1.394(2), N(2)-C(2) 1.391(2), C(1)-C(2) 1.368(3), N(3)-C(37) 1.383(3), O(1)-C(37) 1.305(2), O(2)-C(37) 1.228(2), N(3)-C(44) 1.415(3), N(4)-C(44) 1.265(3), Ga(1)-N(1) 1.8874(15), Ga(1)-N(2) 1.8908(15), Ga(1)-O(1) 1.9520(13), Ga(1)-C(44) 1.979(2), N(1)-Ga(1)-N(2) 90.29(7), N(1)-Ga(1)-O(1) 105.07(6), N(2)-Ga(1)-O(1) 109.23(6), N(1)-Ga(1)-C(44) 129.61(7), N(2)-Ga(1)-C(44) 134.14(8), O(1)-Ga(1)-C(44) 84.00(7), O(2)-C(37)-O(1) 121.95(19), O(2)-C(37)-N(3) 121.76(17), O(1)-C(37)-N(3) 116.29(17), N(4)-C(44)-N(3) 118.76(18), N(4)-C(44)-Ga(1) 133.90(16), N(3)-C(44)-Ga(1) 107.34(13).

При добавлении одного эквивалента СуNCO к **1** в ТГФ цвет реакционной смеси изменился с желто-зеленого на сине-зеленый (Схема 48). Из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы продукта [(dpp-bian)GaOC(NHCy)O(O)][Na(DME)₃] (**18**) с выходом 9%. Кристаллы, пригодные для PCA, были получены перекристаллизацией продукта из дейтеробензола.



Схема 48 – Взаимодействие 1 с одним эквивалентом СуNCO.

ИК-спектр продукта **18** содержит полосы поглощения, характерные валентным колебаниям С–N (1334 см⁻¹), N–H (3364 см⁻¹) и карбоксильной группы (1591 и 1438 см⁻¹). При этом в нем отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к валентным колебаниям изоцианатной N=C=O (~2300-2000 см⁻¹) и карбонильной группы C=O (~1715 см⁻¹).

Полученный комплекс **18** диамагнитен, однако получить хорошо разрешенный спектр ЯМР при 25 °С не удалось. Вероятно, это связано с частично заторможенным движением циклогексильного заместителя. Наилучший спектр был зарегистрирован при -20 °С (Рисунок 29). Протоны изопропильных заместителей представлены сигналами при 1.20, 1.03, 0.74, 0.71 м.д. (12Н каждый) и 3.84, 3.48 м.д. (4Н каждый). Протоны циклогексильных заместителей дают сигналы при 3.07 (1H), 2.20 (4H), 1.99 (4H), 1.12 (2H) м.д. Протон H(5) при атоме углерода представлен дублетом при 5.79 м.д. Протоны нафталинового фрагмента и фенильных заместителей дают сигналы в ароматической части спектра.



Рисунок 29 – ¹Н ЯМР-спектр соединения **18** (ТГ Φ -d⁸, 400 МГц, -20 °С).

Соединение **18** охарактеризовано методом РСА. Длины связей С–О в карбаматном фрагменте составляют O(2)–C(73) (1.2744(19) Å) и O(3)–C(73) (1.2759(19) Å) и примерно равны (Рисунок 30). Эти значения близки к таковым в фенантролин-карбоксилатном комплексе галлия (C(30)–O(5) (1.269(12) Å) и C(30)–O(6) (1.272(11) Å)).[204] Сумма углов при атоме углерода C(73) составляет приблизительно 360°, что свидетельствует о его sp²–гибридном состоянии. Согласно РСА соединение содержит циклогексилуретановый CyNHCOO⁻ и кислородный O²⁻ лиганды. Фрагмент Ga–O–Ga наблюдался ранее в комплексе [(dpp-bian)Ga(O)₂Ga(dpp-bian)], получающемся при взаимодействии дигаллана [(dpp-bian)Ga]₂ с N₂O,[205] и комплексе [(dppbian)Ga(O)(AcQ)Ga(dpp-bian)] (AcQ = аценафтенхинон), образующемся при окислении [(dppbian)Ga(AcQ)Ga(dpp-bian)].[150]



Рисунок 30 – Молекулярная структура соединения **18**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)–N(1) 1.9047(12), Ga(1)–N(2) 1.9046(12), O(2)–C(73) 1.2743(19), O(3)–C(73) 1.2759(18), N(1)-C(1) 1.3929(19), N(2)–C(2) 1.3920(19), N(5)–C(73) 1.342(2), O(1)–Ga(1)–N(1) 124.00(5), O(1)–Ga(1)–O(2) 106.72(5), Ga(1)–O(1)–Ga(2) 123.34(7), O(2)–C(73)–O(3) 125.90(14), O(2)–C(73)–N(5) 118.38(14), O(3)–C(73)–N(5) 115.73(14).

Проведение реакции галлилена 1 с одним эквивалентом циклогексилизоцианата в ДМЭ приводит к мгновенному изменению цвета раствора на зеленый. Кристаллизация из смеси ТГФ/Еt₂О позволила получить смесь кристаллов продуктов [(dppbian)Ga(NCy)₂(CO)₂NCy][Na(Py)₃] (**19**) и [(dpp-bian)GaN(Cy)C(O)O]₂[Na(DME)₂] (**20**) (Схема 49).



Схема 49 – Взаимодействие 1 с одним эквивалентом СуNCO.

Формирование шестичленного металлацикла подобного **19** было показано для соединения никеля. Так, реакция металлического никеля с Et₃P и фенилизоцианатом приводит к образованию двух продуктов, одним из которых является соединение $[(Et_3P)_2Ni(N(Ph)C(O)N(Ph)C(O)N(Ph)].[206]$ Взаимодействие ацетата палладия $[Pd(OAc)_2]_3$ с фенантролином, монооксидом углерода и фенилизоцианатом в среде нитробензола приводит к образованию аналогичного соединения [(o-phen)PdN(Ph)C(O)N(Ph)C(O)N(Ph)].[207] Реакция галлилена $[(dpp-dad)GaNa(THF)_3]$ (dpp-dad = $(2,6-iPr_2C_6H_3)NC(CH_3)]_2$)) с пара-толилизоцианатом приводит к образованию изоструктурного продукту **19** производного $[(dpp-dad)Ga(p-MeC_6H_4)(N <math>C(O))_2-N(p-MeC_6H_4)]_2[Na(THF)_2]_2.[154]$

Соединения **19** и **20** кристаллизуются в виде смеси темно-зеленых кристаллов, разделить которую вручную не представляется возможным. В связи с этим получение аналитических данных (ИК, ЯМР, ЭА) для подтверждения структуры затруднено. Комплексы **19** и **20** были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Согласно РСА, в кристаллическом виде продукт **19** представляет собой димер, лежащий на кристаллографическом центре симметрии (Рисунок 31). Фрагменты (dpp-bian)GaR соединены между собой мостиковыми атомами натрия. Расстояния O(1)–C(43) (1.2397(18) Å) и O(2)–C(50) (1.2448(18) Å) близки и соответствуют двойным C=O связям. Межатомные расстояния N(3)–C(43) (1.3352(19) Å) и N(5)–C(50) (1.3436(19) Å) имеют полуторный характер связи (ср. C=N 1.27; ср C–N 1.46). Их укорочение по сравнению с одинарной C–N может быть следствием наличия сопряжения с двойными C=O связями. Такое значение хорошо согласуется с аналогичным в комплексе палладия [(o-phen)PdN(Ph)C(O)N(Ph)C(O)N(Ph)].[207] Длины связей N(4)–C(50) (1.4174(19) Å) и N(4)–C(43) (1.4300(19) Å) почти идентичны и соответствуют одинарным C–N связям.



Рисунок 31 – Молекулярная структура соединения **19**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(3) 1.9029(12), Ga(1)-N(5) 1.9301(13), O(1)-C(43) 1.2397(18), O(2)-C(50) 1.2448(18), N(4)-C(50) 1.4174(19), N(4)-C(43) 1.4300(19), N(5)-C(50) 1.3436(19), N(3)-C(43) 1.3352(19), N(3)-Ga(1)-N(5) 95.76(5), C(43)-N(3)-Ga(1) 117.45(10), N(3)-C(43)-N(4) 116.44(13), C(50)-N(4)-C(43) 124.69(12), C(50)-N(5)-Ga(1) 114.47(10), N(5)-C(50)-N(4) 117.95(13).

Аналогично предыдущему соединению, комплекс **20** в кристаллическом виде представляет собой димер, соединенный мостиковыми атомами натрия (Рисунок 32). Межатомное расстояние O(2)–C(37) (1.239(6) Å) соответствует двойной C=O связи. Расстояния O(1)–C(37) (1.345(6) Å) и N(3)–C(37) (1.366(6) Å) удлинены и попадают в диапазон значений, характерных для одинарных C–O и C–N связей соответственно. Эти значения хорошо коррелируют с таковыми в изоструктурном комплексе **8**, полученном по реакции аддукта **5** с фенилизоцианатом. Формирование четырехчленных металлациклов MNCO из изоцианатов было осуществлено на соединениях германия,[181] церия[208] и лютеция[209].



Рисунок 32 – Молекулярная структура соединения **20**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(2) 1.882(5), Ga(1)-N(1) 1.889(5), Ga(1)-N(3) 1.902(4), Ga(1)-O(1) 1.984(3), N(1)-C(1) 1.389(9), C(1)-C(2) 1.394(7), N(2)-C(2) 1.403(9), O(1)-C(37) 1.345(6), O(2)-C(37) 1.239(6), N(3)-C(37) 1.366(6), C(37)-N(3)-Ga(1) 92.6(3), N(3)-Ga(1)-O(1) 68.96(17), C(37)-O(1)-Ga(1) 89.8(3), O(1)-C(37)-N(3) 108.6(5), O(2)-C(37)-O(1) 122.4(5), O(2)-C(37)-N(3) 129.0(5).

Таким образом, галлилен 1 с изоцианатами дает большое разнообразие продуктов: галлиевые производные карбаминовой кислоты, карбамат и формимидамид галлия. В результате первой стадии реакции присоединения изоцианатов, возможно образование двух типов интермедиатов [(dpp-bian)Ga=O] (INT[GaO]) или [(dpp-bian)Ga=NR] (INT[GaNR]), и, соответственно, изонитрилов или монооксида углерода (Схема 50). Ранее возможность образования **INT**[GaO] была продемонстрирована по реакции галлилена с CO₂, изоэлектронного изоцинатам,[167] а мономерных имидов галлия с лигандом dpp-bian по реакции дигаллана [(dppbian)Ga-Ga(dpp-bian)] (2) с азобензолом.[150] Получающиеся интермедиаты вступают в дальнейшие реакции циклоприсоединения или внедрения со вторым (третьим) эквивалентом гетерокумулена. Вероятнее всего, данные взаимодействия проходят не селективно: ЯМРспектры реакционных смесей демонстрируют множество наборов сигналов, соответствующих разным соединениям, и по ним невозможно однозначно судить о предпочтительном направлении реакции и структуре продуктов. Хорошо видно, что небольшие изменения в условиях реакции ведет к выделению другого продукта. Реакции внедрения изонитрилов по связи М=О ранее были продемонстрированы на соединениях [Cp*M{ η^2 -OCNtBu}}(CNtBu){N(iPr)C(Me)N(iPr)}] (M = Мо, W).[210] Образование продуктов подобного строения из изоцианатов наблюдалось на
соединении рения [(DippN)(O)Re(BDI)] (Dipp = 2,6-диизопропилфенил, BDI = N,N'-бис(2,6диизопропилфенил)-3,5-диметил-β-дикетиминат).[211]



Схема 50 – Предположительный механизм взаимодействия галлилена 1 с RNCO (R = Ph, Cy).

Исключением из приведенного механизма является трифенилоловоизоцианат, реакция с которым дает продукт формально двухэлектронного окислительного присоединения [(dpp-bian)Ga(NCO)Sn(Ph₃)][Na(DME)₃] (**21**) (Схема 51). При добавлении к комплексу **1** одного эквивалента трифенилоловоизоцианата происходит изменение цвета раствора с желто-зеленого на зеленый. Из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы соединения [(dpp-bian)Ga(NCO)Sn(Ph₃)][Na(DME)₃] (**21**) с выходом 80 % и бесцветные кристаллы второго продукта – гексафенилдистаннана, спектральные характеристики которого совпадают с литературными данными.[212] При этом проведение аналогичной реакции в диэтиловом эфире приводит к образованию иного продукта – известного комплекса [(dpp-bian)Ga(SnPh₃)2][151].



Схема 51 – Образование продукта двухэлектронного окислительного присоединения 21.

Соединение было охарактеризовано с помощью ИК-спектроскопии. Спектр комплекса содержит интенсивную полосу 2233 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям изоцианатной группы N=C=O.

¹Н ЯМР спектр полученного соединения имеет упрощенный набор сигналов, например, протоны изопропильных заместителей дают сигналы в виде четырех дублетов (0.58, 0.88, 1.10, 1.22 м.д.; 6Н каждый) и двух септетов (3.68 и 4.24 м.д.; 2Н каждый) (Рисунок 33). Протоны нафталинового фрагмента представлены двумя дублетами (5.72 и 6.77 м.д.; 2Н каждый) и дублетом дублетов (6.63 м.д.; 2Н). Протоны фенильных заместителей дают сигналы в ароматической части спектра в диапазоне 7.50 – 6.95 м.д. Химический сдвиг атома углерода изоцианатной группы равен 135.0 м.д. В спектре ¹¹⁹Sn комплекса **21** наблюдаются два сигнала: уширенный (-150 м.д.) и острый (-142 м.д.) синглеты (Рисунок 34). Согласно литературным данным, острый сигнал соответствует химическому сдвигу олова в соединении Ph₆Sn₂[212], которое является побочным продуктом реакции. Сигнал при -150 м.д. соответствует химическому сдвигу олова в полученном комплексе.



Рисунок 33 – ¹Н ЯМР спектр соединения **21** (ТГ Φ -d⁸, 400 МГц, 25 °С).



Рисунок 34 – ¹¹⁹Sn ЯМР спектр соединения **21** (ТГ Φ -d⁸, 150 МГц, 25 °C).

Комплекс 21 был охарактеризован РСА (Рисунок 35). На момент написания работы (2023) известно всего 13 структурно охарактеризованных соединений, содержащих связь Ga-Sn. Среди 2-{(2,6-диизопропилфенил)амино}-4-{(2,6- $[Me_2Sn(ClGa(ddp))_2]$ (ddp = них, диизопропилфенил)имино}-2-пентен)[213], $[K(tmeda)][Sn(Ar')_2Ga\{[N(Ar)C(H)]_2\}][214]$ И производное [(dpp-bian)Ga(SnPh₃)₂][151]. В ходе реакции изоцианатный анион не претерпевает значительных изменений, и расстояния N(3)-C(37) (1.157(2) Å), C(37)-O(1) (1.195(2) Å) в комплексе 21 близки к значениям соответствующих связей в изоцианате германия [Ge(tmtaa)(NCO)₂] (tmtaa = тетраметилдибензотетраазациклотетрадецин) (N=C 1.163 Å; C=O 1.188 Å)[215]. Межатомное расстояние Ga(1)-Sn(1) (2.5982(2) Å) схоже с аналогичным в комплексе [({N(dpp)CMe}₂CH)Ga(SnPh₃)H] Ga(1)–Sn(1) (2.6020(5) Å)[216].



Рисунок 35 – Молекулярная структура соединения **21**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы: N(1)–C(1) 1.385(2), N(2)–C(2) 1.394(2), C(1)–C(2) 1.379(2), Ga(1)–N(3) 1.9450(14), N(3)–C(37) 1.157(2), C(37)–O(1) 1.195(2), Ga(1)–Sn(1) 2.5982(2), N(1)–Ga(1)–Sn(1) 122.48(4), N(3)–Ga(1)–Sn(1) 106.51(4), C(37)–N(3)–Ga(1) 163.83(15), N(3)-C(37)-O(1) 179.4(2).

Окислительное присоединение по атому олова наблюдается и в случае использования трифенилоловогидрида в реакции с β -дикетиминатом галлия [Ga({N(dipp)CMe}_2CH)] (dipp = 2,6диизопропилфенил), К образованию которая приводит производного Ga(DDP) $[(H)(SnPh_3)Ga({N(dipp)CMe}_2CH)].[216]$ Комплекс (DDP = $2-\{(2,6$ диизопропилфенил)амино}-4-{(2,6-диизопропилфенил)имино}-2-пентен) реагирует с [SnMe₂Cl₂] образованием продукта бисокислительного с присоединения $[Me_2Sn{ClGa(DDP)}_2].[213]$

Необходимо отметить, что взаимодействие галлилена 1 с изотиоцианатами приводит к выделению из реакционной смеси свободного dpp-bian лиганда (в случае AllNCS) или сульфида галлия [(dpp-bian)GaS₂Ga(dpp-bian)][Na(DME)₃][217] (в случае PhNCS). Для сравнения дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] способен вступать в реакции обратимого циклоприсоединения с изотиоцианатами.[144] Галлилен выступает в качестве сильного восстановителя, что приводит к полному разрыву двойной C=S связи и невозможности получения циклоаддуктов или продуктов сочетания субстратов, содержащих эту связь.

2.6. Реакция галлилена с карбонильными соединениями

Реакция галлилена [(dpp-bian)GaNa(THF)₃] с двумя эквивалентами бензофенона в тетрагидрофуране приводит к образованию галлиевого пинаколята [(dpp-bian)GaO(CPh₂)₂O][Na(Py)₂] (**22**) в виде зеленых кристаллов с выходом 53% (Схема 52).



Схема 52 – Образование галлиевого пинаколята 22.

Соединение 22 диамагнитно. В спектре ЯМР полученного продукта наблюдается упрощенный набор сигналов (Рисунок 36). Сигналы метильных протонов изопропильных групп представлены двумя дублетами (12Н каждый) при 1.26 и 1.35 м.д., метиновых – одним септетом (4Н) при 4.48 м.д. Протоны нафталиновой части и фенильных заместителей представлены в ароматической части спектра. Химический сдвиг четвертичного атома углерода пинаколятного фрагмента равен 88.6 м.д. и значительно смещен в область более сильного поля по сравнению с исходным бензофеноном (δ (¹³C) = 196.5 м.д.).



Рисунок $36 - {}^{1}$ Н ЯМР-спектр соединения **22** (Пиридин-d⁵, 400 МГц, 25 °C).

Предположительный механизм реакции заключается в том, что на первом этапе происходит взаимодействие галлилена с первой молекулой бензофенона, после чего формирующийся интермедиат вступает в реакции С–С сочетания со второй молекулой субстрата и циклизации, что проводит к образованию конечного пинаколята галлия **22** (Схема 53).



Схема 53 – Предполагаемый механизм реакции галлилена с бензофеноном. Нафталиновая часть скрыта для ясности.

Подобные превращения на комплексах металлов, в том числе непереходных, известны.[218-222] Например, проф. Roesky с сотрудниками показал образование пинаколята алюминия [NacNacAl(OC(Ph))₂] при обработке двумя эквивалентами бензофенона дииодида алюминия(I) [NacNacAlI₂] в присутствии металлического калия.[221] Соединение [η⁵-1,3-(Me₃C)₂C₅H₃]₂Th[(OCPh₂)₂] было получено по реакции производного тория {[η⁵-1,3-

 $(Me_3C)_2C_5H_3]_2Th(=P-2,4,6-tBu_3C_6H_2)(ClK)\}_2$ с дифенилкетоном.[220] В группе проф. Федюшкина по реакции комплекса [(dpp-bian)Mg(THF)₃] с бензофеноном был синтезирован биядерный пинаколят магния [{(dpp-bian)Mg(THF)}_2{µ-O_2C_2Ph_4}], который способен диссоциировать в толуоле с образованием двух бирадикальных частиц.[222] На дигаллане [(dpp-bian)Ga–Ga(dppbian)] была проведена димеризация бензальдегида, что привело к образованию пинаколята галлия [(dpp-bian)Ga(O_2C_2H_2Ph_2)].[205]

Необходимо отметить, что при действии представителей другого класса карбонильных соединений – альдегидов – происходит разрушение комплекса. Реакции 1 с коричным альдегидом и бензальдегидом приводят к образованию свободного dpp-bian (согласно спектральным данным).

Молекулярная структура соединения **22** представлена на Рисунке 37. Длины связей дииминового фрагмента не претерпевают значительных изменений и попадают в диапазон значений, характерных для дианионного dpp-bian лиганда. Расстояние C(37)-C(50) 1.6408(18) Å удлинено на 0.1 Å по сравнению со средним значением длины одинарной связи углерод-углерод (1.54 Å), что может быть вызвано электронными и стерическими эффектами фенильных заместителей, находящихся при этих атомах. Тем не менее, это значение хорошо коррелирует с таковым C(6)-C(7) (1.670(3) Å) для известного пинаколята алюминия LAl[O₂(CPh₂)₂] (L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-i-Pr₂C₆H₃).[221] Межатомные расстояния O(1)–C(37) 1.4184(15) Å, O(2)–C(50) 1.4377(15) Å увеличены на 0.2 Å по сравнению с исходным бензофеноном (1.241 Å)[223] и имеют значение, характерное для одинарных C–O связей. Атом натрия координирован двумя молекулами пиридина, одним из атомов кислорода O(2) молекулы, а так же имеет короткие контакты с фенильным кольцом пинаколятного фрагмента. Металлацикл GaOCCO не плоский, атомы углерода выходят из плоскости OGaO на 0.136 Å (для C(37)) и 0.366 Å (для C(50)). Сумма углов при атомах C(37) и C(50) меньше 360°, что свидетельствует об sp³-гибридном состоянии этих углеродных атомов.



Рисунок 37 – Молекулярная структура 22. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы (°): N(1)-C(1) 1.3988(16), C(1)-C(2) 1.3799(18), N(2)-C(2) 1.3901(16), Ga(1)-O(1) 1.8310(9), Ga(1)-O(2) 1.8654(9), O(1)-C(37) 1.4184(15), O(2)-C(50) 1.4377(15), C(37)-C(50) 1.6408(18), O(1)-Ga(1)-O(2) 89.30(4), O(1)-C(37)-C(50) 107.94(10), C(37)-O(1)-Ga(1) 114.14(8), C(50)-O(2)-Ga(1) 112.25(7), O(2)-C(50)-C(37) 105.97(10), C(57)-C(50)-C(51) 113.06(11), C(38)-C(37)-C(44) 107.86(10).

Сочетание молекул 1,2-дибензилиденгидразина и 1,2дибензилиденгидразина с пиридином

Обработка комплекса **1** двумя эквивалентами 1,2-дибензилиденгидразина в диэтиловом эфире приводит к мгновенному изменению цвета раствора с желто-зеленого на зеленый. Из реакционной смеси был выделен продукт [(dpp-bian)Ga{N(NCHPh)}2(CHPh)2][Na(DME)3] (**23**) с выходом 39 % в виде бирюзовых кристаллов (Схема 54). В ходе реакции происходит сочетание двух молекул бензальдазина. При этом в координационной сфере металла происходит разрыхление одной двойной связи C=N каждой молекулы субстрата, образование одной связи C– C и двух связей Ga–N, и формирование пятичленного галладиазаметаллацикла.



Схема 54 – Реакция галлилена 1 с 1,2-дибензилиденгидразином.

В ИК-спектре соединения **23** наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1661 см⁻¹, она смещена в область больших волновых чисел по сравнению с исходным 1,2дибензилиденгидразином (1626 см⁻¹), что подтверждает увеличение прочности связывания C=N.

Соединение 23 диамагнитно и демонстрирует разрешенные спектры ЯМР (Рисунок 38). Метильные протоны изопропильных заместителей представлены четырьмя дублетами (6Н каждый) при 0.87, 1.04, 1.07 и 1.12 м.д., а метиновые протоны дают два септета (2Н каждый) при 4.12 и 4.18 м.д. Метиновые протоны бензальдазина представлены двумя синглетами (2Н каждый) при 7.37 и 5.08 м.д. Последний сигнал соответствует атомам водорода при углеродах, образующих новую связь. Он оказывается ожидаемо смещен в более сильное поле по сравнению с исходным 1,2-дибензилиденгидразином ($\delta = 8.65$ м.д.). Протоны нафталиновой части не эквиваленты, в спектре они представлены двумя дублетами (1Н каждый) при 5.44 и 5.56 м.д. Два триплета и два дублета оставшихся четырех протонов нафталинового фрагмента накладываются на сигналы протонов фенильных заместителей. Таким образом в спектре ЯМР соединения 23 наблюдается упрощенный набор сигналов, характерный для симметричной молекулы с плоскостью симметрии в которой лежит плоскость нафталиновго фрагмента dpp-bian лиганда. Реакция сочетания двух молекул бензальдазина имеет отражение и в спектре ¹³С ЯМР. Так, sp²гибридизованный атом углерода H-C=N имеет химический сдвиг равный 131.2 м.д., а sp³гибридизованный атом углерода H-C-N имеет химический сдвиг равный 68.8 м.д. (ср. в исх. (NCHPh₂)₂ 161.8 м.д.). Наличие плоскости симметрии является подтверждением образования одного оптического изомера – мезо-формы.



Рисунок 38 – ¹Н ЯМР-спектр комплекса **23** (ТГФ-d⁸, 400 МГц, 25 °С).

Вероятно, на первой стадии происходит взаимодействие первой молекулы субстрата с галлиленом 1 (Схема 55). Образующийся интермедиат реагирует со второй молекулой бензальдазина, что и приводит к образованию конечного комплекса 23. В целом, механизм процесса напоминает таковой для взаимодействия с бензофеноном.



Схема 55 – Предположительный механизм образования продукта сочетания **23**. Нафталиновая часть скрыта для ясности.

Альтернативный путь реакции можно представить как два последовательных [1+2]циклоприсоединения двух молекул бензальдазина к галлиевому центру (Схема 56). На первой стадии происходит координация металла по связи C=N субстрата с формированием промежуточного галлаазациклопропана, в реакцию с которым вовлекается вторая молекула субстрата. Последующее перераспределение связей между атомами приводит к образованию соединения 23.



Схема 56 – Альтернативный механизм образования продукта **23**. Нафталиновая часть скрыта для ясности.

Не смотря на теоретическую возможность осуществления процесса по любому из предложенных механизмов, более подходящим оказывается путь циклоприсоединения. Это обусловлено возможностью образования только одного оптического изомера, что наблюдается в данном случае, а не набора стереоизомеров, который можно было бы ожидать при менее селективном радикальном пути реакции.

Подобные взаимодействия для замещенных гидразинов наблюдались ранее только на производных переходных металлов или лантаноидов. Например, соединение двухвалентного самария (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ реагирует с 1,2-дибензилиденгидразином в соотношении 1:1 и позволяет получить аналогичный линейный продукт сочетания С-С связей, где каждый из атомов металла связан с двумя атомами азота молекулы азина.[224] Подобный комплекс может быть получен реакции соединения титана [Cp2Ti(η 2-Me3SiC2SiMe3)] 1,2по с дибензилиденгидразином. [225] Авторы исследования предполагают, что одноэлектронное азина приводит к образованию радикалов Cp₂Ti-[N(N=CHPh)C•HPh] восстановление трехвалентного титана, которые димеризуются с образованием конечного продукта. Процесс сочетания двух молекул бензальдазина в координационной сфере одного атома металла наблюдается впервые.

Соединение охарактеризовано РСА (Рисунок 39). Расстояния N(5)–N(6) 1.3584(15) Å, N(3)–N(4) 1.3547(16) Å практически совпадают и соответствуют значениям, характерным для одинарной N–N связи, однако, они укорочены на 0.6 Å по сравнению с аналогичными расстояниями в исходном бензальдазине (1.418 Å)[226]. Длины двойных C=N связей (N(4)–C(51) 1.2721(19) Å и N(6)–C(58) 1.2903(18) Å) также близки к соответствующим значениям исходного азина (1.2749 Å). Расстояния N(5)–C(38) 1.4578(16) Å, N(3)–C(37) 1.4637(17) Å попадают в диапазон, характерный для одинарной С–N связи. В результате реакции происходит образование новой одинарной С–С связи (C(37)–C(38) 1.5629(19) Å). Геометрия димерного азинового фрагмента хорошо согласуется с другими комплексами. Для сравнения, в упомянутом выше продукте сочетания азина на комплексе титана [Cp₂Ti(η_2 -Me₃SiC₂SiMe₃)] аналогичные расстояния составляют: одинарная N–N (N(1)–N(2) 1.433 (11) Å), двойные C=N (N(2)–C(69) 1.298(12) Å, N(4)–C(50) 1.309(12) Å), одинарные С–N (N(1)–C(87) 1.456(12) Å, N(3)–C(42) 1.458(12) Å), одинарная С–С (C(42)–C(87) 1.586 Å)[225]. Азаметаллацикл не плоский Атом натрия находится в независимой области и координирован лишь молекулами растворителя.



Рисунок 39 – Молекулярная структура аниона **23**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы: N(1)-C(1) 1.3871(16), C(1)-C(2) 1.3805(18), N(2)-C(2) 1.3884(16), N(5)-N(6) 1.3584(15), N(5)-C(38) 1.4578(16), N(6)-C(58) 1.2903(18), C(37)-C(38) 1.5629(19), N(3)-C(37) 1.4637(17), N(3)-N(4) 1.3547(16), N(4)-C(51) 1.2721(19), N(4)-N(3)-C(37) 111.43(10), C(51)-N(4)-N(3) 119.86(12), N(6)-N(5)-C(38) 120.00(11), C(58)-N(6)-N(5) 120.79(11), N(3)-C(37)-C(38) 108.19(10), N(5)-C(38)-C(37) 106.35(10), N(4)-C(51)-C(52) 120.14(13), N(6)-C(58)-C(59) 121.14(13).

Взаимодействие комплекса 1 с одним эквивалентом 1,2-дибензилиденгидразина в пиридине привело к реакционной смеси, из которой был выделен продукт 24 в виде зеленых кристаллов с выходом 40 % (Схема 57). По аналогичной методике при использовании в качестве растворителя и реагента дейтеропиридина был получен изотопно-обогащенный 24-d⁵.



Схема 57 – Взаимодействие галлилена с одним эквивалентом 1,2-дибензилиденгидразина в присутствии пиридина.

В состав полученного соединения 24 входит одна молекула пиридина и одна молекула 1,2дибензилиденгидразина. Процесс протекает с разрывом одной из C=N связей пиридина и одной двойной C=N связи бензальдазина, в результате чего образуется новая C–C связь. В полученном продукте имеется два хиральных атома углерода, следовательно возможно образование четырех оптических изомеров производного 24.

В ИК-спектре полученного комплекса **24** присутствует полоса 1661 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям C=N связи азинового фрагмента и хорошо согласующаяся с аналогичным значением для комплекса **23**.

Соединение было охарактеризовано с помощью ЯМР-спектроскопии (Рисунок 40). Метильные протоны изопропильных групп представлены семью дублетами (по 3H для шести сигналов и 6H для седьмого) при 1.25, 1.16, 1.10, 1.01, 0.95, 0.90, 0.76 м.д., а метиновые представлены четырьмя септетами (1H каждый) при 4.18, 4.00, 3.94, 3.86 м.д. Метиновые протоны азинового фрагмента дают сигналы при (1H каждый) 7.73 и 4.58 м.д. Последний соответствует атому водорода при sp^3 -гибридизованном атоме углерода, образующем новую связь. Он смещен на 4.07 м.д. в более сильное поле по сравнению с исходным бензальдазином. Положение сигналов практически совпадает с таковыми для комплекса 23. Сигналы протонов пиридинового фрагмента (6.62, 5.44, 4.29, 4.23, 4.00 м.д.) смещены по сравнению с исходным пиридином (8.61, 7.66 и 7.28 м.д.), что подтверждает нарушение его ароматической системы. Показательно, что в ¹H ЯМР-спектре изотопно-обогащенного 24-d⁵ эти сигналы отсутствуют. Протоны нафталинового фрагмента и фенильных заместителей представлены в ароматической части спектра. ¹³C ЯМР-спектр также подтверждает строение полученного соединения. Сигнал

sp³-гибридизованного атома углерода H–<u>C</u>–N азинового фрагмента смещен в сильное поле (73.3 м.д.), а sp²-гибридизованный атом углерода H–<u>C</u>=N имеет δ = 131.5 м.д. (ср. в исх. (NCHPh₂)₂ 161.8 м.д.). Атомы углерода пиридинового фрагмента дают сигналы ЯМР при 143.7, 127.5, 104.6, 92.5, 62.5 м.д. (ср. в C₅H₅N δ = 149.9, 135.9 и 123.75 м.д.). Соединение в растворе TГФ-d⁸ не стабильно. Уже через 24 часа наблюдаются сигналы продуктов распада, а спустя месяц сигналы исходного соединения не обнаруживаются.



Рисунок 40 – Спектры ¹Н ЯМР соединений **24** (красный) и **24-d**⁵ (синий) (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25°С).

Подобные процессы сочетания азотсодержащих ароматических систем наблюдались и ранее. Например, производное одновалентного алюминия [NacNacAl:] (NacNac = [ArNC-(Me)CHC(Me)NAr]⁻, Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃) способно к хемоселективному сочетанию карбонильных соединений и пиридина с образованием 2-связанных дигидропиридиновых комплексов.[227] Соединение низковалентного магния [(Dipp-Nacnac)Mg(TMP)] промотирует образование 2,2-бипиридина из двух молекул пиридина.[228] Однако, подобные взаимодействия на производных галлия были осуществлены впервые.

Комплекс 24 был охарактеризован методом РСА (Рисунок 41). В кристалле соединение 24 представлено одиночными молекулами, короткие контакты отсутствуют. Согласно РСА, оба оптических центра C(41) и C(42) имеют *S*-конфигурацию. Соединение кристаллизуется в центросимметричной группе $P2_1/C$, в кристалле присутствуют оба энатиомера. Реакция образования комплекса диастереоселективна, что подтверждается спектрами ЯМР. Расстояние C(41)–C(42) (1.550(9) Å) соответствует одинарной углерод-углеродной связи. Расстояния N(3)–

C(49) (1.290(7) Å) и N(4)–C(42) (1.476(6) Å) попадают в диапазон значений, характерных для двойной и одинарной связей соответственно. Связь N(4)–N(3) 1.375(7) Å сохраняет характер одинарной. Длины связей в дииминовом фрагменте лиганда не претерпевают значительных изменений и попадают в диапазон значений, соответствующих дианиону dpp-bian. Атом натрия координирован молекулами ДМЭ.



Рисунок 41 – Молекулярная структура аниона **24**. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей (Å) и углы: Ga(1)–N(5) 1.897(4), Ga(1)–N(4) 1.890(6), Ga(1)–N(1) 1.926(4), Ga(1)–N(2) 1.886(4), N(5)–C(41) 1.428(8), C(42)–C(41) 1.550(9), N(4)–C(42) 1.476(6), N(3)–C(49) 1.290(7), N(4)–N(3) 1.375(7), N(1)–C(1) 1.375(7), C(1)–C(2) 1.369(7), N(2)–C(2) 1.409(7), N(4)–Ga(1)–N(5) 87.9(2), N(2)–Ga(1)–N(1) 89.79(18), N(4)–C(42)–C(41) 106.5(5), N(5)–C(41)–C(42) 113.3(5), N(5)–C(41)–C(40) 116.7(6), C(41)–N(5)–Ga(1) 111.2(4), C(42)–N(4)–Ga(1) 113.9(4), C(49)–N(3)–N(4) 116.3(5).

Глава 3. Экспериментальная часть

Все операции проводились с использованием стандартной техники Шленка в атмосфере инертного газа (N₂, Ar) в запаянных вакуумированных ампулах или с использованием N₂/Ar главбокса. Толуол, бензол, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан (ДМЭ), гексан, пентан, пиридин, бензол-d⁶, ТГФ-d⁸, сушили и хранили над натрий-бензофеноном или натрий-калиевым сплавом. Пиридин, пиридин-d⁵ сушили и хранили над натрием.

Спектры ИК получены на спектрометре «ФСМ-1201» или Bruker TENSOR 37. Для регистрации ИК-спектров готовили суспензии соединений в вазелиновом масле. Положения полос приведены в обратных сантиметрах, см⁻¹. Оч. с = очень сильная, с = сильная, ср = средняя, сл = слабая, оч. сл = очень слабая.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре AvanceNEO300 (300 МГц) или Bruker Advance III 400 (400 МГц). Химические сдвиги даны в м.д. и отнесены к сигналам остаточных протонов дейтерированных растворителей. Ph = фенильный, Napht = нафталиновый, diene = диен, дд = дублет дублетов, д = дублет, м = мультиплет, т = триплет, пст = псевдоптриплет, с = синглет, уш. с = широкий синглет, септ = септет.

Спектры ЭПР получены на спектрометре Bruker ER 200 D-SRC, снабженном двойным резонатором ER 4105 DR (рабочая частота ≈ 9.5 ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT. В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, g = 2.0037) и были симулированы с помощью ПО WinEPR SimFonia (Bruker) или пакета Easyspin.[229]

Соединения dpp-bian,[230] [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] **1**,[184] [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] **2**,[157] 2-(MeO)C₆H₄NCSe[185] получали по опубликованным методикам. Дифенилкетен получен по известной методике.[231]

Прочие коммерческие реагенты CyN=C=NCy, Ph₃SnNCO, PhC(H)=N-N=C(H)Ph, TMSCl, PhNCO, CyNCO были приобретены в ABCR, Aldrich или Dalchem и использованы без дальнейшей очистки. Бензофенон был очищен возгонкой.

С/H/N/S – элементный анализ выполнен сжиганием образцов в кислороде по методу Прегля или с помощью Elementar Vario mirco cube.

Рентгеноструктурный анализ комплексов проведен на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS), Oxford Diffraction (Gemini S), Bruker D8 Quest, Stoe Stadivari, Stoe 144 Ipds 2. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в Приложении А.

Взаимодействие 1 с дициклогексилкарбодиимидом. Образование соединения [(dppbian)GaN(*i*Pr)C(*i*PrN)N(*i*Pr)C(*i*PrN)][Na(DME)₂] 4.

0.42 г (2 ммоль) N,N'-диизопропилкарбодиимида добавили к раствору [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. В течение 10 минут произошло изменение цвета с желтозеленый. Зеленые зеленого на кристаллы соединения [(dppbian)GaN(*i*Pr)C(*i*PrN)N(*i*Pr)C(*i*PrN)][Na(DME)₂] (4) были получены из смеси бензол/пентан. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из диэтилового эфира. Выход 0.74 г, 65 %. С₆₄Н₉₄GaN₆NaO₄ (1104.18): С 69.62, Н 8.58, N 7.61 %; Найдено С 69.42, Н 8.36, N 7.35 %. ИК (см⁻¹): 461 сл, 494 сл, 517 сл, 548 сл, 573 сл, 583 сл, 623 сл, 637 сл, 648 сл, 677 с, 762 с, 779 сл, 799 ср, 812 ср, 839 сл, 858 ср, 874 сл, 893 ср, 924 ср, 936 ср, 999 сл, 1007 сл, 1030 ср, 1047 ср, 1059 ср, 1080 с, 1113 ср, 1123 с, 1159 ср, 1179 ср, 1190 ср, 1206 ср, 1256 ср, 1277 ср, 1318 с, 1339 с, 1356 ср, 1433 с, 1514 с, 1553 ср, 1568 ср, 1601 ср, 1630 ср, 1659 ср. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 50 °C, δ/м.д.): 7.01-6.93 (м, 4H, CH Ph), 6.84 (пст, 2H, CH Napht, J = 7.2 Гц), 6.78 (д, 2H, CH Ph, J = 8.1 Гц), 6.64 (пст, 2H, CH Napht, J = 7.2 Гц), 5.87 (д, 2H, CH Napht, J = 6.0 Гц), 4.09 (уш. с, 4H, CH(CH)₃), 3.99 (уш. с, 2H, CH(CH)₃), 3.81 (уш. с, 2H, CH(CH)₃), 1.42 (д, 6H, CH(CH)₃, J = 6.1 Гц), 1.13 (д, 12H, CH(CH)₃, J = 6.4 Гц), 1.10-0.93 (м, 24H, CH(CH)₃), 0.71 (уш. с, 6H, CH(CH)₃).

Взаимодействие 1 с диоксидом углерода. Образование соединения [(dpp-bian)Ga(CO₂)₂Ga(dpp-bian)][Na(DME)₂]₂ 5.

25 мл (25 °С, 1 атм) диоксида углерода добавили к раствору [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Раствор перемешивали в течение 10 минут. Избыток газа удалялся в вакууме. Из смеси ДМЭ/пентан были получены зеленые кристаллы соединения [(dpp-bian)Ga(CO₂)₂Ga(dpp-bian)][Na(DME)₂]₂ (5). Выход 0.78 г, 93%. $C_{72}H_{102}GaN_5NaO_4$ (1680.42): С 65.77, Н 7.50, N 3.33 %; Найдено: С 66.01, Н 7.58, N 3.34 %. ИК (см⁻¹): 517 сл, 542 сл, 625 сл, 646 сл, 669 сл, 762 с, 797 с, 808 с, 858 ср, 880 ср, 899 ср, 926 с, 936 ср, 961 ср, 980 ср, 999 ср, 1030 ср, 1084 с, 1113 с, 1125 с, 1177 с, 1190 с, 1210 ср, 1262 с, 1310 с, 1323 с, 1350 с, 1431 с, 1493 с, 1512 с, 1590 ср, 1613 сл, 1671 сл. ¹H ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ /м.д.): 7.04 – 6.87 (м, 6H, CH Ph), 6.74 (д, 2H, CH Napht, J = 8.2 Гц), 6.58 (дд, 2H, CH Napht, J = 8.2, 6.9 Гц), 5.59 (д, 2H, CH Napht, J = 6.8 Гц), 3.90 (септ, 2H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.7 Гц), 3.52 (септ, 2H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.09 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 7.1 Гц), 0.82 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Гц), 0.77 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Гц), 0.73 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц). ¹³C ЯМР (101 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C): 164.8 (ОСО), 147.7, 145.3, 144.8, 137.0, 132.3, 127.6, 126.1, 125.5, 123.2, 123.0, 121.4, 121.2, 115.8, 27.4 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 26.9 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 24.7 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 24.6 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 23.7 (CH(<u>C</u>H₃)₂).

Термическое разложение аддукта 5.

Запаянную вакуумированную ампулу с раствором **5** в 10 мл ДМЭ, приготовленным из 1 ммоль [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] и 1 ммоль CO₂, нагревали в течение ночи на масляной бане при 120 °C. Цвет раствора изменился на сине-зеленый. Концентрирование раствора позволило получить 0.192 г (34%) синих кристаллов, спектральные данные которых (ЯМР и ИК) совпадают со спектрами уже известного соединения – дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)].[146]

Синтез соединения [(dpp-bian)Ga(CO₃)(O)Ga(dpp-bian)][Na₂(THF)₅] 6.

Был приготовлен раствор соединения 5 в 10 мл ДМЭ из 1 ммоль [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] и 1 ммоль СО₂. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворяли в горячем ТГФ (60 °С) и помещали в герметичный вакуумированный сосуд. Нагрев продолжали в течение 1 часа. Цикл удаление растворителя-растворение-нагрев повторяли еще два раза. Окончательный цвет раствора был сине-зеленым. Концентрирование полученного раствора дает 0.076 г голубых кристаллов 6. Разбавление маточного раствора гексаном позволило выделить еще 0.428 г кристаллов комплекса 6. Общий выход 0.504 г, 59%. С97H130Ga2N4Na2O10 (1697.46): С 68.63, Н 7.72, N 3.30 %; Найдено С 68.37, Н 7.86, N 3.54 %. ИК (см⁻¹): 465 оч. сл, 498 оч. сл, 517 сл, 540 сл, 550 сл, 590 оч. сл, 623 ср, 644 сл, 669 сл, 683 сл, 706 сл, 760 оч. с, 779 сл, 808 оч. с, 839 ср, 899 оч. с, 924 оч. с, 936 с, 999 сл, 1049 оч. с, 1071 с, 1105 ср, 1136 ср, 1179 с, 1190 ср, 1210 ср, 1258 с, 1323 оч. с, 1346 оч. с, 1431 оч. с, 1518 оч. с, 1590 ср, 1613 сл. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ/м.д.): 7.02 (д, 8Н, Ј = 4.5 Гц), 6.92 (д, 4Н, Ј = 4.5 Гц), 6.80 (д, 4Н, Ј = 8.2 Гц), 6.64 (дд, 4Н, Ј = 8.2, 7.0 Гц), 5.73 (д, 4H, J = 6.9 Гц), 3.96 – 3.77 (м, 8H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 1.32 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.99 (д, 12Н, СН(С<u>Н</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.90 (д, 12Н, СН(С<u>Н</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.54 (д, 12Н, СН(С<u>Н</u>₃)₂, J = 6.9 Гц). ¹³С ЯМР (101 МГц, ТГФ-d⁸, б/м.д.) 198.0 (СО₃), 147.3, 145.8, 144.7, 137.1, 133.8, 128.3, 128.1, 126.2, 123.2, 123.0, 122.0, 121.4, 115.9, 27.5 (CH(CH₃)₂), 26.8 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH(CH₃)₂), 24.6 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 23.8 (CH(CH₃)₂).

Модификация аддукта 5 циклогексилизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)GaN(Cy)C(O)N(Cy)C(O)O]2[Na(DME)]2 7.

0.25 г (2 ммоль) циклогексилизоцианата добавили к раствору 1 ммоль **5** в 10 мл ДМЭ. Через 10 минут цвет раствора изменился с зеленого на желто-зеленый с сопутствующим выделением газа. Летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 10 мл Et₂O. Медленное концентрирование раствора дает голубые кристаллы [(dppbian)GaN(Cy)C(O)N(Cy)C(O)O]₂[Na(DME)]₂ (7). Выход 0.362 г, 35%. С₁₁₈H₁₆₉Ga₂N₈Na₂O_{12.7} (2088.3): С 67.81, H 8.09, N 5.36 %; Найдено С 68.02, H 8.28, N 5.57 %. ИК (см⁻¹): 463 оч. сл, 500 оч. сл, 519 сл, 538 оч. сл, 550 оч. сл, 588 сл, 608 оч. сл, 623 сл, 648 сл, 683 сл, 760 с, 777 сл, 799 ср, 810 ср, 839 ср, 860 ср, 901 ср, 926 ср, 936 ср, 955 оч. сл, 997 сл, 1005 сл, 1028 ср, 1057 ср, 1080 с, 1105 ср, 1121 ср, 1132 ср, 1179 ср, 1188 ср, 1210 ср, 1246 с, 1264 с, 1341 с, 1435 с, 1514 с, 1557 ср, 1593 ср. 1622 ср. ¹Н ЯМР (300 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ/м.д.): 7.22 – 7.11 (м, 5H), 6.95 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 6.75 (т, 2H, J = 8.1 Гц), 5.80 (д, 2H, J = 7.6 Гц), 3.84 (уш. с, 4H), 3.06 (уш. с, 1H), 2.14 (с, 1H), 1.98 – 1.84 (м, 4H), 1.80 – 1.62 (м, 9H), 1.57 – 1.30 (м, 14H), 1.25 (д, 6H, J = 6.6 Гц), 1.07 (д, 6H, J = 6.6 Гц), 0.78 (уш. с, 12H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ТГФ-d⁸, δ/м.д.): 167.8 (О<u>С</u>О), 158.0(N<u>С</u>О), 146.6, 143.7, 136.0, 131.8, 128.7, 128.0, 126.3, 126.2, 125.1, 124.5, 122.8, 122.3, 116.6, 53.2 (CH Cy), 52.8 (CH Cy), 34.7 (CH₂ Cy), 33.9 (CH₂ Cy), 27.8 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 27.7 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 26.1 (CH₂ Cy), 25.6 (CH₂ Cy), 25.4 (CH₂ Cy), 25.2 (CH₂ Cy), 24.5 (CH(CH₃)₂), 23.9 (CH(CH₃)₂), 23.7 (CH₂ Cy).

Модификация аддукта 5 фенилизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)GaN(Ph)C(O)O]2[Na(DME)2] 8.

0.119 г (1 ммоль) фенилизоцианата добавили к раствору 1 ммоль **5** в 10 мл ДМЭ. Через 10 минут цвет раствора изменился с зеленого на желто-зеленый с сопутствующим выделением газа. Все газообразные продукты реакции были удалены в вакууме. Голубые кристаллы комплекса [(dpp-bian)GaN(Ph)C(O)O]₂[Na(DME)₂] (**8**) были получены из смеси ДМЭ/пентан. Выход 0.51 г, 28%. $C_{102}H_{130}Ga_2N_6Na_2O_{12}$ (1817.58): С 67.40, Н 7.21, N 4.62 %; Найдено С 67.01, Н 7.02, N 4.46 %. ИК (см⁻¹): 465 сл, 517 сл, 550 сл, 573 сл, 590 ср, 621 сл, 648 сл, 669 сл, 693 ср, 754 с, 808 ср, 837 сл, 858 ср, 907 сл, 924 ср, 936 сл, 961 сл, 995 сл, 1028 сл, 1080 ср, 1111 сл, 1179 сл, 1188 сл, 1210 сл, 1246 сл, 1277 оч. сл, 1314 сл, 1333 сл, 1514 ср, 1593 ср, 1624 ср, 1638 ср, 1655 ср, 1711 ср. ¹H ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, $\delta/M.д.$): 7.48 – 7.39 (м, 5H, CH Ph), 7.18 – 7.04 (м, 4H, CH Ph), 6.96 (д, 2H, CH Napht, J = 8.3 Гц), 6.76 (т, 2H, CH Napht, J = 7.5 Гц), 6.70 (д, 2H, CH Ph, J = 7.2 Гц), 5.73 (д, 2H, CH Napht, J = 6.9 Гц), 3.98 – 3.89 (септ, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.7 Гц), 1.05 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 7.1 Гц), 0.96 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.7 Гц). ¹³С ЯМР (75 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, $\delta/M.д.$): 165.7 (N<u>C</u>O), 146.9, 146.2, 144.1, 136.4, 132.3, 128.8, 128.5, 127.8, 126.3, 124.3, 122.8, 119.6, 118.5, 116.7, 27.9 (CH(CH₃)₂), 24.2 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂).

Взаимодействие аддукта 5 с триметилхлорсиланом. Образование соединения [(dpp-bian)Ga(Cl)(OTMS)][Na(DME)₃] 9.

0.109 г (1 ммоль) TMSCl было добавлено к раствору 1 ммоль 5 в 10 мл ДМЭ. Изменения цвета раствора не наблюдалось. Охлаждение раствора до -20 °C и добавление холодной (-20 °C) ТГФ:пентан (1:1)позволило получить голубые кристаллы смеси [(dppbian)Ga(Cl)(OTMS)][Na(DME)₃] (9). Выход 0.328 г, 35 %. Продукт не устойчив в ТГФ-d⁸, поэтому спектры ЯМР были получены недейтерированном ДМЭ-Н¹⁰. С₅₁Н₇₅ClGaN₂NaO₄Si (936.40): С 65.41, Н 8.07, N 2.99 %; Найдено С 61.8, Н 8.23, N 6.89 %. ИК (см⁻¹): 469 сл, 498 оч. сл, 521 сл, 550 оч. сл, 621 сл, 648 сл, 669 сл, 683 сл, 721 ср, 747 ср, 764 с, 783 сл, 806 ср, 816 ср, 835 с, 857 ср, 909 сл, 922 с, 936 ср, 1001 с, 1034 сл, 1057 сл, 1111 ср, 1136 сл, 1184 сл, 1210 ср, 1252 с, 1316 с, 1331 с, 1343 с, 1364 ср, 1443 оч. с, 1510 с, 1537 сл, 1590 ср, 1615 сл. ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМЭ-Н¹⁰, 25 °С, δ/м.д.): 7.38 – 6.76 (м, 5H), 6.65 (т, 1H, J = 7.3 Гц), 4.15 (уш. с, 2H, CH(CH₃)₂), 4.34 (уш. с,

2H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 1.23 (уш. с, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂), 1.07 (уш. с, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂), 1.01 (уш. с, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂), -0.15 (с, 9H, Si(C<u>H</u>₃)₃). ²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, ДМЭ-Н¹⁰, δ/м.д., непрямое наблюдение): 5.1.

Взаимодействие 1 с 1-изоселеноцианато-2-метоксибензолом. Образование соединения [(dpp-bian)GaSe]2[Na(DME)3]2 10

0.213 г (1 ммоль) 2-(MeO)C₆H₄NCSe было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора изменился с желто-зеленого на зеленый. Через 15 минут наблюдали образование желто-зеленых игл соединения **10**. Выход 0.86 г, 83%. Соединение почти нерастворимо в органических растворителях, поэтому не удалось зарегистрировать приемлемых ЯМР спектров продукта. C₁₀₄H₁₆₀Ga₂N₄Na₂O₁₆Se₂ (2065.74): C 60.47, H 7.81, N 2.71 %; Найдено C 60.77, H 7.54, N 2.51 %. ИК (см⁻¹): 463 оч. сл, 548 оч. сл, 594 сл, 721 ср, 750 ср, 760 ср, 770 ср, 787 ср, 802 сл, 820 сл, 835 сл, 926 сл, 936 сл, 1038 сл, 1082 сл, 1113 сл, 1142 оч. сл, 1192 сл, 1252 сл, 1275 сл, 1321 ср, 1350 сл, 1364 ср, 1503 сл, 1539 ср, 1591 сл.

Взаимодействие 1 с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и 1-изоселеноцианато-2метоксибензолом. Образование соединений [(H-dpp-bian)(SeCN)Na(OMe)(DME)] 11 и [(dppbian)Ga(C₆H₁₀)] 12

0.082 г (1 ммоль) 2,3-диметилбутадиена-1,3 было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Полученную смесь нагревали на масляной бане при 80 °С в течение 4 часов. Видимых изменений не наблюдалось. К смеси было добавлено 0.213 г (1 ммоль) 2-(MeO)C₆H₄NCSe в 3 мл ДМЭ. Спустя два дня наблюдали образование смеси оранжевых и коричневых кристаллов, которые были идентифицированы с помощью РСА как соединение 11 и соединение 12 соответственно. Общий выход составил 0.290 г. Кристаллы продукта 11 были отделены вручную в главбоксе, что позволило охарактеризовать его спектральными методами анализа и ЭА. С48H58N3O3NaSe (826.92): С 69.72, Н 7.07, N 5.08 %; Найдено С 69.53, Н 6.87, N 5.28 %. ИК (см⁻¹): 453 оч. сл, 480 оч. сл, 490 оч. сл, 540 сл, 556 сл, 590 сл, 604 сл, 666 сл, 677 оч. сл, 739 с, 745 с, 758 с, 777 с, 806 с, 826 ср, 858 ср, 905 ср, 936 с, 953 ср, 961 ср, 982 сл, 1017 с, 1047 ср, 1076 с, 1115 с, 1159 ср, 1190 ср, 1240 с, 1256 ср, 1287 сл, 1304 сл, 1325 сл, 1333 сл, 1362 ср, 1439 с, 1480 с, 1514 с, 1590 ср, 1622 ср, 1644 с, 3174 сл. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ/м.д.): 7.92 (с, 1Н), 7.76 (д, 1Н, Ј = 8.0 Гц), 7.56 (с, 1Н), 7.54 (д, 1Н, Ј = 8.3 Гц), 7.30 – 7.19 (м, 3Н), 7.16 (т, 1H, J = 7.6 Гц), 7.14 (т, 1H, J = 7.8 Гц), 7.12 (д, 1H, J = 7.3 Гц), 6.92 (т, 1H, J = 7.7 Гц), 6.88 – 6.80 (м, 3H), 6.68 (д, 1H, J = 7.6 Гц), 6.58 (д, 1H, J = 7.5 Гц), 6.55 (д, 1H, J = 7.2 Гц), 4.13 (уш. с, CH(CH₃)₂, 1H), 3.57 (септ, 1H, CH(CH₃)₂, J = 6.8 Γ _{II}), 3.07 (уш. с, 1H CH(CH₃)₂), 2.96 (септ, 1H, СH(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.44 (д, 3H, CH(CH₃)₂, J = 6.7 Гц), 1.23 (д, 3H, CH(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.22 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ _U), 1.08 (μ , 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Γ _U), 1.04 (μ , 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ _U),

0.85 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.7 Гц), 0.80 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Гц), -0.32 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.4 Гц). ⁷⁷Se ЯМР (76 МГц, C₆D₆, $\delta/$ м.д.): -301.0.

Взаимодействие дигаллана 2 с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. Образование [(dpp-bian)Ga(C6H10)] 12

0.164 г (2 ммоль) 2,3-диметил-1,3-бутадиена было добавлено к раствору 1 ммоль дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] в 10 мл толуола. Полученную смесь нагревали на масляной бане при 120 °С в течение 48 часов. Цвет раствора изменился с синего на коричневый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ДМЭ. Медленное концентрирование дает коричневые кристаллы соединения **12**. Выход 0.352 г, 54%. C₄₂H₅₀N₂Ga (652.56): С 77,30, Н 7,27, N 4,29 %; Найдено С 77,09, Н 7,44, N 4,44 %. ИК (см⁻¹): 455 сл, 546 сл, 615 сл, 633 сл, 669 сл, 768 с, 785 сл, 804 ср, 820 ср, 874 сл, 891 сл, 938 сл, 1038 сл, 1057 сл, 1084 сл, 1107 сл, 1136 ср, 1161 сл, 1186 ср, 1211 сл, 1256 ср, 1325 ср, 1362 ср, 1543 ср. ЭПР (ТГФ, 295 K) ai(2×14N) = 0.51, ai(69Ga) = 1.85, ai(71Ga) = 2.34, ai(4×1H) = 0.11 мТл, g = 2.0025.

Взаимодействие 1 с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. Образование соединения [(dppbian)Ga(C6H10)][Na(DME)3] 13

0.164 г (2 ммоль) 2,3-диметилбутадиена-1,3 было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Полученную смесь нагревали на масляной бане при 80 °C в течение суток. Медленное концентрирование дает темно-зеленые кристаллы соединения **13**. Выход 0.446 г, 47%. С₅₄Н₈₀GaN₂NaO₆ (945.93): C 68.56, H 8.52, N 2.96 %; Найдено C 68.81, H 8.25, N 3.20 %. ИК (см⁻¹): 463 оч. сл, 517 сл, 550 оч. сл, 613 сл, 625 сл, 646 сл, 683 сл, 748 сл, 766 с, 799 ср, 810 ср, 839 сл, 858 с, 876 сл, 893 ср, 926 ср, 936 ср, 959 сл, 997 сл, 1019 ср, 1030 ср, 1084 оч. с, 1105 с, 1123 с, 1134 ср, 1159 сл, 1177 с, 1190 ср, 1210 сл, 1217 сл, 1260 ср, 1319 с, 1343 оч. с, 1428 оч. с, 1518 с, 1588 сл. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, -50 °C, δ/м.д.): 7.05 – 6.84 (м, 6H, CH Ph), 6.57 – 6.40 (м, 4H, CH Napht), 5.46 (д, 2H, CH Napht, J = 6.6 Гц), 4.09 (септ, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.62 (с, 6H, CH₃ diene), 1.13 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Гц), 1.05 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Гц), 0.75 (с, 4H, CH₂ diene). ¹³C ЯМР (75 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ/м.д.): 136.3 (C Napht), 131.7 (C diene), 126.9 (C Napht), 126.5 (CH Napht), 126.1 (CH Napht), 125.5 (C Ph), 125.3 (C Ph), 123.9 (CH Ph), 123.3 (CH Napht), 122.0 (C Ph), 121.5 (CH Napht), 119.0 (CH Ph), 27.0 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 24.7 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 24.2 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 21.2 (CH₃ diene).

Взаимодействие 12 с металлическим натрием. Образование 13.

Смесь 0.219 г (0.33 ммоль) **12**, 0.008 г (0.33 ммоль) металлического натрия в 5 мл ДМЭ перемешивали в течение 24 часов. Наблюдалось полное растворение металла и изменение цвета раствора с коричневого на зеленый. Медленное концентрирование дает темно-зеленые кристаллы соединения **13**. Выход 0.284 г, 91%.

Взаимодействие 13 с 1-изоселеноцианато-2-метоксибензолом.

0.057 г (0.278 ммоль) 1-изоселеноцианато-2-метоксибензола было добавлено к раствору 0.263 г (0.278 ммоль) соединения **13** в 5 мл ДМЭ. Цвет раствора изменился с зеленого на желтокоричневый. После хранения в течение двух дней при -20 °C к раствору был добавлен слой 5 мл чистого пентана. Из смеси были выделены два типа кристаллов: темные иглы и оранжевые призмы. Кристаллы были разделены вручную в главбоксе. Оранжевые кристаллы соединения **11** идентифицировали по спектрам ЯМР. Выход 0.035 г, 15.3%. Темные кристаллы идентифицировали по спектру ЭПР как соединение **12**. Выход 0.091 г, 50.3%.

Взаимодействие дигаллана 2 с 2,2-дипиридил диселенидом. Образование соединения [(dpp-bian)Ga(SeC4H4N)(Py)] 14

0.32 г (1 ммоль) 2,2-дипиридил диселенида было добавлено к раствору 1 ммоль **2** в 10 мл ДМЭ. Цвет реакционной смеси немедленно изменился с синего на коричнево-зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл пиридина и добавили слой пентана. Кристаллизация в течение 2 дней позволила получить темно-коричневые кристаллы соединения **14**. Выход 370 мг, 42%. C₅₁H₅₄GaN₅Se (885.67), Вычислено: С 69.16, Н 6.14, N 7.9 %. Найдено: С 69.48, Н 6.37, N 7.61 %. ИК: 1609 ср, 1580 с, 1550 ср, 1515 с, 1435 с, 1417 сл, 1349 с, 1317 сл, 1259 ср, 1213 ср, 1180 ср, 1151 сл, 1123 ср, 1108 сл, 1069 ср, 1045 ср, 998 ср, 930 с, 898 ср, 806 с, 765 с, 756 с, 701 с, 671 ср, 644 ср, 622 сл, 603 сл, 521 сл, 472 сл. ¹Н ЯМР (400 МГц, Пиридин-d⁵, 25 °C, $\delta/$ м.д.): 7.05 – 6.84 (дд, 1H, C₅H₅N, J = 7.2 Гц, J = 8.5 Гц), 7.22 – 7.16 (дд, 2H, CH Ph, J = 7.5 Гц, J = 8.0 Гц), 7.12 (д, 4H, CH Ph, J = 7.3 Гц), 7.04 (уш. с., 2H, CH Napht), 7.00 – 6.90 (м, 1H, C₅H₅N), 6.88 – 6.81 (м, 2H, CH Napht), 6.43 (м, 1H, C₅H₅N), 6.32 (д, 1H, C₅H₅N, J = 7.0 Гц), 6.23 (д, 1H, C₅H₅N, J = 4.5 Гц), 6.21 (д, 2H, CH Napht, J = 6.8 Гц), 3.70 (септ, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.06 (д, 12H, CH(C<u>H₃</u>)₂, J = 6.8 Гц), 0.99 (д, 12H, CH(C<u>H₃</u>)₂, J = 6.8 Гц). ⁷⁷Se ЯМР (76 МГц, Пиридин-d⁵, $\delta/$ м.д.): 238.6.

Взаимодействие 1 с фенилизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)Ga{C(=NPh)₂}₂-NPh][Na(DME)₃] 15

0.119 г (1 ммоль) фенилизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Хранение при -20 °C дает зеленые иглы соединения **15**. Выход 220 мг, 18 %. С₇₂H₉₅GaN₅NaO₇ (1235.23), Вычислено: С 70.00, Н 7.75, N 5.66 %. Найдено: С 69.93, Н 8.01, N 5.73 %. ИК: 1640 с, 1592 с, 1515 с, 1490 сл, 1429 сл, 1341 с, 1319 с, 1283 сл, 1255 ср, 1211 ср, 1189 ср, 1178 ср, 1112 с, 1081 с, 1032 сл, 999 ср, 982 сл, 956 сл, 935 с, 927 с, 877 ср, 858 ср, 844 ср, 819 сл, 808 с, 783 сл, 761 с, 742 ср, 692 ср, 684 сл, 667 сл, 662 сл, 645 сл, 623 ср, 590 сл, 571 сл, 548 сл, 540 сл, 518 ср. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ, м.д.): 7.53 (д, 2H, CH Ph, J = 7.5 Гц), 7.23 (т, 2H, CH Ph, J = 7.6 Гц), 7.04 (т, 1H, CH Ph, J = 7.8 Гц), 6.99 (д, 4H, CH Ph, J = 7.5 Гц), 6.97 (д, 4H, CH Ph, J = 9.2 Гц), 6.94 (т, 2H, CH Ph, J = 4.5 Гц), 6.81 (д, 2H, CH Napht, J = 8.0 Гц), 6.76 (т, 4H, CH Ph, J = 7.6 Гц), 6.64 (пст, 2H, CH Napht, J = 8.3 Гц, J = 7.3 Гц), 6.55 (т, 2H, CH Ph, J = 7.3 Гц), 5.73 (д, 2H, CH Napht., J = 6.8 Гц), 3.74 (септ, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.89 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.75 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂), J = 6.8 Гц). ¹³C (100 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ , м.д.): 152.8 (C=N), 146.2 (C Ph), 145.4 (C Ph), 140.3 (C Ph), 137.3 (C Napht), 136.9 (C Ph), 135.1 (C Napht), 128.7 (C Napht), 128.3 (C–N), 127.9 (CH Ph), 127.8 (CH Ph), 126.7 (CH Ph), 126.1 (CH Napht), 124.1 (CH Ph), 122.5 (CH Ph), 122.4 (CH Ph), 121.9 (CH Napht), 121.4 (CH Ph), 120.8 (CH Ph), 115.7 (CH Napht), 27.36 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 24.46 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 24.07 (CH(<u>C</u>H₃)₂). Исследование кристаллов продукта вручную под микроскопом позволило выделить и второй продукт [(dpp-bian)GaO]₂[Na(DME)₂]₂ **16** в виде примеси.

Взаимодействие 1 с оксидом азота(I). Образование соединения [(dppbian)GaO]2[Na(DME)2]2 16

25 мл (25 °C, 1 атм) диоксида углерода добавили к раствору [(dpp-bian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Раствор перемешивали в течение 10 минут. Летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в тетрагидрофуране. Концентрирование раствора позволило получить зеленые кристаллы соединения **16**. Выход 950 мг, 66 %. C₈₂H₁₀₅Ga₂N₄Na₂O_{6.9} (1442.51), Вычислено: С 68.21, Н 7.27, N 7.76 %. Найдено: С 68.44, Н 7.09, N 8.02 %. ИК: 1589 ср, 1519 с, 1428 с, 1347 сл, 1255 с, 1208 ср, 1208 ср, 1192 ср, 1178 ср, 1116 ср, 1084 ср, 1028 ср, 996 ср, 981 ср, 926 с, 898 ср, 881 сл, 885 ср, 808 с, 765 с, 681 ср, 624 с, 589 сл, 550 с, 519 сл, 499 сл. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ , м.д.): 7.08 – 6.90 (м, 12H, CH Ph), 6.74 (д, 4H, CH Napht, J = 8.3 Гц), 6.58 (дд, 4H, CH Napht, J = 7.0 Гц, J = 6.8 Гц), 5.55 (д, 4H, CH Napht, J = 6.8 Гц), 3.77 (септ, 8H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 7.0 Гц, J = 6.8 Гц), 0.96 (д, 24H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 0.86 (д, 24H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Гц).

Взаимодействие 1 с циклогексилизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)GaC(=NCy)N(Cy)C(O)O][Na(Py)3] 17

0.25 г (2 ммоль) циклогексилизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(THF)₃] в 10 мл ТГФ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на голубой. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл пиридина. Медленное концентрирование дает голубые кристаллы продукта **17**. Выход 150 мг, 11 %. С_{82.5}H_{94.5}GaN_{10.5}NaO₂ (1357.89), Вычислено: С 72.68, Н 6.98, N 11.23 %. Найдено: С 72.59, Н 7.03, N 11.16 %. ИК: 1711 ср, 1661 ср, 1581 с, 1517 сл, 1256 ср, 1214 сл, 1108 сл, 1069 сл, 1029 ср, 990 ср, 926 сл, 892 сл, 800 сл, 766 сл, 747 ср, 701 с, 601 сл. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, C₆D₆, 25 °С, δ, м.д.): 7.35 – 7.23 (м, 6H Ph), 7.12 (д, 2H, CH Napht, J = 8.2 Гц), 6.86 (дд, 2H, CH Napht, J = 8.3, J = 6.9 Гц), 6.29 (д, 2H, CH Napht, J = 6.9 Гц), 4.82 (уш. с, 1H, CH Су), 4.31 (септ, 2H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.9 Гц), 4.05 (септ, 2H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.9 Гц), 3.54 (уш. с, 1H, CH Су, J = 4.4 Гц), 2.79 (уш. с, 2H, CH₂ Су), 1.89 (м, 2H, CH₂ Су), 1.70 (уш. с, 4H, CH₂ Су), 1.57 (м, 4H, CH₂ Су), 1.45 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Γ u), 1.37 (M, 4H, CH₂ Cy), 1.32 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ u), 1.26 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ u), 1.18 (M, 4H, CH₂ Cy), 1.07 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.9 Γ u). ¹³C (100 M Γ u, C₆D₆, 25 °C, δ , м.д.):164.1 (C=O), 163.7 (C=N), 147.8 (C Ph), 145.9 (C Ph), 144.6 (C Ph), 137.3 (C Napht), 134.5 (C Napht), 127.8 (CH Napht) ,127.5 (C Napht), 126.1 (C–N), 125.2 (CH Ph), 125.1 (CH Ph), 123.5 (CH Napht), 123.4 (CH Ph), 117.9 (CH Napht), 67.4 (CH Cy), 55.4 (CH Cy), 35.9 (CH₂ Cy), 30.2 (CH₂ Cy), 28.9 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 28.3 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 27.4 (CH₂ Cy), 26.5 (CH₂ Cy), 26.5 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 25.7 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 25.3 (CH₂ Cy), 24.9 (CH(CH₃)₂), 23.23 (CH₂ Cy).

Взаимодействие 1 с циклогексилизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)GaOC(NHCy)O(O)][Na(DME)3] 18

0.125 г (1 ммоль) циклогексилизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(THF)₃] в 10 мл ТГФ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на синезеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ДМЭ. Концентрирование дает зеленые квадратные кристаллы продукта **18**. Выход 75 мг, 9 %. Зеленые кристаллы, пригодные для PCA, были получены перекристаллизацией продукта из дейтеробензола. С₉₄H₁₂₂D₃Ga₂N₅NaO₉ (1634.43), Вычислено: С 69.07, Н 7.52, N 4.28 %. Найдено: С 68.84, Н 7.48, N 4.01 %. ИК: 3364 ср (N–H), 1622 ср, 1591 с, 1522 с, 1334 с, 1246 ср, 1211 сл, 1192 сл, 1180 сл, 1131 сл, 1114 ср, 1088 с, 1064 сл, 1033 ср, 976 сл, 923 ср, 894 сл, 861 сл, 851 сл, 804 ср, 763 с. ¹H ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, - 20 °C, δ, м.д.): 6.92 (м, 4H, CH Ph), 6.83 (м, 4H, CH Napht), 6.72 (т, 4H, CH Ph, J = 7.5 Гц), 6.63 (т, 4H, CH Napht, J = 6.6 Гц), 6.50 (м, 4H, CH Ph), 5.79 (д, 1H, N–H), 5.46 (дд, 4H, CH Napht, J = 6.9, J = 2.3 Гц,), 3.84 (м, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 3.48 (м, 4H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 3.07 (м, 1H, CH Cy), 2.20 (д, 4H, CH₂ Cy, J = 11.5 Гц), 1.99 (уп. с, 4H, CH₂ Cy), 1.20 (д, 12H, CH(C<u>H₃)₂, J = 5.8 Гц), 1.12 (м, 2H, CH₂ Cy), 1.03 (д, 12H, CH(C<u>H₃)₂</u>, J = 4.6 Гц), 0.74 (д, 12H, CH(C<u>H₃)₂</u>, J = 5.5 Гц), 0.71 (д, 12H, CH(C<u>H₃)₂</u>, J = 9.1 Гц).</u>

Взаимодействие 1 с циклогексилизоцианатом. Образование соединений [(dppbian)Ga(NCy)₂(CO)₂NCy][Na(Py)₃] 19 и [(dpp-bian)GaN(Cy)C(O)O]₂[Na(DME)₂] 20

0.125 г (1 ммоль) циклогексилизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ТГФ и добавили слой Et₂O. Кристаллизация в течение 2 дней позволила получить кристаллы соединения **19** и **20**. Общий выход 168 мг. Спектральные данные (ИК и ЯМР), а также ЭА не были получены ввиду невозможности разделения продуктов.

Взаимодействие 1 с трифенилоловоизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)Ga(NCO)Sn(Ph₃)][Na(DME)₃] 21

0.392 г (1 ммоль) трифенилоловоизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на

спектральные характеристики которого соответствуют зеленый. Бесцветный осадок, гексафенилдистаннану, [212] был отфильтрован. Зеленые кристаллы продукта 21 были получены из смеси ДМЭ/пентан. Выход 1000 мг (80 %). С₆₇Н₈₅GaN₃NaO₇Sn (1255.77), Вычислено: С 64.07, Н 6.82, N 3.34 %. Найдено: С 63.98, Н 6.73, N 3.6 %. ИК: 2233 с, 1614 ср, 1589 с, 1515 с, 1344 с, 1247 с, 1192 сл, 1178 сл, 1084 сл, 1029 ср, 996 сл, 927 с, 907 с, 858 с, 808 с, 764 с, 728 ср, 681 с, 648 с, 623 с. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ, м.д.): 7.50 (дд, 1Н, СН Рh, J = 7.3 Гц, J = 7.8 Гц), 7.29 – 7.23 (м, 6H, CH Ph), 7.16 (д, 1H, CH Ph, J = 1.7 Гц), 7.14 (д, 1H, CH Ph, J = 1.8 Гц), 7.10 (с, 1H, CH Ph), 7.09 – 7.05 (м, 3H, CH Ph), 7.04 (т, 1H, CH Ph, J = 1.6 Гц), 7.03 – 6.95 (м, 8H, CH Ph), 6.77 (д, 2H, CH Napht., J = 8.2 Гц), 6.63 (дд, 2H, CH Napht, J = 8.2 Гц, J = 6.8 Гц), 5.72 (д, 2H CH Napht., J = 6.8 Гц), 4.24 (септ, 2H, CH(CH₃)₂, J = 6.9 Гц), 3.68 (септ, 2H, CH(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.22 $(\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.9 \Gamma \underline{\mu}), 1.10 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.8 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}_3)_2, J = 6.7 \Gamma \underline{\mu}), 0.88 (\underline{\pi}, 6\underline{H}, C\underline{H}(C\underline{H}, 6\underline{H}, C\underline{H}, C\underline{H},$ 0.58 (д, 6Н, СН(СН₃)₂, J = 6.9 Гц). ¹³С ЯМР (100 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ, м.д.): 147.2 (С Ph bian), 146.7 (C Ph bian), 145.6 (C Ph bian), 145.4 (=C-N), 143.5 (C SnPh₃), 139.0 (C Napht), 137.8 (CH SnPh₃), 137.3 (CH Ph bian), 137.2 (C napht), 135.0 (NCO), 128.6 (CH SnPh₃), 127.3 (CH SnPh₃), 126.8 (CH Ph SnPh₃), 126.1 (CH Napht), 125.8 (C Napht), 123.24 (CH Ph bian), 122.6 (CH Ph bian), 121.3 (CH Ph SnPh₃), 121.2 (CH Napht), 115.8 (CH Napht), 28.3 (CH(CH₃)₂), 27.7 (CH(CH₃)₂), 24.8 (CH(CH₃)₂), 24.7 (CH(CH₃)₂), 24.3 (CH(CH₃)₂), 23.5 (CH(CH₃)₂). ¹¹⁹Sn (150 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, м.д.): - 150.06.

Взаимодействие 1 с трифенилоловоизоцианатом. Образование соединения [(dppbian)Ga(SnPh₃)₂]

0.392 г (1 ммоль) трифенилоловоизоцианата было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(Et₂O)₃] в 10 мл Et₂O. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на коричневый. Бесцветный осадок, спектральные характеристики которого соответствуют гексафенилдистаннану,[212] был отфильтрован. Медленное концентрирование раствора позволило выделить красные кристаллы соединения, спектральные характеристики (ИК и ЯМР) которого совпадают с уже известными для производного [(dpp-bian)Ga(SnPh₃)₂][151]. Выход 482 мг (38 %).

Взаимодействие 1 с бензофеноном. Образование соединения [(dppbian)GaO(CPh₂)₂O][Na(Py)₂] 22

0.364 г (2 ммоль) бензофенона было добавлено к раствору 1 ммоль [(dpp-bian)GaNa(THF)₃] в 10 мл ТГФ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл пиридина. Медленное концентрирование дает зеленые кристаллы продукта **22**. Выход 591 мг (53 %). С₇₇H₇₀GaN₄NaO₂ (1116.06), Вычислено: С 77.48, Н 6.32, N 5.02 %. Найдено: С 77.96, Н 6.28, N 5.11 %. ИК: 1592 с, 1515 с, 1338 с, 1255 с, 1181 ср, 1106 ср, 1051 с, 999 с, 924 с, 902 ср, 852 ср, 805 с, 767 с, 750 с, 706 с, 617 с, 518 ср, 460 с. ¹Н ЯМР (400 МГц, Пиридин-d⁵, 25 °С, δ, м.д.): 7.76 (д, 8Н, СН Рh, J = 7.3 Гц), 7.38 (уш. с, 6Н, СН Рh), 6.95 (д, 2Н, СН Napht, J = 8.3 Гц), 6.84 (д, 2Н, СН Napht), 6.82 (м, 12H, CH Ph), 6.13 (д, 2H, CH Napht, J = 8.3 Гц), 4.48 (септ, 4H, С<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.35 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂ J = 6.8 Гц), 1.26 (д, 12H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц). ¹³С (100 МГц, Ру-d⁵, 25 °С, δ, м.д.): 150.9 (С Napht), 147.8 (С Ph bian), 147.1 (С Ph bian), 137.9 (С Napht), 135.8 (С Ph), 132.8 (С Napht), 130.3 (CH Ph), 128.3 (С–N), 127.2 (CH Napht), 125.9 (CH Ph), 124.2 (CH Ph), 123.6 (CH Ph bian), 123.0 (CH Ph bian), 121.7 (CH Napht), 116.5 (CH Napht), 88.6 (<u>C</u>–O), 28.2 (<u>C</u>H(CH₃)₂), 25.0 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 23.9 (CH(CH₃)₂).

Взаимодействие 1 с 1,2-дибензилиденгидразином. Образование соединения [(dppbian)Ga{N(NCHPh)}2(CHPh)2][Na(DME)3] 23

0.416 г (2 ммоль) 1,2-дибензилиденгидразина было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(Et₂O)₃] в 10 мл Et₂O. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ДМЭ и добавили слой Et₂O (10 мл). Спустя двое суток наблюдали образование бирюзовых кристаллов продукта 23. Выход 493 мг (39 %). С₇₆Н₉₄GaN₆NaO₆ (1280.28), Вычислено: С 71.29, Н 7.4, N 6.56 %. Найдено: С 70.9, Н 7.62, N 6.42 %. ИК: 1661 ср, 1598 ср, 1581 ср, 1545 сл, 1512 сл, 1341 сл, 1247 сл, 1192 сл, 1117 сл, 1068 сл, 1029 сл, 999 ср, 924 ср, 899 сл, 858 ср, 808 с, 756 с, 698 с, 637 ср, 615 ср, 582 сл. Спектр ЯМР ¹Н (300 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ, м.д.): 7.37 (уш. с, 2H, N=CH(Ph)), 7.18 (g, 4H, CH Ph, J = 7.9 Γ u), 7.14 (c, 4H, CH Ph), 7.01 (r, 4H, CH Ph, J = 7.4 Γ u), 6.75 (r, 8H, 2 × CH Napht, 6 × CH Ph, J = 6.9 Гц), 6.65 (м, 8H, 2 × CH Napht, 6 × CH Ph.), 5.69 (д, 1H, CH Napht, J = 6.6 Гц), 5.56 (д, 1H, CH Napht, J = 6.6 Гц), 5.08 (с, 2H, N-CH(Ph)), 4.18 (септ, 2H, CH(CH₃)₂, J = 7.2 Гц), 4.12 (септ, 2H, CH(CH₃)₂, J = 7.2 Гц), 1.2 (д, 6H, CH(CH₃)₂, J = 6.5 Гц), 1.07 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Гц), 1.04 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.6 Гц), 0.87 (д, 6H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Гц). ¹³C (75) МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ, м.д.): 148.0 (С Ph), 147.6 (С Ph), 146.6 (С Ph), 146.1 (С Ph), 145.3 (С Napht), 140.0 (C Ph), 137.7 (C Napht), 132.4 (C Napht), 132.3 (C Napht), 131.2 (H–C=N), 129.0 (CH Ph), 128.3 (C Napht), 128.1 (CH Ph), 128.0 (CH Ph), 127.6 (CH Ph), 126.9 (CH Ph), 126.2 (CH Napht), 126.2 (CH Ph), 126.1 (CH Napht), 125.5 (CH Ph), 125.4 (CH Ph), 124.6 (CH Ph), 124.5 (CH Ph), 123.5 (CH Ph), 123.4 (CH Ph), 122.4 (CH Ph), 122.3 (CH Ph), 121.1 (CH Napht), 120.8 (CH Napht), 116.1 (CH Napht), 115.8 (CH Napht), 68.8 (H–C–N), 27.7 (CH(CH₃)₂), 27.2 (CH(CH₃)₂), 24.8 (CH(CH₃)₂), 24.6 (CH(<u>CH</u>₃)₂), 23.9 (CH(<u>C</u>H₃)₂), 23.7 (CH(<u>C</u>H₃)₂).

Взаимодействие 1 с 1,2-дибензилиденгидразином. Образование соединения [(dppbian)GaN(NCHPh)C(Ph)CN][Na(DME)₃] 24

0.206 г (1 ммоль) 1,2-дибензилиденгидразина было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл пиридина. Раствор нагревали на масляной бане при 80 °С в течение двух часов. Видимых изменений не было. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ДМЭ и добавили слой Et₂O (10 мл). Спустя двое суток наблюдали образование зеленых кристаллов продукта 24. Выход 476 мг (40 %). С₆₉Н₉₂GaN₅NaO_{6.5} (1188.18), Вычислено: С 69.68, Н 7.74, N 5.89 %. Найдено: С 69.31, Н 7.52, N 6.1 %. ИК: 1661 ср, 1605 сл, 1581 сл, 1548 ср, 1341 сл, 1319 сл, 1255 ср, 1208 сл, 1192 сл, 1123 сл, 1087 сл, 1032 сл, 998 сл, 927 с, 899 с, 860 с, 805 с, 764 с, 706 с, 651 ср, 590 с, 568 ср, 515 ср. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ, м.д.): 7.73 (с, 1H, N=CH(Ph)), 7.28 (д, 2H, CH Ph, J = 7.5 Гц), 7.09 (м, 10H, CH Ph), 6.85 (м, 2H, CH Napht), 6.74 (м, 4H, CH Ph), 6.62 (д, 1H, C₅H₅(6)N, J = 6.8 Гц), 6.58 (пент, 2H, CH Napht, J = 7.5 Гц), 5.57 (д, 1H, CH Napht, J = 6.8 Гц), 5.79 (д, 1H, CH Napht, J = 6.8 Гц), 5.44 (т, 1H, C₅H₅(4)N, J = 7.0 Гц), 4.58 (д, 1H, N–CH(Ph), J = 9.5 Γμ), 4.29 (τ, 1H, $C_5H_5(5)N$, J = 5.6 Γμ), 4.23 (д, 1H, $C_5H_5(3)N$, J = 9.6 Γμ), 4.18 (септ, 1H, $C_H(CH_3)_2$, $J = 6.8 \Gamma_{II}$, 4.00 (μ , 1H, C₅H₅(2)N, $J = 6.6 \Gamma_{II}$), 3.94 (септ, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.9 \Gamma_{II}$), 3.86 (септ, 1H, $CH(CH_3)_2$, J = 6.8 Гц), 3.78 (септ, 1H, $CH(CH_3)_2$, J = 6.9 Гц), 1.25 (д, 6H, 2 × CH($CH_3)_2$, J = 7.0 Гц), 1.16 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц), 1.10 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Гц), 1.01 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γμ), 0.95 (_д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Γμ), 0.90 (_д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γμ), 0.76 (_д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Гц). ¹³С (100 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °С, δ, м.д.): 147.7, 147.4, 147.3, 147.1, 146.5, 146.4, 146.1, 145.9, 145.7, 145.4, 143.8, 143.7 (C5H5N), 140.2 (CH Napht), 137.6, 132.9, 132.6, 132.3, 131.5 (H-C=N), 129.0, 128.1, 127.8, 127.5 (C₅H₅N), 127.0, 126.9, 126.7, 126.2, 126.1 (CH Napht), 125.5, 124.3, 124.2, 123.3, 122.9, 122.6, 121.7, 121.1, 119.0, 115.9 (CH Napht), 115.7 (CH Napht), 104.6 (C5H5N), 92.5 (C5H5N), 73.3 (H–C–N), 62.5 (C5H5N), 27.8 (CH(CH3)2), 27.6 (CH(CH3)2), 26.8 (CH(CH3)2), 26.7 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 24.9 (CH(CH₃)₂), 23.5 (CH(CH₃)₂), 23.4 (CH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂), 22.6 (CH(CH₃)₂).

Взаимодействие 1 с 1,2-дибензилиденгидразином. Образование соединения [(dppbian)GaN(NCHPh)C(Ph)CN][Na(DME)₃] 24-d⁵

0.206 г (1 ммоль) 1,2-дибензилиденгидразина было добавлено к раствору 1 ммоль [(dppbian)GaNa(DME)₂] в 10 мл ДМЭ. Цвет раствора немедленно изменился с желто-зеленого на зеленый. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл дейтеропиридина. Раствор нагревали на масляной бане при 80 °C в течение двух часов. Видимых изменений не было. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Остаток растворили в 5 мл ДМЭ и добавили слой Et₂O (10 мл). Спустя двое суток наблюдали образование зеленых кристаллов продукта **24-d⁵**. Выход 432 мг (36 %). C₆₉H₈₇D₅GaN₅NaO_{6.5} (1193.18). ИК: 2263 сл, 2236 сл, 1670 ср, 1591 ср, 1546 ср, 1511 сл, 1337 сл, 1262 сл, 1192 сл, 1132 сл, 1032 сл, 983 сл, 923 ср, 893 сл, 863 ср, 808 ср, 758 с, 694 с, 660 сл, 580 сл, 523 ср. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ТГФ-d⁸, 25 °C, δ , м.д.): 7.73 (с, 1H, N=C<u>H</u>(Ph)), 7.27 (д, 2H, CH Ph, J = 7.8 Гц), 7.09 (м, 10H, CH Ph), 6.86 (т, 2H, CH Napht, J = 6.9 Гц), 6.72 (м, 4H, CH Ph), 6.59 (пент, 2H, CH Napht, J = 6.9 Гц), 5.57 (д, 1H, CH Napht, J = 6.8 Γ u), 5.49 (д, 1H, CH Napht, J = 7.0 Γ u), 4.57 (c, 1H, N–C<u>H</u>(Ph)), 4.19 (септ, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.6 Γ u), 3.94 (септ, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.6 Γ u), 3.86 (септ, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.9 Γ u), 3.78 (септ, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂, J = 6.4 Γ u), 1.25 (д, 6H, 2 × CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 7.0 Γ u), 1.16 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ u), 1.09 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 5.5 Γ u), 1.01 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Γ u), 0.95 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.5 Γ u), 0.90 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ u), 0.75 (д, 3H, CH(C<u>H</u>₃)₂, J = 6.8 Γ u). ¹³C (100 M Γ u, Γ T Φ -d⁸, 25 °C, δ , м.д.): 147.7, 147.4, 147.3, 147.1, 146.5, 146.4, 146.1, 145.9, 145.7, 145.4, 143.8, 143.7 (C₅D₅N), 140.2 (CH Napht), 137.6, 132.9, 132.6, 132.3, 131.5 (H–C=N), 129.0, 128.1, 127.8, 127.5 (C₅D₅N), 127.0, 126.9, 126.7, 126.2, 126.1 (CH Napht), 125.5, 124.3, 124.2, 123.3, 122.9, 122.6, 121.7, 121.1, 119.0, 115.9 (CH Napht), 115.7 (CH Napht), 104.6 (C₅D₅N), 92.5 (C₅D₅N), 73.3 (H–C–N), 62.5 (C₅D₅N), 27.8 (CH(CH₃)₂), 27.6 (CH(CH₃)₂), 26.8 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 23.4 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂), 22.6 (CH(CH₃)₂).

Заключение

- Продемонстрирована высокая реакционная способность анионного галлилена, [(dpp-bian)Ga:]⁻, в отношении различных классов органических и неорганических субстратов, в том числе таких инертных, как оксид углерода(IV). В зависимости от субстрата галлилен проявляет свойства карбеноида или восстановителя. Сопоставление полученных результатов с литературными данными указывает на важную роль редоксактивного dpp-bian в этих превращениях.
- На анионном галлилене с редокс-активным лигандом, [(dpp-bian)Ga:]⁻, впервые реализовано восстановительное сочетание двух молекул карбодиимида с образованием иминогуанидината. На основании квантово-химических расчётов (DFT) предложен механизм этого процесса.
- 3. С использованием галлилена, [(dpp-bian)Ga:]⁻, впервые реализована фиксация диоксида углерода с участием трёх металлоцентров – двух катионов галлия и одного катиона натрия. Реакциями полученного галлилкарбоксилата с изоцианатами впервые осуществлена трансформация активированной молекулы углекислого газа на комплексе непереходного металла с редокс-активным лигандом.
- По реакциям галлилена, [(dpp-bian)Ga:]⁻, и дигаллана, [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)], с 2,3диметилбутадиеном-1,3 получены уникальные галлациклопентеновые производные, содержащие редокс-активный dpp-bian в дианионном и анион-радикальном состоянии, соответственно.
- 5. Осуществлено превращение изоцианатов в производные карбаминовой кислоты, карбамат и формимидамид галлия. Определено влияние температуры, растворителя и соотношения реагентов на направление реакций циклоприсоединения гетерокумуленов и гетеродиенов к галлилену [(dpp-bian)Ga:]⁻. Образование формимидамида галлия из изоцианата на комплексе непереходного металла наблюдалось впервые.
- Впервые на комплексе непереходного металла галлилене [(dpp-bian)Ga:]⁻ продемонстрировано диастереоселективное восстановительное сочетание двух молекул бензальдазина или бензальдазина и пиридина.

Список сокращений и условных обозначений

- 1 [(dpp-bian)GaNa(DME)₂]
- 2 [(dpp-bian)Ga=Ga(dpp-bian)]
- **3** [(dpp-bian)Ga:]
- 4[(dpp-bian)GaN(*i*Pr)C(*i*PrN)N(*i*Pr)C(*i*PrN)][Na(DME)₂]
- $5 [(dpp-bian)Ga(CO_2)_2Ga(dpp-bian)][Na(DME)_2]_2$
- 6 [(dpp-bian)Ga(CO₃)(O)Ga(dpp-bian)][Na₂(THF)₅]
- 7 [(dpp-bian)GaN(Cy)C(O)N(Cy)C(O)O]2[Na(DME)]2
- 8 [(dpp-bian)GaN(Ph)C(O)O]₂[Na(DME)₂]
- 9 [(dpp-bian)Ga(Cl)(OTMS)][Na(DME)₃]
- 10 [(dpp-bian)GaSe]₂[Na(DME)₃]₂
- 11 [(H-dpp-bian)(SeCN)Na(OMe)(DME)]
- 12 [(dpp-bian)Ga(C₆H₁₀)]
- 13 $[(dpp-bian)Ga(C_6H_{10})][Na(DME)_3]$
- 14 [(dpp-bian)Ga(SeC₄H₄N)(Py)]
- 15 [(dpp-bian)Ga{C(=NPh)₂}₂-NPh][Na(DME)₃]
- 16 [(dpp-bian)GaO]₂[Na(DME)₂]₂
- 17 [(dpp-bian)GaC(=NCy)N(Cy)C(O)O][Na(Py)₃]
- 18 [(dpp-bian)GaOC(NHCy)O(O)][Na(DME)₃]
- 19 [(dpp-bian)Ga(NCy)₂(CO)₂NCy][Na(Py)₃]
- 20 [(dpp-bian)GaN(Cy)C(O)O]₂[Na(DME)₂]
- 21 [(dpp-bian)Ga(NCO)Sn(Ph₃)][Na(DME)₃]
- 22 [(dpp-bian)GaO(CPh₂)₂O][Na(Py)₂]
- 23 [(dpp-bian)Ga{N(NCHPh)}_2(CHPh)_2][Na(DME)_3]
- 24 [(dpp-bian)GaN(NCHPh)C(Ph)CN][Na(DME)₃]
- dpp-bian 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен
- dad 1,4-диаза-1,3-бутадиен
- $NacNac [HC{C(Me)=N-R}_2]$
- ТГФ, ТНF тетрагидрофуран
- ДМЭ, DME –1,2-диметоксиэтан
- Et₂O диэтиловый эфир
- DFT теория функционала плотности
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК –инфракрасная спектроскопия

ЭА –элементный анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

- Alk алкил
- Ar арил

Список литературы

1. M. B. Smith, J. March. Carbocations, Carbanions, Free Radicals, Carbenes, and Nitrenes // March's Advanced Organic Chemistry, 2006. – C. 234-295.

2. Bourissou, D. Stable Carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand // Chemical Reviews. – 2000. – T. 100, № 1. – C. 39-92.

3. Hopkinson, M. N. An overview of N-heterocyclic carbenes / M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius // Nature. – 2014. – T. 510, № 7506. – C. 485-496.

4. King, A. O. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides / A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977. – N_{0} 19. – C. 683-684.

5. Heck, R. F. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides / R. F. Heck, J. P. Nolley Jr. // The Journal of Organic Chemistry. – 1972. – T. 37, № 14. – C. 2320-2322.

6. Miyaura, N. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides / N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki // Tetrahedron Letters. – 1979. – T. 20, № 36. – C. 3437-3440.

7. Miyaura, N. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst / N. Miyaura, A. Suzuki // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. $-1979. - N_{0} 19. - C. 866-867.$

8. Scholl, M. Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands / M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs // Tetrahedron Letters. – 1999. – T. 40, № 12. – C. 2247-2250.

9. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх; пер. с нем. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 746 с.

10. Gemel, C. $[M(GaCp^*)_4]$ (M = Pd, Pt) as Building Blocks for Dimeric Homoleptic Cluster Compounds of the Type $[MPt(GaCp^*)_5] / C$. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer // Organometallics. – 2003. – T. 22, No 13. – C. 2705-2710.

11. Uhl, W. Synthesis and Structure of $[Ni{Ga-C(SiMe_3)_3}_4]$ and Quantum-Chemical Verification of Strong π Back-Bonding in the Model Compounds $[Ni(EMe)_4]$ (E = B, Al, Ga, In, Tl) / W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin // Organometallics. – 1999. – T. 18, No 19. – C. 3778-3780.

12. Roesky, H. W. Chemistry of aluminium(i) / H. W. Roesky, S. S. Kumar // Chemical Communications. $-2005. - N_{2} 32. - C. 4027-4038.$

13. Lengel, R. K. Experimental determination of the singlet-triplet splitting in methylene / R. K. Lengel, R. N. Zare // Journal of the American Chemical Society. – 1978. – T. 100, № 24. – C. 7495-7499.

14. Borden, W. T. Singlet-Triplet Energy Separations in Some Hydrocarbon Diradicals / W. T. Borden, E. R. Davidson // Annual Review of Physical Chemistry. – 1979. – T. 30, № 1. – C. 125-153.

15. Hine, J. Carbon Dichloride as an Intermediate in the Basic Hydrolysis of Chloroform. A Mechanism for Substitution Reactions at a Saturated Carbon Atom¹ / J. Hine // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – T. 72, № 6. – C. 2438-2445.

16. Simmons, H. E. A NEW SYNTHESIS OF CYCLOPROPANES FROM OLEFINS / H. E. Simmons, R. D. Smith // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – T. 80, № 19. – C. 5323-5324.

17. Strausz, O. P. Mechanism of the Wolff rearrangement. 6. Ab initio molecular orbital calculations on the thermodynamic and kinetic stability of the oxirene molecule / O. P. Strausz, R. K. Gosavi, A. S. Denes, I. G. Csizmadia // Journal of the American Chemical Society. – 1976. – T. 98, № 16. – C. 4784-4786.

18. Bertrand, G. Carbene chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents / G. Bertrand – Taylor & Francis: New York, 2002. – 303 c.

19. Wanzlick, H. W. Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie / H. W. Wanzlick, E. Schikora // Angewandte Chemie. – 1960. – T. 72, № 14. – C. 494-494.

20. Wanzlick, H. W. Ein nucleophiles Carben / H. W. Wanzlick, E. Schikora // Chemische Berichte. – 1961. – T. 94, № 9. – C. 2389-2393.

21. Igau, A. Analogous α, α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphino carbene- λ^5 -phosphaacetylene / A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – T. 110, No 19. – C. 6463-6466.

22. Arduengo III, A. J. A stable crystalline carbene / A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – T. 113, № 1. – C. 361-363.

23. Maji, B. N-Heterocyclic Carbenes: Organocatalysts with Moderate Nucleophilicity but Extraordinarily High Lewis Basicity / B. Maji, M. Breugst, H. Mayr // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – T. 50, № 30. – C. 6915-6919.

24. de Frémont, P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry / P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan // Coordination Chemistry Reviews. – 2009. – T. 253, № 7. – C. 862-892.

25. Kuhn, N. Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2-(3H)-thiones / N. Kuhn, T. Kratz // Synthesis. – 1993. – T. 1993. – C. 561-562.

26. Denk, M. K. Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes / M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1997. – T. 36, № 23. – C. 2607-2609.

27. Hahn, F. E. Simple Access to Unsymmetrically Substituted, Saturated N-Heterocyclic Carbenes / F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – T. 42, № 42. – C. 5243-5246.

28. Taton, T. A. A Stable Tetraazafulvalene / T. A. Taton, P. Chen // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1996. – T. 35, № 9. – C. 1011-1013.

29. Alder, R. W. Bis(N-piperidyl)carbene and its slow dimerisation to tetrakis(N-piperidyl)ethene / R. W. Alder, M. E. Blake // Chemical Communications. – 1997. – № 16. – C. 1513-1514.

30. Arduengo III, A. J. A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer / A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall // Liebigs Annalen. – 1997. – T. 1997, № 2. – C. 365-374.

31. Enders, D. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene / D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1995. – T. 34, № 9. – C. 1021-1023.

32. Teles, J. H. The Chemistry of Stable Carbenes. Part 2. Benzoin-type condensations of formaldehyde catalyzed by stable carbenes / J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrer, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe // Helvetica Chimica Acta. – 1996. – T. 79, № 1. – C. 61-83.

33. Van Ausdall, B. R. A Systematic Investigation of Factors Influencing the Decarboxylation of Imidazolium Carboxylates / B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie // The Journal of Organic Chemistry. – 2009. – T. 74, № 20. – C. 7935-7942.

34. Delaude, L. Betaine Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, and Reactivity / L. Delaude // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – T. 2009, № 13. – C. 1681-1699.

35. Kuhn, N. Synthese und Eigenschaften von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium- 2-carboxylat. Ein stabiles Carben-Addukt des Kohlendioxids [1] / Synthesis and Properties of 1,3-Diisopropyl-4,5dimethylimidazolium -2-carboxylate. A Stable Carbene Adduct of Carbon Dioxide [1] / N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1999. – T. 54, № 4. – C. 427-433.

36. Delaude, L. Assessing the Potential of Zwitterionic NHC·CS₂ Adducts for Probing the Stereoelectronic Parameters of N-Heterocyclic Carbenes / L. Delaude, A. Demonceau, J. Wouters // European Journal of Inorganic Chemistry. -2009. -T. 2009, N 13. -C. 1882-1891.

37. Kuhn, N. Zur Reaktion von Carben-Addukten des Kohlenstoffdisulfids mit Brom und Iod [1] / On the Reaction of Carbene Adducts of Carbon Disulfide with Bromine and Iodine [1] / N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1994. – T. 49, No 11. – C. 1473-1480.

38. Hans, M. Synthesis and Organocatalytic Applications of Imidazol(in)ium-2-thiocarboxylates / M. Hans, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude // European Journal of Organic Chemistry. – 2011. – T. 2011, № 35. – C. 7083-7091.

39. Schönherr, H. J. Chemie nucleophiler Carbene, XVIII1) 1.3.4.5-Tetraphenyl-imidazoliumperchlorat / H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1970. – T. 731, № 1. – C. 176-179.

40. Arduengo III, A. J. A carbene germanium diiodide adduct: model of the non-least-motion pathway for dimerization of singlet carbenes / A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson // Inorganic Chemistry. – 1993. – T. 32, № 9. – C. 1541-1542.

41. Escudié, J. STABLE MULTIPLY-BONDED GERMANIUM AND TIN SPECIES / J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, G. Anselme, G. Delpon-Lacaze, M.-A. Chaubon, A. Kandri Rodi, J. Satgé // Main Group Metal Chemistry. – 1994. – T. 17, № 1-4. – C. 33-54.

42. Barrau, J. Multiply bonded germanium species. Recent developments / J. Barrau, J. Escudie, J. Satge // Chemical Reviews. – 1990. – T. 90, № 1. – C. 283-319.

43. Nesterov, V. NHCs in Main Group Chemistry / V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue // Chemical Reviews. – 2018. – T. 118, № 19. – C. 9678-9842.

44. Wang, Y. A Stable Neutral Diborene Containing a BB Double Bond / Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – T. 129, № 41. – C. 12412-12413.

45. Auerhammer, D. Increasing the Reactivity of Diborenes: Derivatization of NHC-Supported Dithienyldiborenes with Electron-Donor Groups / D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 1. – C. 266-273.

46. Bertermann, R. Exclusive π Encapsulation of Light Alkali Metal Cations by a Neutral Molecule / R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2015. – T. 54, No 44. – C. 13090-13094.

47. Bonyhady, S. J. Synthesis of a stable adduct of dialane(4) (Al₂H₄) via hydrogenation of a magnesium(I) dimer / S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch // Nat. Chem. -2010. - T. 2, No 10. - C. 865-9.

48. Wang, Y. A Stable Silicon(0) Compound with a Si=Si Double Bond / Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, F. H. Schaefer, R. P. von Schleyer, G. H. Robinson // Science. – 2008. – T. 321, № 5892. – C. 1069-1071.

49. Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetallcarben-komplex / K. Öfele // Journal of Organometallic Chemistry. – 1968. – T. 12, № 3. – C. P42-P43. 50. Öfele, K. Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metallkomplexen / K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink // Journal of Organometallic Chemistry. – 1993. – T. 459, № 1. – C. 177-184.

51. Arnold, P. L. Metal Vapor Synthesis as a Straightforward Route to Group 10 Homoleptic Carbene Complexes / P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock // Organometallics. – 1999. – T. 18, № 16. – C. 3228-3233.

52. Huang, J. Stereoelectronic Effects Characterizing Nucleophilic Carbene Ligands Bound to the Cp*RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) Moiety: A Structural and Thermochemical Investigation / J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan // Organometallics. – 1999. – T. 18, No 12. – C. 2370-2375.

53. Fèvre, M. N-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis / M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton // Chemical Society Reviews. -2013. - T. 42, No 5. - C. 2142-2172.

54. Smith, C. A. N-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry / C. A. Smith, M. R. Narouz, P. A. Lummis, I. Singh, A. Nazemi, C. H. Li, C. M. Crudden // Chemical Reviews. – 2019. – T. 119, № 8. – C. 4986-5056.

55. Bellotti, P. Recent advances in the chemistry and applications of N-heterocyclic carbenes / P. Bellotti, M. Koy, M. N. Hopkinson, F. Glorius // Nature Reviews Chemistry. – 2021. – T. 5, № 10. – C. 711-725.

56. Lavallo, V. A Rigid Cyclic(Alkyl)(amino)carbene Ligand Leads to Isolation of Low-Coordinate Transition-Metal Complexes / V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44, № 44. – C. 7236-7239.

57. Lavallo, V. Stable Cyclic(Alkyl)(Amino)Carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference / V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44, № 35. – C. 5705-5709.

58. Soleilhavoup, M. Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes (CAACs): Stable Carbenes on the Rise / M. Soleilhavoup, G. Bertrand // Accounts of Chemical Research. – 2015. – T. 48, № 2. – C. 256-266.

59. Turner, Z. R. Chemically Non-Innocent Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes: Ligand Rearrangement, C-H and C-F Bond Activation / Z. R. Turner // Chemistry – A European Journal. – 2016. – T. 22, № 32. – C. 11461-11468.

60. Kushvaha, S. K. Recent Advances in the Domain of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbenes / S. K. Kushvaha, A. Mishra, H. W. Roesky, K. C. Mondal // Chemistry – An Asian Journal. – 2022. – T. 17, № 7. – C. e202101301.

61. Roy, S. Cyclic Alkyl(amino) Carbene Stabilized Complexes with Low Coordinate Metals of Enduring Nature / S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky // Accounts of Chemical Research. – 2016. – T. 49, № 3. – C. 357-369.

62. Melaimi, M. Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes (CAACs): Recent Developments / M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – T. 56, № 34. – C. 10046-10068.

63. Arrowsmith, M. Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding / M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster // Nature Chemistry. – 2016. – T. 8, No 9. – C. 890-894.

64. Gimferrer, M. The oxidation state in low-valent beryllium and magnesium compounds / M. Gimferrer, S. Danés, E. Vos, C. B. Yildiz, I. Corral, A. Jana, P. Salvador, D. M. Andrada // Chemical Science. – 2022. – T. 13, № 22. – C. 6583-6591.

65. Gimferrer, M. Reply to the 'Comment on "The oxidation state in low-valent beryllium and magnesium compounds" by S. Pan and G. Frenking, Chem. Sci., 2022, 13, DOI: 10.1039/D2SC04231B / M. Gimferrer, S. Danés, E. Vos, C. B. Yildiz, I. Corral, A. Jana, P. Salvador, D. M. Andrada // Chemical Science. – 2023. – T. 14, № 2. – C. 384-392.

66. Di, D. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides / D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credgington // Science. – 2017. – T. 356, № 6334. – C. 159-163.

67. Jones, C. Preparation, Characterization, and Theoretical Analysis of Group 14 Element(I) Dimers: A Case Study of Magnesium(I) Compounds as Reducing Agents in Inorganic Synthesis / C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch // Inorganic Chemistry. – 2011. – T. 50, № 24. – C. 12315-12325.

68. So, C. W. Synthesis and Characterization of [PhC(NtBu)2]SiCl: A Stable Monomeric Chlorosilylene / C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – T. 45, № 24. – C. 3948-3950.

69. Jones, C. Synthesis, characterisation and reactivity of germanium(ii) amidinate and guanidinate complexes / C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch // Dalton Transactions. – 2008. – № 21. – C. 2871-2878.

70. Stasch, A. Thermally stable lead(ii) amidinates and guanidinates / A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk // New Journal of Chemistry. – 2008. – T. 32, № 5. – C. 829-834.

71. Ahmet, I. Y. Tin guanidinato complexes: oxidative control of Sn, SnS, SnSe and SnTe thin film deposition / I. Y. Ahmet, M. S. Hill, P. R. Raithby, A. L. Johnson // Dalton Transactions. -2018. - T. 47, No 14. - C. 5031-5048.

72. Asay, M. N-Heterocyclic Carbene Analogues with Low-Valent Group 13 and Group 14 Elements: Syntheses, Structures, and Reactivities of a New Generation of Multitalented Ligands / M. Asay, C. Jones, M. Driess // Chemical Reviews. -2011. - T. 111, No 2. -C. 354-396.

73. Yadav, S. Amidinato Germylene-Zinc Complexes: Synthesis, Bonding, and Reactivity / S. Yadav, R. Kumar, K. Vipin Raj, P. Yadav, K. Vanka, S. S. Sen // Chemistry – An Asian Journal. – 2020. – T. 15, № 19. – C. 3116-3121.

74. Junold, K. Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): A Silicon(II) Compound with Both a Bidentate and a Monodentate Amidinato Ligand / K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – T. 51, № 28. – C. 7020-7023.

75. Mück, F. M. Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes $[iPrNC(Ph)NiPr]_2Si$ and $[iPrNC(NiPr_2)NiPr]_2Si$: Activation of CO₂ and CS₂ / F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke // Chemistry – A European Journal. – 2015. – T. 21, No 46. – C. 16665-16672.

76. Junold, K. Five-Coordinate Silicon(II) Compounds with Si–M Bonds (M = Cr, Mo, W, Fe): Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(–)]silicon(II) as a Ligand in Transition-Metal Complexes / K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke // Inorganic Chemistry. – 2013. – T. 52, No 19. – C. 11593-11599.

77. Mück, F. M. Lewis Acid/Base Reactions of the Bis(amidinato)silylene [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and Bis(guanidinato)silylene [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si with ElPh₃ (El = B, Al) / F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke // Organometallics. -2016. - T. 35, No 16. -C. 2583-2588.

78. Denk, M. Synthesis and Structure of a Stable Silylene / M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler // Journal of the American Chemical Society. – 1994. – T. 116, № 6. – C. 2691-2692.

79. Kong, L. N-Aryl substituted heterocyclic silylenes / L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui // Dalton Transactions. – 2009. – № 28. – C. 5444-5446.

80. Hill, N. J. Recent developments in the chemistry of stable silylenes / N. J. Hill, R. West // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – T. 689, № 24. – C. 4165-4183.

81. Kühl, O. N-heterocyclic germylenes and related compounds / O. Kühl // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – T. 248. – C. 411-427.

82. Wang, L. Isolable silylenes and their diverse reactivity / L. Wang, Y. Li, Z. Li, M. Kira // Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – T. 457. – C. 214413.

83. Iwamoto, T. Organosilicon Compounds / T. Iwamoto, S. Ishida – London: Academic Press, 2017. – 716 c.

84. Koike, T. [1 + 2] Cycloaddition of a Cyclic (Alkyl)(amino)silylene and a Disilyne Providing a 3-Aminocyclotrisilene / T. Koike, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto // Organometallics. – 2020. – T. 39, No 23. – C. 4149-4152.

85. Kosai, T. A Two-Coordinate Cyclic (Alkyl)(amino)silylene: Balancing Thermal Stability and Reactivity / T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2016. – T. 55, № 50. – C. 15554-15558.

86. Philipp, M. S. M. N-heterocyclic carbene and cyclic (alkyl)(amino)carbene adducts of plumbanes and plumbylenes / M. S. M. Philipp, R. Bertermann, U. Radius // Dalton Transactions. – 2022. – T. 51, № 35. – C. 13488-13498.

87. Wang, L. Isolation of a Cyclic (Alkyl)(amino)germylene / L. Wang, Y. S. Lim, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo // Molecules. – 2016. – T. 21, № 8. – C. 990.

88. Rivard, E. Functional Molecular Silicon Compounds II: Low Oxidation States / E. Rivard – Cham: Springer International Publishing, 2014. – 232 c.

89. Hadlington, T. J. Stabilization of a two-coordinate, acyclic diaminosilylene (ADASi): completion of the series of isolable diaminotetrylenes, :E(NR₂)₂ (E = group 14 element) / T. J. Hadlington, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones // Chemical Communications. -2016. - T. 52, No 8. - C. 1717-1720.

90. Dohmeier, C. The Tetrameric Aluminum(I) Compound [{Al(η⁵-C₅Me₅)}₄] / C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1991. – T. 30, № 5. – C. 564-565.

91. González-Gallardo, S. Cyclopentadiene Based Low-Valent Group 13 Metal Compounds: Ligands in Coordination Chemistry and Link between Metal Rich Molecules and Intermetallic Materials / S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel // Chemical Reviews. – 2012. – T. 112, N_{2} 6. – C. 3136-3170.

92. Linti, G. Low valent aluminum and gallium compounds—structural variety and coordination modes to transition metal fragments / G. Linti, H. Schnöckel // Coordination Chemistry Reviews. – 2000. – T. 206-207. – C. 285-319.

93. Weiss, D. $[(dcpe)Pt(ECp^*)_2]$ (E = Al, Ga): Synthesis, Structure, and Bonding Situation of the First Aluminum(I) and Gallium(I) Complexes of Phosphine-Substituted Transition Metal Centers / D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking // Organometallics. – 2000. – T. 19, No 22. – C. 4583-4588.

94. Wiecko, M. Gallium(i)–alkaline earth metal donor–acceptor bonds / M. Wiecko, P. W. Roesky, P. Nava, R. Ahlrichs, S. N. Konchenko // Chemical Communications. – 2007. – № 9. – C. 927-929.

95. Hänisch, C. K. F. von[As₂(AlCp^{*})₃]—A Compound with a Polyhedral As₂Al₃ Framework / C. K. F. von Hänisch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1996. – T. 35, № 23-24. – C. 2875-2877.

96. Hill, M. S. Neutral carbene analogues of the heaviest Group 13 elements: Consideration of electronic and steric effects on structure and stability / M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo // Dalton Transactions. $-2005. - N \ge 2. - C. 273-277.$

97. Hardman, N. J. Synthesis and characterization of the monomer Ga{(NDippCMe)₂CH} (Dipp = $C_6H_3Pri_2-2,6$): a low valent gallium(i) carbene analogue / N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power // Chemical Communications. – 2000. – No 20. – C. 1991-1992.

98. Kassymbek, A. Interaction of Multiple Bonds with NacNacGa: Oxidative Cleavage vs Coupling and Cyclization / A. Kassymbek, J. F. Britten, D. Spasyuk, B. Gabidullin, G. I. Nikonov // Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 58, № 13. – C. 8665-8672.

99. Hardman, N. J. Gallium–boron donor–acceptor bonds / N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley // Chemical Communications. – 2001. – № 18. – C. 1866-1867.

100. Hardman, N. J. Unique structural isomerism involving tetrazole and amide/azide derivatives of gallium / N. J. Hardman, P. P. Power // Chemical Communications. – 2001. – № 13. – C. 1184-1185.

101. Bakewell, C. Reversible alkene binding and allylic C–H activation with an aluminium(i) complex / C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin // Chemical Science. – 2019. – T. 10, № 8. – C. 2452-2458.

102. Seifert, A. Oxidative Addition Reactions of Element–Hydrogen Bonds with Different Polarities to a Gallium(I) Compound / A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin // Chemistry- A European Journal. – 2009. – T. 15, № 44. – C. 12114-12120.

103. Chu, T. Oxidative Addition of σ Bonds to an Al(I) Center / T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136, No 25. – C. 9195-9202.

104. Brand, S. Calcium-Catalyzed Arene C–H Bond Activation by Low-Valent All / S. Brand, H. Elsen, J. Langer, S. Grams, S. Harder // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 43. – C. 15496-15503.

105. Kempter, A. Insertion of the Ga(I) Bis-imidinate Ga(DDP) into the Metal Halogen Bonds of Rh(I) Complexes. How Electrophilic Are Coordinated Ga(DDP) Fragments? / A. Kempter, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer // Inorganic Chemistry. – 2006. – T. 45, № 7. – C. 3133-3138.

106. Batuecas, M. Catalytic C–H to C–M (M = Al, Mg) bond transformations with heterometallic complexes / M. Batuecas, N. Gorgas, M. R. Crimmin // Chemical Science. -2021. - T. 12, No 6. -C. 1993-2000.

107. Aldridge, S. Complexes of a gallium heterocycle with transition metal dicyclopentadienyl and cyclopentadienylcarbonyl fragments, and with a dialkylmanganese compound / S. Aldridge, R. J. Baker,
N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D. J. Willock // Dalton Transactions. – 2006. – № 27. – C. 3313-3320.

108. Baker, R. J. Synthesis, structural and theoretical studies of an iron–gallium(i) heterocycle complex: Analogies with N-heterocyclic carbene chemistry / R. J. Baker, C. Jones, J. A. Platts // Dalton Transactions. $-2003. - N_{2}$ 19. -C. 3673-3674.

109. Baker, R. J. Analogies between the Reactivities of an Anionic Gallium(I) Heterocycle and N-Heterocyclic Carbenes Toward Metallocenes / R. J. Baker, C. Jones, J. A. Platts // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T. 125, № 35. – C. 10534-10535.

110. Green, S. P. Group 9 and 11 Metal(I) Gallyl Complexes Stabilized by N-Heterocyclic Carbene Coordination: First Structural Characterization of Ga–M (M = Cu or Ag) Bonds / S. P. Green, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch // Organometallics. – 2007. – T. 26, No 14. – C. 3424-3430.

111. Antcliff, K. L. Reactions of a gallium(II)-diazabutadiene dimer, $[\{[(H)C(Bu(t))N]_2\}Gal\}_2]$, with $[ME(SiMe_3)_2]$ (M = Li or Na; E = N, P, or As): structural, EPR, and ENDOR characterization of paramagnetic gallium(III) pnictide complexes / K. L. Antcliff, R. J. Baker, C. Jones, D. M. Murphy, R. P. Rose // Inorg. Chem. – 2005. – T. 44, No 6. – C. 2098-105.

112. Jones, C. Gallyl lanthanide complexes containing unsupported Ln-Ga (Ln = Sm, Eu, Yb or Tm) bonds / C. Jones, A. Stasch, W. D. Woodul // Chem. Commun. – 2009.– № 1. – C. 113-115.

113. Hicks, J. Synthesis, structure and reaction chemistry of a nucleophilic aluminyl anion / J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge // Nature. – 2018. – T. 557, № 7703. – C. 92-95.

114. Kurumada, S. An alkyl-substituted aluminium anion with strong basicity and nucleophilicity / S. Kurumada, S. Takamori, M. Yamashita // Nature Chemistry. – 2020. – T. 12, № 1. – C. 36-39.

115. Koshino, K. Construction of σ -Aromatic AlB₂ Ring via Borane Coupling with a Dicoordinate Cyclic (Alkyl)(Amino)Aluminyl Anion / K. Koshino, R. Kinjo // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142, No 19. – C. 9057-9062.

116. Hicks, J. Reversible, Room-Temperature C—C Bond Activation of Benzene by an Isolable Metal Complex / J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – T. 141, № 28. – C. 11000-11003.

117. Roy, M. M. D. Generation of a π -Bonded Isomer of $[P_4]_4$ - by Aluminyl Reduction of White Phosphorus and its Ammonolysis to PH₃ / M. M. D. Roy, A. Heilmann, M. A. Ellwanger, S. Aldridge // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – T. 60, Nº 51. – C. 26550-26554.

118. Hicks, J. The Aluminyl Anion: A New Generation of Aluminium Nucleophile / J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – T. 60, № 4. – C. 1702-1713.

119. Boronski, J. T. Inducing Nucleophilic Reactivity at Beryllium with an Aluminyl Ligand / J. T. Boronski, L. R. Thomas-Hargreaves, M. A. Ellwanger, A. E. Crumpton, J. Hicks, D. F. Bekiş, S. Aldridge, M. R. Buchner // Journal of the American Chemical Society. – 2023. – T. 145, № 8. – C. 4408-4413.

120. Schwamm, R. J. Indyllithium and the Indyl Anion [InL]–: Heavy Analogues of N-Heterocyclic Carbenes / R. J. Schwamm, M. D. Anker, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – T. 57, № 20. – C. 5885-5887.

121. Anker, M. D. Reactions of In–Zn bonds with organic azides: products that result from hetero- and homo-bimetallic behaviour / M. D. Anker, Y. Altaf, M. Lein, M. P. Coles // Dalton Transactions. – 2019. – T. 48, N_{0} 44. – C. 16588-16594.

122. Liu, Y. Sodium and Magnesium Complexes with Dianionic α-Diimine Ligands / Y. Liu, P. Yang, J. Yu, X.-J. Yang, J. D. Zhang, Z. Chen, H. F. Schaefer, B. Wu // Organometallics. – 2008. – T. 27, № 22. – C. 5830-5835.

123. Fedushkin, I. L. Four-Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri- and Tetraanions of dpp-bian / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – T. 42, № 28. – C. 3294-3298.

124. Fedushkin, I. L. Genuine redox isomerism in a rare-earth-metal complex / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2012. – T. 51, N 42. – C. 10584-7.

125. Fedushkin, I. L. Addition of Alkynes to a Gallium Bis-Amido Complex: Imitation of Transition-Metal-Based Catalytic Systems / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov // Chemistry – A European Journal. – 2012. – T. 18, № 1. – C. 255-266. 126. Kazarina, O. V. Complexes of Group 13 metals with redox-active ligands as catalysts for the hydroamination of carbodiimides / O. V. Kazarina, M. V. Moskalev, I. L. Fedushkin // Russian Chemical

Bulletin. – 2015. – T. 64, № 1. – C. 32-37.

127. Kazarina, O. V. Low valent Al(ii)–Al(ii) catalysts as highly active ε -caprolactone polymerization catalysts: indication of metal cooperativity through DFT studies / O. V. Kazarina, C. Gourlaouen, L. Karmazin, A. G. Morozov, I. L. Fedushkin, S. Dagorne // Dalton Transactions. – 2018. – T. 47, № 39. – C. 13800-13808.

128. Fedushkin, I. L. Stable Germylenes Derived from 1,2-Bis(arylimino)acenaphthenes / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // Organometallics. – 2004. – T. 23, № 15. – C. 3714-3718.

129. Lukina, D. A. Alkali metal reduction of 1,3,2-diazaborol and 1,3,2-diazagermol derivatives based on 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. A. Kozlova, I. L. Fedushkin // Dalton Transactions. – 2020. – T. 49, № 9. – C. 2941-2946.

130. Fedushkin, I. L. Divalent Germanium Compound with a Radical-Anionic Ligand: Molecular Structures of (dpp-BIAN)[•]GeCl and Its Hydrochloration Products $[(dpp-BIAN)(H)_2]^{+}[GeCl_3]^-$ and $[{(dpp-BIAN)(H)_2}^{++}_2(Cl^-)]^+[GeCl_3]^-$ (dpp-BIAN = 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene) / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, G. K. Fukin,

V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov // Inorganic Chemistry. – 2004. – T. 43, № 24. – C. 7807-7815.

131. Fedushkin, I. L. Reactions of germanium(II), tin(II), and antimony(III) chlorides with acenaphthene-1,2-diimines / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, V. A. Chudakova, A. A. Skatova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, E. V. Baranov // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – T. 55. – C. 74-83.

132. Fedushkin, I. L. 1,3,2-Diazasilols based on 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoinova, A. V. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – T. 62, № 11. – C. 2454-2461.

133. Fedushkin, I. L. Acenaphthylene-1,2-diamine radical cation. Molecular structure of the [(dpp-BIAN)H₂]⁻⁺[X]⁻ complex ((dpp-BIAN)H₂ is N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphthylene-1,2-diamine; X = Cl or I) / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, G. K. Fukin // Russian Chemical Bulletin. -2006. - T. 55, No 3. - C. 451-456.

134. Jenkins, H. A. The coordination chemistry of 0,0'-i- $Pr_2C_6H_3$ -bis(imino)acenaphthene to group 13 trihalides / H. A. Jenkins, C. L. Dumaresque, D. Vidovic, J. A. C. Clyburne // Canadian Journal of Chemistry. – 2002. – T. 80, No 11. – C. 1398-1403.

135. Fedushkin, I. L. Boron complexes of redox-active diimine ligand / I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov // Dalton Transactions. – 2013. – T. 42, № 22. – C. 7952-7961.

136. Fedushkin, I. L. Reduction of aromatic ketones with the (dpp-BIAN)AlI(Et₂O) complex / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // Russian Chemical Bulletin. -2006. - T. 55, No 7. - C. 1177-1183.

137. Lukoyanov, A. Monoalkylaluminium Complexes Stabilized by a Rigid Dianionic Diimine Ligand: Synthesis, Solid State Structure, and Dynamic Solution Behaviour of (dpp-BIAN)AlR (R = Me, Et,iBu) / A. Lukoyanov, I. Fedushkin, H. Schumann, M. Hummert // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 2006. – T. 632. – C. 1471-1476.

138. Schumann, H. Monomeric Alkylaluminum Complexes (dpp-BIAN)AlR₂ (R = Me, Et, iBu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand (dpp-BIAN) / H. Schumann, M. Hummert // Organometallics. -2005. - T. 24, No16. -C. 3891-3896.

139. Schumann, H. Sodium Cation Migration Above the Diimine π-System of Solvent Coordinated dpp-
BIAN
Sodium
Aluminum
Complexes
Complexes
(dpp-BIAN=1,2-Bis[(2,6-
diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) / H. Schumann, M. Hummert, A. N. Lukoyanov, I. L.
Fedushkin // Chemistry – A European Journal. – 2007. – T. 13, № 15. – C. 4216-4222.

140. Dodonov, V. A. Synthesis and ε-Caprolactone Polymerization Activity of Electron-Deficient Gallium and Aluminum Species Containing a Charged Redox-Active dpp-Bian Ligand / V. A. Dodonov, A. G. Morozov, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. A. Skatova, P. W. Roesky, I. L. Fedushkin // Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 58, № 24. – C. 16559-16573.

141. Fedushkin, I. L. Addition of diphenylacetylene and methylvinylketone to aluminum complex of redox-active diimine ligand / I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – T. 747. – C. 235-240.

142. Fedushkin, I. L. Dialane with a Redox-Active Bis-amido Ligand: Unique Reactivity towards Alkynes / I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Chemistry – A European Journal. – 2012. – T. 18, № 36. – C. 11264-11276.

143. Koptseva, T. S. Reversible Addition of Carbon Dioxide to Main Group Metal Complexes at Temperatures about 0 °C / T. S. Koptseva, V. G. Sokolov, S. Y. Ketkov, E. A. Rychagova, A. V. Cherkasov, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin // Chemistry – A European Journal. – 2021. – T. 27, № 18. – C. 5745-5753.

144. Dodonov, V. A. Reactions of Iso(thio)cyanates with Dialanes: Cycloaddition, Reductive Coupling, or Cleavage of the C=S or C=O Bond / V. A. Dodonov, W. Chen, L. Liu, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, A. A. Skatova, Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin // Inorganic Chemistry. – 2021. – T. 60, № 19. – C. 14602-14612.

145. Chen, W. Activation of Nitrogen-Rich Substrates by Low-Valent, Redox-Active Aluminum Species / W. Chen, V. A. Dodonov, V. G. Sokolov, L. Liu, E. V. Baranov, Y. Zhao, I. L. Fedushkin, X.-J. Yang // Organometallics. – 2021. – T. 40, № 4. – C. 490-499.

146. Fedushkin, I. L. [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] and [(dpp-bian)Zn-Ga(dpp-bian)]: Synthesis, Molecular Structures, and DFT Studies of These Novel Bimetallic Molecular Compounds / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann // Chemistry – A European Journal. – 2007. – T. 13, № 25. – C. 7050-7056.

147. Fedushkin, I. L. Reduction of digallane [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] with Group 1 and 2 metals / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko, M. Hummert // Chemistry. – 2010. – T. 16, № 25. – C. 7563-7571.

148. Fedushkin, I. L. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron-Transfer Reactions / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, V. A. Chudakova, N. L. Bazyakina, A. V. Piskunov, S. V. Demeshko, G. K. Fukin // Inorganic Chemistry. -2014. - T. 53, No 10. -C. 5159-5170. 149. Fedushkin, I. L. Reduction of Disulfides with Magnesium(II) and Gallium(II) Complexes of a Redox-Active Diimine Ligand / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. A. Skatova, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov // European Journal of Inorganic Chemistry. -2009. - T. 2009, No 25. - C. 3742-3749.

150. Fedushkin, I. L. Ligand "Brackets" for Ga–Ga Bond / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, X.-J. Yang, V. A. Chudakova, A. V. Piskunov, S. Demeshko, E. V. Baranov // Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 55, № 17. – C. 9047-9056.

151. Fedushkin, I. L. Redox-Active Ligand-Assisted Two-Electron Oxidative Addition to Gallium(II) / I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 8. – C. 1877-1889.

152. Fedushkin, I. L. Reversible Addition of Alkynes to Gallium Complex of Chelating Diamide Ligand / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, K. A. Lyssenko // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132, № 23. – C. 7874-7875.

153. Zhang, W. Cycloaddition versus Cleavage of C=S Bond of Isothiocyanates Promoted by Digallane Compounds with Non-Innocent a-Diimine Ligands / W. Zhang, V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky, B. Wu, X.-J. Yang // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 56. – C. 14994-15002.

154. Dodonov, V. A. Gallium "Shears" for C=N and C=O Bonds of Isocyanates / V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, P. W. Roesky, B. Wu, X. J. Yang, I. L. Fedushkin // Chemistry – A European Journal. – 2019. – T. 25, № 35. – C. 8259-8267.

155. Zhang, Y. Reactions of Low-Valent Gallium Species with Organic Azides: Formation of Imido-, Azoimido-, and Tetrazene Complexes / Y. Zhang, V. Dodonov, W. Chen, S. Zhang, P. Roesky, Z. Yanxia, I. Fedushkin, X.-J. Yang // Inorganic chemistry. – 2023. – T. 62.

156. Fedushkin, I. L. Synthesis, Molecular Structure and DFT Study of (dpp-bian)Ga-M(Et₂O)(3) (M = Li, Na; dpp-bian=1,2-bis (2,6-diisopropylphenyl)imino acenaphthene) / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann // Chemistry - A European Journal. -2008. - T. 14, No 28. - C. 8465-8468.

157. Fedushkin, I. L. [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] and [(dpp-bian)Zn–Ga(dpp-bian)]: Synthesis, Molecular Structures, and DFT Studies of These Novel Bimetallic Molecular Compounds / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann // Chemistry – A European Journal. – 2007. – T. 13, № 25. – C. 7050-7056.

158. Fedushkin, I. L. Compounds with Direct Gallium–Lanthanum and Gallium–Zinc Bonds / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, M. Hummert // Organometallics. – 2011. – T. 30, № 13. – C. 3628-3636.

159. Sanden, T. Synthesis of Unsupported Ln–Ga Bonds by Salt Metathesis and Ga–Ga Bond Reduction / T. Sanden, M. T. Gamer, A. A. Fagin, V. A. Chudakova, S. N. Konchenko, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky // Organometallics. – 2012. – T. 31, № 11. – C. 4331-4339.

160. Dodonov, V. A. Reactions of ytterbium and magnesium gallylene complexes with carbon dioxide and diphenylketene / V. A. Dodonov, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin // Mendeleev Communications. – 2022. - T. 32, No 5. - C. 582-584.

161. Fedushkin, I. L. Adaptive behavior of a redox-active gallium carbenoid in complexes with molybdenum / I. L. Fedushkin, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, V. M. Makarov, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Chemical Communications. – 2014. – T. 50, № 70. – C. 10108-10111.

162. Sokolov, V. G. Chromium and tungsten complexes with a paramagnetic gallaimidazole ligand / V. G. Sokolov, A. A. Skatova, A. V. Piskunov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin, Y. Zhao, X. J. Yang // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – T. 69, № 8. – C. 1537-1543.

163. Fedushkin, I. L. Transition metal 1,3,2-diazagallol derivatives / I. L. Fedushkin, V. G. Sokolov, V. M. Makarov, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – T. 65, № 6. – C. 1495-1504.

164. Dodonov, V. A. Reactivity of Transition Metal Gallylene Complexes Toward Substrates with Multiple Carbon–Element Bonds / V. A. Dodonov, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, A. A. Skatova, W. Xu, Y. Zhao, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin // Inorganic Chemistry. – 2022. – T. 61, № 38. – C. 14962-14972.

165. Dodonov, V. A. Transformation of carbodiimides to guanidine derivatives facilitated by gallylenes / V. A. Dodonov, L. Xiao, O. A. Kushnerova, E. V. Baranov, Y. Zhao, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin // Chemical Communications. – 2020. – T. 56, № 54. – C. 7475-7478.

166. Moreno, S. Selective Three-Component Coupling for CO₂ Chemical Fixation to Boron Guanidinato Compounds / S. Moreno, A. Ramos, F. Carrillo-Hermosilla, A. Rodríguez-Diéguez, D. García-Vivó, R. Fernández-Galán, A. Antiñolo // Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 57, № 14. – C. 8404-8413.

167. Dodonov, V. A. Activation and modification of carbon dioxide by redox-active low-valent gallium species / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, E. V. Baranov, A. S. Novikov, I. L. Fedushkin // Dalton Transactions. – 2021. – T. 50, № 25. – C. 8899-8906.

168. Liu, Q. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis / Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller // Nature Communications. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 5933.

169. Willauer, A. R. Structure and small molecule activation reactivity of a metallasilsesquioxane of divalent ytterbium / A. R. Willauer, A. M. Dabrowska, R. Scopelliti, M. Mazzanti // Chemical Communications. – 2020. – T. 56, № 63. – C. 8936-8939.

170. Lalrempuia, R. The reductive disproportionation of CO_2 using a magnesium(i) complex: analogies with low valent f-block chemistry / R. Lalrempuia, A. Stasch, C. Jones // Chemical Science. – 2013. – T. 4, No 12. – C. 4383-4388.

171. Hicks, J. Trapping and Reactivity of a Molecular Aluminium Oxide Ion / J. Hicks, A. Heilmann, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 48. – C. 17265-17268.

172. Evans, M. J. Double insertion of CO₂ into an Al–Te multiple bond / M. J. Evans, M. D. Anker, C. L. McMullin, N. A. Rajabi, M. P. Coles // Chemical Communications. – 2021. – T. 57, № 21. – C. 2673-2676.

173. Anker, M. D. Synthesis and reactivity of a terminal aluminium–imide bond / M. D. Anker, R. J. Schwamm, M. P. Coles // Chemical Communications. – 2020. – T. 56, № 15. – C. 2288-2291.

174. Kong, L. Formation of Boron–Main-Group Element Bonds by Reactions with a Tricoordinate Organoboron L₂PhB: (L = Oxazol-2-ylidene) / L. Kong, W. Lu, L. Yongxin, R. Ganguly, R. Kinjo // Inorganic Chemistry. -2017. - T. 56, No 10. -C. 5586-5593.

175. Ota, K. A Neutral and Aromatic Boron-Rich Inorganic Benzene / K. Ota, R. Kinjo // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – T. 59, № 16. – C. 6572-6575.

176. Wendel, D. From Si(II) to Si(IV) and Back: Reversible Intramolecular Carbon–Carbon Bond Activation by an Acyclic Iminosilylene / D. Wendel, A. Porzelt, F. A. D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139, No 24. – C. 8134-8137. 177. Gendy, C. Low-Valent Germanylidene Anions: Efficient Single-Site Nucleophiles for Activation of Small Molecules / C. Gendy, J. M. Rautiainen, A. Mailman, H. M. Tuononen // Chemistry – A European Journal. – 2021. – T. 27, No 58. – C. 14405-14409.

178. Weetman, C. CO₂ Fixation and Catalytic Reduction by a Neutral Aluminum Double Bond / C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58, № 32. – C. 10961-10965.

179. Wendel, D. Precise Activation of Ammonia and Carbon Dioxide by an Iminodisilene / D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – T. 57, № 44. – C. 14575-14579.

180. Reiter, D. Oxidation reactions of a versatile, two-coordinate, acyclic iminosiloxysilylene / D. Reiter, P. Frisch, D. Wendel, F. M. Hörmann, S. Inoue // Dalton Transactions. – 2020. – T. 49, № 21. – C. 7060-7068.

181. Evans, M. J. Synthesis and Reactivity of Acyclic Germanimines: Silyl Rearrangement and Cycloadditions / M. J. Evans, F. M. Burke, P. M. Chapple, J. R. Fulton // Inorganic Chemistry. – 2021. – T. 60, № 11. – C. 8293-8303.

182. Balmer, M. Improved reactivity of a cyclic 13/15 compound by increased steric demand / M. Balmer, M. Kapitein, C. von Hänisch // Dalton Transactions. – 2017. – T. 46, № 21. – C. 7074-7081.

183. Hadlington, T. J. Metal nitrene-like reactivity of a Si=N bond towards CO₂ / T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess // Chemical Communications. – 2018. – T. 54, № 67. – C. 9352-9355.

184. Fedushkin, I. L. Reduction of Digallane [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] with Group 1 and 2 Metals / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko, M. Hummert // Chemistry – A European Journal. – 2010. – T. 16, № 25. – C. 7563-7571.

185. Dodonov, V. A. Cycloaddition of isoselenocyanates to sodium and magnesium metallacycles / V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, R. V. Rumyantsev, A. S. Novikov, V. K. Osmanov, I. L. Fedushkin // Dalton Transactions. – 2022. – T. 51, № 10. – C. 4113-4121.

186. Li, H. A bis(imino)carbazolate pincer ligand stabilized mononuclear gallium(i) compound: synthesis, characterization, and reactivity / H. Li, Y. He, C. Liu, G. Tan // Dalton Transactions. – 2021. – T. 50, № 36. – C. 12674-12680.

187. Klimek, K. S. Synthesis and Characterization of Tris(trimethylsilyl)methylaluminum Chalcogenides $[RAl(\mu^3-E)]_4$ (R = $(Me_3Si)_3C$; E = Se, Te) and 1-Azaallylgallium Chalcogenides $[R^{*}Ga(\mu^2-E)]_2$ (R^{*} = $(Me_3Si)_2C(Ph)C(Me_3Si)N$; E = S, Se, Te) / K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt // Organometallics. – 2001. – T. 20, No 10. – C. 2047-2051.

188. Guschlbauer, J. Chalcogenido-Dimethylgallates and -Indates DMPyr₂[Me₂M(μ^2 -E)]₂ (M=Ga, In; E=S, Se): Building Blocks for Higher and Lower Order Chalcogenidoindates / J. Guschlbauer, T. Vollgraff, L. H. Finger, K. Harms, J. Sundermeyer // ChemistryOpen. – 2021. – T. 10, № 2. – C. 83-91. 189. Řičica, T. Synthesis, Structure and Application of Intramolecularly-Coordinated Gallium Chalcogenides: Suitable Single-Source precursors for GaxSey Materials / T. Řičica, L. Dostál, Z. Růžičková, L. Beneš, P. Němec, M. Bouška, J. M. Macak, P. Knotek, P. Ruleová, R. Jambor // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 54. – C. 14470-14476.

190. Bruno, I. J. Retrieval of Crystallographically-Derived Molecular Geometry Information / I. J. Bruno, J. C. Cole, M. Kessler, J. Luo, W. D. S. Motherwell, L. H. Purkis, B. R. Smith, R. Taylor, R. I. Cooper, S. E. Harris, A. G. Orpen // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 2004. – T. 44, N_{0} 6. – C. 2133-2144.

191. Bakewell, C. Reactions of an Aluminum(I) Reagent with 1,2-, 1,3-, and 1,5-Dienes: Dearomatization, Reversibility, and a Pericyclic Mechanism / C. Bakewell, M. Garçon, R. Y. Kong, L. O'Hare, A. J. P. White, M. R. Crimmin // Inorganic Chemistry. -2020. - T. 59, No 7. - C. 4608-4616. 192. Herberich, G. E. Synthese von galla-3-cyclopentenen und struktur von $[(3,4-Me_2C_4H_4)Ga(NEt_2)]_2$

/ G. E. Herberich, U. Englert, D. Posselt // Journal of Organometallic Chemistry. – 1993. – T. 461, \mathbb{N}_2 1. – C. 21-25.

193. Gardiner, M. G. 1,4-Bis(trimethylsilyl)but-2-ene-1,4-diyl Complexes of Lithium, Magnesium, Aluminum, and Gallium / M. G. Gardiner, C. L. Raston, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock // Organometallics. – 1995. – T. 14, № 3. – C. 1339-1353.

194. Baker, R. J. Oxidation reactions of an anionic gallium(i) N-heterocyclic carbene analogue with group 16 compounds / R. J. Baker, C. Jones, M. Kloth // Dalton Transactions. $-2005. - N \ge 12. - C.$ 2106-2110.

195. Chen, M.-T. Palladacyclic Complexes Containing C,N-Type Ligands as Catalysts in Cross-Coupling Reactions / M.-T. Chen, C.-A. Huang, C.-T. Chen // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – T. 2008, № 20. – C. 3142-3150.

196. Yamamoto, Y. Low-valent isocyanide complexes and clusters of palladium and platinum. Crystal structure of $[Pt{C(=NR)N(R)C(=NR}(RNC)_2](R = 2,6-Me_2C_6H_3) / Y.$ Yamamoto, H. Yamazaki // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1989. – No 11. – C. 2161-2166.

197. Riera, V. Synthesis of coordinated carbon monoxide from isocyanide iron(II) compounds. Crystal

structure of [Fe(dppe)(CO)(CN-p-tol)(p-tolN=C-N-p-tol-C=N-p-tol)] / V. Riera, J. Ruiz, A. Tiripicchio, M. T. Camellini // Journal of Organometallic Chemistry. – 1987. – T. 327, № 1. – C. C5-C8.

198. Baker, R. J. The coordination chemistry and reactivity of group 13 metal(I) heterocycles / R. J. Baker, C. Jones // Coordination Chemistry Reviews. – 2005. – T. 249, № 17. – C. 1857-1869.

199. Hardman, N. J. Dimeric Gallium Oxide and Sulfide Species Stabilized by a Sterically Encumbered β -Diketiminate Ligand / N. J. Hardman, P. P. Power // Inorganic Chemistry. – 2001. – T. 40, No 11. – C. 2474-2475.

200. Lide, D . R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition / D. R. Lide. – CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 2010. - 2760 c.

201. Sykes, R. A.New software for statistical analysis of Cambridge Structural Database data / R. A. Sykes, P. McCabe, F. H. Allen, G. M. Battle, I. J. Bruno, P. A. Wood // Journal of Applied Crystallography. -2011. - T. 44, No 4. - C. 882-886.

202. Paul, F. Metallacyclic Interconversions in the Chemistry of Palladium with Phenyl Isocyanate / F. Paul, J. A. Osborn, J. Fischer, P. Ochsenbein // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1993. – T. 32, N_{2} 11. – C. 1638-1640.

203. Feller, M. Reductive Cleavage of CO_2 by Metal–Ligand-Cooperation Mediated by an Iridium Pincer Complex / M. Feller, U. Gellrich, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, D. Milstein // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138, No 20. – C. 6445-6454.

204. Wang, X. M. Tunable luminescence from rare 2D Ga(iii)/In(iii) coordination polymers coexisting with three different conjugated system aromatic ligands / X. M. Wang, R. Q. Fan, L. S. Qiang, W. Q.

Li, P. Wang, H. J. Zhang, Y. L. Yang // Chemical Communications. – 2014. – T. 50, № 39. – C. 5023-5026.

205. Sokolov, V. G. Gallium Hydrides with a Radical-Anionic Ligand / V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, N. L. Bazyakina, A. V. Piskunov, A. V. Cherkasov, I. L. Fedushkin // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, № 21. – C. 13401-13410.

206. Hoberg, H. Nickela-heteroringe aus nickel(0) und phenylisocyanat / H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger, Y. H. Tsay // Journal of Organometallic Chemistry. – 1983. – T. 252, № 3. – C. 365-373.

207. Paul, F. Syntheses, interconversions and reactivity of heteropalladacycles made from aryl isocyanates and various phenanthroline Pd(II) precursors with small molecules / F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn // Comptes Rendus Chimie. -2002. - T. 5, No 4. - C. 267-287.

208. Lapsheva, E. N. Reactivity of Ce(iv) imido compounds with heteroallenes / E. N. Lapsheva, T. Cheisson, C. Álvarez Lamsfus, P. J. Carroll, M. R. Gau, L. Maron, E. J. Schelter // Chemical Communications. – 2020. – T. 56, № 35. – C. 4781-4784.

209. Hong, J. Methylidene Rare-Earth-Metal Complex Mediated Transformations of C=N, N=N and N– H Bonds: New Routes to Imido Rare-Earth-Metal Clusters / J. Hong, L. Zhang, K. Wang, Y. Zhang, L. Weng, X. Zhou // Chemistry – A European Journal. – 2013. – T. 19, № 24. – C. 7865-7873.

210. Yonke, B. L. Catalytic Degenerate and Nondegenerate Oxygen Atom Transfers Employing N₂O and CO₂ and a MII/MIV Cycle Mediated by Group 6 MIV Terminal Oxo Complexes / B. L. Yonke, J. P. Reeds, P. Y. Zavalij, L. R. Sita // Angewandte Chemie International Edition. -2011. - T. 50, No 51. - C. 12342-12346.

211. Lohrey, T. D. Diverse Reactivity of a Rhenium(V) Oxo Imido Complex: [2 + 2] Cycloadditions, Chalcogen Metathesis, Oxygen Atom Transfer, and Protic and Hydridic 1,2-Additions / T. D. Lohrey, E. A. Cortes, J. I. Fostvedt, A. K. Oanta, A. Jain, R. G. Bergman, J. Arnold // Inorganic Chemistry. – 2020. – T. 59, № 15. – C. 11096-11107.

212. Schneider-Koglin, C. Über gemischte gruppe 14-gruppe 14-bindungen: VI. Hexa-o-tolylethananaloga o-Tol₆Sn₂, o-Tol₆PbSn und o-Tol₆Pb₂: ein vergleich von bindungsstärke und polarität in der

Reihung Sn–Sn, Pb–Sn, Pb–Pb / C. Schneider-Koglin, K. Behrends, M. Dräger // Journal of Organometallic Chemistry. – 1993. – T. 448, N_{2} 1. – C. 29-38.

213. Kempter, A. Oxidative Addition of Group 13 and 14 Metal Halides and Alkyls to Ga(DDP) (DDP = Bulky Bisimidinate) / A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer // Inorganic Chemistry. – 2008. – T. 47, № 16. – C. 7279-7285.

214. Green, S. P. Complexes of an Anionic Gallium(I) N-Heterocyclic Carbene Analogue with Group 14 Element(II) Fragments: Synthetic, Structural and Theoretical Studies / S. P. Green, C. Jones, K.-A. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch // Inorganic Chemistry. – 2006. – T. 45, № 18. – C. 7242-7251.

215. Shen, X. Syntheses, Characterization, and Crystal Structures of Two Trans Six-Coordinate Germanium(IV) Complexes of H₂tmtaa (5,14-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[b,i][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecine) / X. Shen, A. Nakashima, K. Sakata, M. Hashimoto // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. – 2004. – T. 34, No 2. – C. 211-222.

216. Seifert, A. Oxidative Addition Reactions of Element–Hydrogen Bonds with Different Polarities to a Gallium(I) Compound / A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin // Chemistry – A European Journal. – 2009. – T. 15, № 44. – C. 12114-12120.

217. Zhang, W. Cycloaddition versus Cleavage of C=S Bond of Isothiocyanates Promoted by Digallane Compounds with Non-Innocent α -Diimine Ligands / W. Zhang, V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky, B. Wu, X.-J. Yang // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 56. – C. 14994-15002.

218. Ziemkowska, W. Reactions of benzopinacol with group 13 alkyl metals:: Crystal structure of $Me_6In_4[OC(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2O]_2(OCH_3)_2$, a new alkylalkoxo indium diolate / W. Ziemkowska, A. Kubiak, S. Kucharski, R. Woźniak, R. Anulewicz-Ostrowska // Polyhedron. – 2007. – T. 26, No 7. – C. 1436-1444.

219. Ozerov, O. V. Reactivity of a Well-Characterized Titananorbornadiene (η^6 -Arene) Complex with Ketones and Aldehydes / O. V. Ozerov, S. Parkin, C. P. Brock, F. T. Ladipo // Organometallics. – 2000. – T. 19, No 21. – C. 4187-4190.

220. Zhang, C. An Alkali-Metal Halide-Bridged Actinide Phosphinidiide Complex / C. Zhang, G. Hou, G. Zi, W. Ding, M. D. Walter // Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 58, № 2. – C. 1571-1590.

221. Cui, C. Facile Synthesis of Cyclopropene Analogues of Aluminum and an Aluminum Pinacolate, and the Reactivity of $LAl[\eta^2-C_2(SiMe_3)_2]$ toward Unsaturated Molecules ($L = HC[(CMe)(NAr)]_2$, Ar = 2,6-i-Pr₂C₆H₃) / C. Cui, S. Köpke, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, B. Wrackmeyer // Journal of the American Chemical Society. -2001. - T. 123, $N_2 37. - C. 9091-9098$.

222. Fedushkin, I. L. Reduction of Benzophenone and 9(10H)-Anthracenone with the Magnesium Complex $[(2,6-iPr_2C_6H_3-bian)Mg(thf)_3] / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. K. Cherkasov, V. A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // Chemistry – A European Journal. – 2003. – T. 9, No 23. – C. 5778-5783.$

223. Kutzke, H. Metastable β -phase of benzophenone: independent structure determinations via X-ray powder diffraction and single crystal studies / H. Kutzke, H. Klapper, R. B. Hammond, K. J. Roberts // Acta Crystallographica Section B. – 2000. – T. 56, No 3. – C. 486-496.

224. Evans, W. J. Reductive coupling of pyridazine and benzaldehyde azine and reduction of bipyridine by samarium complex $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ / W. J. Evans, D. K. Drummond // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – T. 111, No 9. – C. 3329-3335.

225. Ohff, A. Reactions of Azines with Titanocene: C–H Activation, C–C Coupling, and N–N Cleavage to Heterobimetallic Complexes / A. Ohff, T. Zippel, P. Arndt, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal // Organometallics. – 1998. – T. 17, № 9. – C. 1649-1651.

226. Mom, V. A reinvestigation on benzalazine, influence of TDS and comparison with different experiments / V. Mom, G. de With // Acta Crystallographica Section B. -1978. - T. 34, No 9. -C. 2785-2789.

227. Dmitrienko, A. Selective Cross-Coupling of Unsaturated Substrates on AlI / A. Dmitrienko, M. Pilkington, G. I. Nikonov // Chemistry – A European Journal. – 2021. – T. 27, № 18. – C. 5730-5736.

228. Davin, L. Structural and Synthetic Insights into Pyridine Homocouplings Mediated by a β-Diketiminato Magnesium Amide Complex / L. Davin, W. Clegg, A. R. Kennedy, M. R. Probert, R. McLellan, E. Hevia // Chemistry – A European Journal. – 2018. – T. 24, № 55. – C. 14830-14835.

229. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // Journal of Magnetic Resonance. – 2006. – T. 178, № 1. – C. 42-55.

230. Paulovicova, A. Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization / A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – T. 2001. – C. 2641-2646.

231. Taylor, E. C. A Publication of Reliable Methods for the Preparation of Organic Compounds / E. C. Taylor, A. McKillop, G. H. Hawks // Org. Synth. – 1972. – T. 52. – C. 36.

	4 ×C ₆ H ₆	5×0.5C ₄ H ₁₀ O ₂	6 ×C ₄ H ₁₀ O	7×0.5C4H10O2,2C4H10O
Формула	C ₆₄ H ₉₄ GaN ₆ NaO ₄	$C_{92}H_{125}Ga_2N_4Na_2O_{13}$	$C_{97}H_{130}Ga_2N_4Na_2O_{10}$	C ₁₁₈ H ₁₆₉ Ga ₂ N ₈ Na ₂ O ₁₃
$M_{\rm r} \left[\Gamma \cdot {\rm MOJb}^{-1} \right]$	1104.16	1680.37	1697.46	2087.74
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/n	Cc	P-1
<i>a</i> [Å]	13.7559(19)	13.6659(4)	20.7044(13)	12.93764(19)
<i>b</i> [Å]	18.926(2)	15.7097(4)	15.9646(10)	20.7157(3)
c [Å]	24.235(3)	31.6265(6)	28.8066(13)	44.2008(9)
α[°]	90	90	90	92.1513(15)
β[°]	104.957(4)	100.458(3)	100.355(5)	95.3102(15)
γ[°]	90	90	90	98.1137(12)
V[Å ³]	6095.5(13)	4565.8(2)	9366.6(9)	11662.1(4)
Ζ	4	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}, [\Gamma \text{ cm}^{-3}]$	1.203	1.222	1.204	1.189
μ [мм ⁻¹]	0.509	0.660	0.642	0.530
F(000)	2376	1786	3616	4473
Размер кристалла, [мм ³]	0.340×0.210×0.050	0.350×0.300×0.050	0.600×0.380×0.140	0.417×0.290×0.230
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.225 / 24.998	2.950 / 26.999	2.929 / 25.027	1.755 / 28.000
	$-16 \le h \le 15$	-17 < h < 17	-24 < h < 24	-17 < h < 17
Индексы областей	$-22 \le k \le 19$	$-20 \le k \le 20$	$-18 \le k \le 12$	$-27 \le k \le 27$
	$-28 \le l \le 28$	$-20 \le l \le 27$	$-24 \le 1 \le 34$	$-58 \le l \le 58$
Наблюдаемые отражения	33322	35463	21670	177556
Независимые отражения	10442	9947	11721	56234
R _{int}	0.1315	0.0709	0.0325	0.1291
max/min пропускание	0.7453 / 0.2808	1.000 / 0.55158	0.912 / 0.767	0.917 / 0.871
данные/ограничения/параме	10442 / 116 / 724	9947 / 76 / 534	11721 / 1044 / 1174	56234 / 259 / 2705
Добротность F ²	1.055	1.024	1.017	1.025
<i>R</i> индексы [I>2σ (I)]	0.1491 / 0.3109	0.0658 / 0.1851	0.0671 / 0.1624	0.0953 / 0.2546
<i>R</i> индексы (по всем данным)	0.2167 / 0.3468	0.0989 / 0.2087	0.0900 / 0.1814	0.1172 / 0.2805
С Г <u><u></u>³-31</u>	1 529 / 2 070	1 222 / 0.961	0.642 / 0.308	1 008 / 0 703

Приложение А. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

	8	9	10 ×2C ₄ H ₁₀ O ₂	11 ×C ₄ H ₁₀ O
Формула	C102H130Ga2N6Na2O12	C ₅₁ H ₇₅ ClGaN ₂ NaO ₄ Si	C104H160Ga2N4Na2O16Se2	C ₄₈ H ₅₈ N ₃ NaO ₃ Se
<i>М</i> _г [г·моль ⁻¹]	1817.53	936.38	2065.69	826.92
Кристаллическая система	Тетрагональная	Орторомбическая	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	P4(1)2(1)2	Ama2	P2(1)/n	Pbca
<i>a</i> [Å]	15.1442(16)	19.4444(7)	12.7954(7)	10.4087(4)
<i>b</i> [Å]	15.1442(16)	17.6536(6)	29.6704(15)	21.4962(9)
<i>c</i> [Å]	43.794(5)	14.8679(5)	15.7466(8)	39.6839(16)
α[°]	90	90	90	90
β[°]	90	90	113.3488(17)	90
γ[°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	10044(2)	5103.6(3)	5488.6(5)	8879.2(6)
Z	4	4	2	8
$\rho_{\text{calc}}, [\Gamma \text{ cm}^{-3}]$	1.202	1.219	1.250	1.237
μ [мм ⁻¹]	0.605	0.667	1.222	0.898
F(000)	3856	2000	2184	3488
Размер кристалла, [мм ³]	0.340×0.190×0.120	0.597×0.224×0.202	0.540×0.220×0.200	0.350×0.300×0.250
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.359 / 26.000	2.307 / 27.991	2.211 / 29.129	2.155 / 27.102
	-18 < h < 16	$-25 \le h \le 25$	-17 < h < 17	$-12 \le h \le 13$
Индексы областей	$-17 \le k \le 18$	$-23 \le k \le 23$	$-40 \le k \le 40$	$-27 \le k \le 27$
	$-53 \le l \le 54$	$-19 \leq l \leq 19$	$-21 \le 1 \le 21$	$-50 \le l \le 50$
Наблюдаемые отражения	91251	35057	89307	110245
Независимые отражения	9887	6304	14771	9801
R _{int}	0.1388	0.0259	0.0500	0.0878
max/min пропускание	0.8704 / 0.4475	0.8497 / 0.7687	0.7567 / 0.4910	0.9281 / 0.8080
данные/ограничения/параме	9887 / 860 / 627	6304 / 82 / 342	14771 / 32 / 665	9801 / 0 / 520
Добротность F^2	1.017	1.033	1.036	1.044
<i>R</i> индексы [I>2σ (I)]	0.0624 / 0.1412	0.0348 / 0.0898	0.0435 / 0.0963	0.0805 / 0.2636
<i>R</i> индексы (по всем данным)	0.1052 / 0.1552	0.0382 / 0.0917	0.0641 / 0.1051	0.1090 / 0.2811
Остат. эл. плотность [е Å ⁻³]	0.374 / -0.438	0.507 / -0.339	1.056 / -0.632	1.650 / -1.801

	12 ×0.5C ₄ H ₁₀ O ₂ ,2C ₄ H ₁₀ O	13	14×C ₅ H ₅ N	15×C ₄ H ₈ O
Формула	$C_{42}H_{50}GaN_2$	$C_{54}H_{80}GaN_2NaO_6$ $C_{51}H_{54}GaN_5Se$		C ₇₂ H ₉₅ GaN ₅ NaO ₇
<i>М</i> _г [г·моль ⁻¹]	652.56	945.91	885.67	1235.23
Кристаллическая система	Орторомбическая	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	Pnma	P4(1)2(1)2	P2(1)/n	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	18.7199(5)	13.0889(4)	21.2935(7)	13.4074(5)
<i>b</i> [Å]	18.2981(5)	19.0945(6)	11.8921(4)	28.9911(10)
<i>c</i> [Å]	10.5069(3)	21.5669(7)	35.0276(11)	17.5415(6)
α[°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	94.7751(12)	93.397(2)
γ[°]	90	90	90	90
V[Å ³]	3599.00(17)	5390.1(3)	8839.1(5)	6806.3(4)
Ζ	4	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}, [\Gamma \text{ cm}^{-3}]$	1.204	1.166	1.331	1.205
μ [мм ⁻¹]	0.795	0.566	1.487	0.466
F(000)	1388	2032	3680	2640
Размер кристалла, [мм ³]	0.520×0.360×0.200	0.500×0.320×0.270	0.370×0.300×0.070	0.704×0.408×0.284
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.915 / 29.997	2.133 / 30.998	1.919 / 29.575	2.091 / 28.000
	$-21 \le h \le 26$	$-18 \le h \le 18$	$-29 \le h \le 29$	$-17 \le h \le 17$
Индексы областей	$-25 \le k \le 19$	$-27 \leq k \leq 27$	$-16 \le k \le 16$	$-38 \leq k \leq 38$
	$-14 \le l \le 13$	$-31 \le 1 \le 31$	$-48 \le l \le 48$	$-23 \le 1 \le 23$
Наблюдаемые отражения	17522	95204	136550	71122
Независимые отражения	5401	17170	24812	16417
R _{int}	0.0345	0.0558	0.0696	0.0431
max/min пропускание	0.865 / 0.736	0.8623 / 0.6361	0.7677 / 0.5220	0.8497 / 0.7522
данные/ограничения/параме	5401 / 6 / 238	17170 / 8 / 607	24812 / 180 / 1099	16417 / 0 / 791
Добротность F ²	1.033	1.037	1.026	1.029
<i>R</i> индексы [I>2σ (I)]	0.0386 / 0.0906	0.0446 / 0.0851	0.0502 / 0.0920	0.0419 / 0.0994
<i>R</i> индексы (по всем данным)	0.0657 / 0.0987	0.0668 / 0.0926	0.0891 / 0.1033	0.0565 / 0.1045
Остат. эл. плотность [е Å ⁻³]	0.536 / -0.399	0.449 / -0.634	0.845 / -1.196	0.865 / -0.391

	16 ×0.5C ₄ H ₁₀ O ₂	17×3.5C5H5N	18×0.5C ₆ D ₆	$19 \times C_4 H_{10} O_2$
Формула	$C_{82}H_{105}Ga_2N_4Na_2O_7$	C _{82.5} H _{94.5} GaN _{10.5} NaO ₂	$C_{94}H_{122}D_3Ga_2N_5NaO_9$	$C_{124}H_{176}Ga_2N_{10}Na_2O_{10}$
$M_{ m r}$ [г·моль ⁻¹]	1442.51	1357.89	1634.43	2152.16
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/n	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	20.3850(7)	12.1435(6)	13.0597(3)	13.2545(5)
<i>b</i> [Å]	16.3237(6)	23.8032(12)	15.7763(4)	15.2235(5)
<i>c</i> [Å]	22.9506(8)	25.7733(13)	23.4757(5)	15.2965(5)
α[°]	90	90	90.4130(10	77.6949(12)
β[°]	98.774(2)	98.0683(15)	105.9820(10)	79.3142(13)
γ[°]	90	90	110.2430(10)	77.5861(13)
<i>V</i> [Å ³]	7547.6(5)	7376.1(6)	4334.38(18)	2913.42(18)
Ζ	4	4	2	1
$\rho_{\text{calc}}, [\Gamma \text{ cm}^{-3}]$	1.269	1.223	1.252	1.227
μ [мм ⁻¹]	0.781	0.434	0.686	0.532
F(000)	3057	2884	1738	1154
Размер кристалла, [мм ³]	0.714×0.666×0.432	0.450×0.350×0.150	0.360×0.140×0.130	0.380×0.140×0.050
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.187 / 27.999	2.149 / 26.999	2.155 / 28.000	2.251 / 30.507
Индорон областой	$-26 \le h \le 26$	$-15 \le h \le 15$	$-17 \le h \le 17$	$-18 \le h \le 18$
индексы областей	$-21 \le k \le 21$ $-30 \le l \le 30$	$-30 \le k \le 30$ $-31 \le 1 \le 31$	$-20 \le k \le 20$ $-31 \le 1 \le 31$	$-21 \le k \le 21$ $-21 \le l \le 21$
Наблюдаемые отражения	88765	73577	52479	49673
Независимые отражения	18208	15973	20879	17765
R _{int}	0.0615	0.0453	0.0251	0.0376
max/min пропускание	0.7048 / 0.5719	0.9011 / 0.7759	0.8978 / 0.8304	0.9281 / 0.7397
данные/ограничения/параме	18208 / 48 / 909	15973 / 118 / 969	20879 / 260 / 1176	17765 / 6 / 699
Добротность F ²	1.065	1.068	1.031	1.031
<i>R</i> индексы [I>2σ (I)]	0.0501 / 0.1272	0.0448 / 0.1179	0.0346 / 0.0836	0.0439 / 0.0919
<i>R</i> индексы (по всем данным)	0.0751 / 0.1362	0.0642 / 0.1249	0.0447 / 0.0872	0.0673 / 0.0996
Остат. эл. плотность [e Å ⁻³]	1.045 / -0.969	0.571 / -0.500	1.084 / -0.793 0.917 / -0.651	

	20	21	22	22	24
		21	22	23	
Формула	$C_{102}H_{138}Ga_2N_6Na_2O_8$	C ₆₇ H ₈₅ GaN ₉ OSnNa	$C_{72}H_{70}GaN_4NaO_2$	C ₇₆ H ₉₄ GaN ₆ NaO ₆	$C_{69}H_{92}GaN_5NaO_7$
$M_{\rm r}$ [г·моль ⁻¹]	1761.60	1255.77	1116.03	1280.28	1188.18
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/n	Pbca	P2(1)/n	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	14.924(2)	12.0568(4)	21.1085(2)	22.7378(7)	12.7861(8)
<i>b</i> [Å]	16.0437(19)	30.7264(10)	19.9958(2)	13.6552(4)	20.1944(11)
<i>c</i> [Å]	19.659(2)	17.2320(6)	27.9009(3)	25.4302(8)	25.545(2)
α[°]	90	90	90	90	90
$\beta[^{\circ}]$	91.627(9)	90.4190(10)	90	115.1690(10)	90.030(4)
γ[°]	90	90	90	90	90
V [Å ³]	4705.1(10)	6383.6(4)	11776.4(2)	7146.2(4)	6595.9(8)
Z	2	4	8	4	4
$\rho_{\text{calc}}, [\Gamma \text{ cm}^{-3}]$	1.243	1.307	1.259	1.190	1.197
μ [мм ⁻¹]	0.641	0.873	0.525	0.446	1.057
F(000)	1880	2624	4704	2728	2540
Размер кристалла, [мм ³]	0.220×0.140×0.120	0.320×0.230×0.060	0.480×0.370×0.270	0.481×0.264×0.171	0.330×0.110×0.102
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	1.639 / 25.081	2.159 / 28.788	3.076 / 29.999	2.175 / 27.999	3.460 / 74.138
шеч	$-17 \le h \le 17$	$-16 \le h \le 16$	$-29 \le h \le 29$	$-30 \le h \le 30$	$-15 \le h \le 15$
Индексы областеи	$-19 \le k \le 19$	$-41 \le k \le 41$	$-28 \le k \le 28$	$-18 \le k \le 18$	$-21 \le k \le 24$
	$-23 \leq 1 \leq 23$	$-23 \le 1 \le 23$	-39 ≤ 1 ≤ 39	-33 ≤ 1 ≤ 33	-31 ≤ 1 ≤ 31
Наблюдаемые отражения	13959	103441	222767	98236	12970
Независимые отражения	13959	16632	17157	17210	12970
R _{int}	0.1516	0.0398	0.0739	0.0338	0.1165
max/min пропускание	1.00000 / 0.69626	0.862 / 0.752	0.906 / 0.852	0.9011 / 0.8266	1.00000 / 0.37226
данные/ограничения/параме	13959 / 607 / 580	16632 / 15/ 757	17157 / 0 / 729	17210 / 0 / 841	12970 / 36 / 780
Добротность F ²	1.028	1.009	1.034	1.041	1.100
<i>R</i> индексы [I>2σ (I)]	0.0767 / 0.1114	0.0303 / 0.0617	0.0350 / 0.0818	0.0359 / 0.0834	0.0836 / 0.1863
<i>R</i> индексы (по всем данным)	0.1702 / 0.1271	0.0458 / 0.0666	0.0599 / 0.0885	0.0478 / 0.0874	0.1473 / 0.2455
Остат. эл. плотность [е Å ⁻³]	2.051 / -1.285	1.023 / -0.522	0.436 / -0.548	0.541 / -0.326	0.639 / -0.666