

УДК 546.289+547.79

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) НА ОСНОВЕ N-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО *o*-АМИДОФЕНОЛЯТНОГО ЛИГАНДА

© 2022 г. А. В. Пискунов¹, *, К. В. Арсеньева¹, А. В. Климашевская¹, А. В. Черкасов¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: pial@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 03.11.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Новые биметаллические комплексы $\text{PhAPGe}[\text{M}(\text{CO})_n\text{Cr}]_2$ ($\text{PhAP} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-N-(фенил)-}o\text{-амидофенолятный дианион}$; $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$ (II); $\text{M} = \text{W}$, $n = 3$ (III)) получены в ходе реакции введения O,N-гетероциклического гермилена PhAPGe (I) по связи металл–металл в димерах $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ и $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$. Окисление соединений II и III трифлатом серебра(I) приводит к образованию парамагнитных *o*-иминосемихинолятов Ge(IV), зафиксированных методом спектроскопии ЭПР. Окислительное присоединение 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона к гермилену I протекает с окислением низковалентного центра до четырехвалентного состояния и сопровождается симметризацией с образованием соответствующих *бис-o*-амидофенолятного и *бис*-катехолатного производных германия(IV). Дигермиленоксид Ia, полученный гидролизом исходного гермилена I, выступает окислителем в реакции с димером циклопентадиенилкарбонила никеля и формирует в соединении $(\text{CpNi})_2[\text{PhAPGeOGe}^{\text{PhAmP}}]_2$ ($\text{PhAmP} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-N-(фенил)-}o\text{-аминофенолятный анион}$) (IV) восьмичленный металлоцикл, содержащий четыре донорно-акцепторные связи Ge(II)–Ni(II). Молекулярные структуры соединений II–IV установлены методом РСА (CIF files CCDC № 2118153–2118155).

Ключевые слова: германий, окислительное присоединение, РСА, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0132344X22050073

Координационные и металлоорганические соединения, содержащие в своем составе редокс-активные лиганды, являются одной из перспективных точек развития современной химии и находят применение в целом ряде областей исследования, таких как каталитические превращения малых молекул, молекулярная электроника и молекулярный магнетизм [1–4]. Интерес к этому типу лигандов обусловлен способностью к обратимому окислительно-восстановительному превращению, сохраняя при этом связь с металлом. Химия комплексов металлов, содержащих этот тип лигандов интенсивно развивается преимущественно на примере производных переходных металлов [5–8]. Некоторые из них обладают уникальными магнитными и электронными свойствами [9–13]. Парамагнитные анион-радикальные формы редокс-активных лигандов могут успешно применяться в качестве спин-меченых лигандов [14]. Спектры ЭПР таких соединений обладают высокой информативностью и могут дать различные сведения об их структуре и механизме превращения в растворе [15–21].

В последние годы наметилось развитие нового направления, включающего элементы главных подгрупп в комплексы с редокс-активными лигандами. Данное сочетание позволяет вовлечь такие соединения в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования без изменения степени окисления комплексобразователя [1, 22–24], а также наблюдать слабые магнитные взаимодействия, не осложненные присутствием парамагнитного иона переходного металла [25]. Целый ряд исследовательских групп предпринимает попытки получения гетерометаллических производных на основе редокс-активных лигандных систем, с непосредственным формированием связи металл–металл. При этом атом непереходного металла преимущественно 13 [26–32] или 14 [33–38] групп в таких соединениях ковалентно связан с переходным металлом или лантанидом [29, 39–41]. Подавляющее число таких исследований выполнено на примере дииминовых редокс-активных лигандов. Известно лишь несколько работ, где атом непереходного металла при этом хелатирован диолатным [35, 42] или

амидофенолятным [43, 44] лигандами. Необходимо отметить, что окислительно-восстановительные свойства соединений такого типа, демонстрирующие редокс-свойства органических лигандов, как правило, не изучались.

В настоящем исследовании мы синтезировали и охарактеризовали органобиметаллические производные со связями Ge–M (M = Fe, Ni, W), с участием редокс-активного 3,5-ди-*трет*-бутил-N-(фенил)-*о*-амидофенолята (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов германия проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [45]. Применяли коммерческий реактив $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$. *о*-Амидофенолят германия (гермилен) I и оксид *о*-аминофенолята германия (Ia) синтезировали в соответствии с методиками, описанными в [43, 46]. Димеры циклопентадиенилакарбонил никеля [47] и вольфрама [48] получали согласно известным процедурам.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo 300 МГц. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре Bruker EMX. В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил ($g = 2.0037$). Для определения точных параметров спектр ЭПР симулировали с помощью программы WinEPR SimFonia (Bruker).

Синтез комплексов $(\text{PhAP})\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ (II) и $(\text{PhAP})\text{Ge}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ (III). К навеске $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$ (0.4 ммоль; M = Fe ($n = 2$), 0.14 г; M = W ($n = 3$), 0.27 г) добавляли бледно-желтый раствор гермилена I (0.4 ммоль, 0.15 г) в ТГФ. Практически моментально произошло изменение цвета на интенсивно бордовый. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Комплексы II и III выделяли в виде диамагнитных кристаллических веществ темно-красного цвета из концентрированного раствора в гексане при комнатной температуре.

Комплекс II. Выход 0.22 г, 0.31 ммоль (78%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.; J , Гц): 7.6 (д., 2H, H_{Ph} , $J_{\text{H,H}} = 7.7$); 7.52 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.1 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.33 (м., 2H, H_{Ph}); 6.95 (м., 1H, H_{Ph}); 4.2 (с., 10H, Cr); 1.8 (с., 9H, *t*-Bu); 1.38 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.; J , Гц): 214.3, 213.3 ($\text{C}=\text{O}$); 152.4, 148.4, 139.6, 122.0, 121.1 (C_{Ph}); 139.2 ($\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}}$); 133.5 ($\text{C}-\text{N}$); 129.4 ($\text{C}-\text{O}$); 83.3 (Cr); 34.9, 34.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 29.8, 31.8 ($\text{C}_{t-\text{Bu}}$).

Комплекс III. Выход 0.26 г, 0.25 ммоль (63%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.; J , Гц): 7.63 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.61 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.44

(с., 1H, H_{Ph}); 7.34 (м., 2H, H_{Ph}); 7.01 (м., 2H, H_{Ph}); 4.81 (с., 10H, Cr); 1.82 (с., 9H, *t*-Bu); 1.38 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.; J , Гц): 220.4, 217.7, 217.5 ($\text{C}=\text{O}$); 151.6, 147.7, 140.3, 123.2, 121.8 (C_{Ph}); 139.8 ($\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}}$); 133.5 ($\text{C}-\text{N}$); 129.5 ($\text{C}-\text{O}$); 90.23 (Cr); 34.95, 34.48 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.8, 30.1 ($\text{C}_{t-\text{Bu}}$).

Синтез комплекса $(\text{CrNi})_2[\text{PhAPGeOGePhAmP}]_2$ (IV). К раствору оксида дигермилена Ia (0.138 ммоль), полученного *in situ*, в толуоле (10 мл) добавляли раствор $[\text{CrNiCO}]_2$ (0.042 г, 0.138 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 2 сут. За это время цвет раствора изменился на коричневый. Комплекс IV выделяли в виде желтого кристаллического порошка после смены растворителя на гексан. Выход 0.22 г (0.07 ммоль) (52%).

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.; J , Гц): 7.71 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.59 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.0$); 7.35–6.66 (м., 12H, H_{Ph} , NH); 6.65 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.2$), 6.44 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.0$), 4.99 (с., 10H, Cr), 1.47 (с., 9H, *t*-Bu), 1.34 (с., 9H, *t*-Bu), 1.19 (с., 9H, *t*-Bu), 1.04 (с., 9H, *t*-Bu).

Реакция комплекса I с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном. К раствору гермилена I (0.2 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) медленно приливали раствор хинона (0.119 г, 0.54 ммоль) в тетрагидрофуране (10 мл). Реакционная смесь быстро приобретала коричневый цвет. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в хлористом метиле. Добавление в полученную смесь гексана приводило к выпадению белого кристаллического осадка, который, по данным спектрокопии ЯМР ^1H и ^{13}C , является бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкатахоло)германий(IV)дитетрагидрофуранатом(V), описанным ранее [49]. Выход 0.095 г (0.18 ммоль) (34%).

РСА соединений II, III и IV проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (ω -сканирование, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [50], SADABS [51] и SHELX [52]. Структуры решены с помощью алгоритма dual-space [53] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода H(1A) в IV найден из разностного синтеза Фурье электронной плотности. Все остальные водородные атомы в II, III и IV помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экр}} (U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экр}}$ для метильных фрагментов). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур II, III и IV

Параметр	Значение		
	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{34}H_{35}NO_5Fe_2Ge$	$C_{36}H_{35}NO_7GeW_2, 1/2C_6H_{14}$	$C_{90}H_{112}N_4Ni_2Ge_4O_6, C_6H_{14}$
<i>M</i>	721.92	1077.02	1839.78
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>T</i> , К	100	120	100
<i>a</i> , Å	13.7818(5)	13.1443(5)	10.0556(9)
<i>b</i> , Å	12.4681(4)	17.8359(8)	12.9106(11)
<i>c</i> , Å	18.7331(6)	16.8068(7)	19.0244(16)
α , град	90	90	75.069(3)
β , град	105.074(2)	104.8300(10)	75.495(3)
γ , град	90	90	79.371(3)
<i>V</i> , Å ³	3108.20(18)	3808.9(3)	2291.3(3)
<i>Z</i>	4	4	1
ρ (выч.), г/см ³	1.543	1.878	1.333
μ , мм ⁻¹	1.925	6.858	1.751
Размер кристалла, мм	0.34 × 0.21 × 0.05	0.19 × 0.11 × 0.04	0.26 × 0.09 × 0.03
Область сканирования θ , град	2.12–30.20	2.10–26.10	2.17–25.08
Количество измеренных/независимых отражений	33210/9204	45580/7552	25909/8064
R_{int}	0.0565	0.0676	0.0756
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	6944	5955	5652
Число уточняемых параметров/ограничений	394	488	682
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0429,$ $wR_2 = 0.0901$	$R_1 = 0.0401,$ $wR_2 = 0.0646$	$R_1 = 0.0606,$ $wR_2 = 0.1008$
R (по всем данным)	$R_1 = 0.0709,$ $wR_2 = 0.0990$	$R_1 = 0.0614,$ $wR_2 = 0.0697$	$R_1 = 0.1030,$ $wR_2 = 0.1179$
$S(F^2)$	1.016	1.020	1.056
Макс. и мин. остаточной электронной плотности, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.99/–0.50	1.41/–0.91	0.84/–0.68

экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2118153 (II), 2118154 (III), 2118155 (IV); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внедрение низковалентных производных элементов группы 14 по связи металл–металл это достаточно надежный и распространенный способ для синтеза гетерометаллических производных со связью переходный металл–тетрилен [35, 54].

Мы обнаружили, что взаимодействие мономерного амидофенолята германия(II) I с циклопентадиенилкарбонилами переходных металлов $[CrM(CO)_n]_2$ ($M = Fe, n = 2$; $M = W, n = 3$) приводит к формированию новых биметаллических комплексов (II, III) с хорошими выходами согласно схеме 1. Реакция полностью заканчивается за 24 ч при комнатной температуре в растворе толуола. Конечные соединения были выделены в качестве твердых кристаллических продуктов красно-коричневого цвета. Соединения II и III стабильно ведут себя на воздухе в кристаллическом состоянии в течение нескольких дней, одна-

ко их растворы медленно разлагаются в аэробной атмосфере. Необходимо отметить, что реакция гермилена I с участием соединения никеля $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]_2$ в аналогичных условиях не сопро-

вождается видимым изменением цвета реакционной смеси. Нам не удалось выделить и охарактеризовать индивидуальные вещества из данной реакционной смеси.

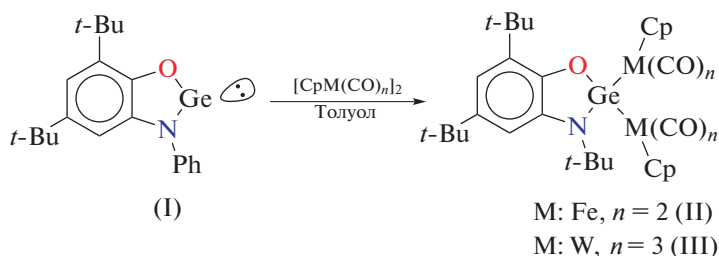


Схема 1.

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

Мы провели рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов комплексов II и III. Согласно полученным данным, координационные полиэдры атомов германия в этих соединениях представляют собой искаженные тет-

раздры. Молекулярные структуры II и III схожи между собой и представлены на рис. 1, 2 соответственно, а избранные длины связей и величины углов в этих комплексах приведены в табл. 2. В каждом из этих комплексов амидофенолятный фрагмент $^{\text{R}}\text{ArGe}$ связан с двумя фрагментами $\text{CpM}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$ для II; $\text{M} = \text{W}$, $n = 3$ для III) за счет связи Ge—M. Углы OGeN $87.09(8)^\circ$ (II) и $86.4(2)^\circ$ (III) типичны для подобных производных Ge(IV) [55] и лишь немногим больше аналогичного угла в исходном комплексе I ($85.95(9)^\circ$) [43]. Длины связей C—O 1.367(2) (II), 1.371(7) (III) и C—N 1.414(3) (II), 1.395(8) (III) в амидофенолятных лигандах лежат в характерном диапазоне 1.35–1.42 Å и сопоставимы с аналогичными величинами в амидофенолятах четырехвалентных металлов. В целом геометрические параметры этого лиганда типичны для O,N-координированных амидофенолятных дианинов [55–58]. Угол WGeW $127.06(2)^\circ$ в III несколько больше, чем FeGeFe $123.02(2)^\circ$ в II и, по-видимому, обусловлен более высокой стерической загрузкой координационной сферы германия за счет более объемных металлоорганических фрагментов $\text{CpW}(\text{CO})_3$ по сравнению с $\text{CpFe}(\text{CO})_2$. Длины связей Ge—Fe в II равны 2.3782(4), 2.3867(4) Å. Расстояния Ge—W (2.6987(7), 2.7027(7) Å) в III лишь немногим отличаются от таковых в $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2\text{GeCl}_2$ [59].

Мы показали [46], что гермилена I не вступает во взаимодействие с электронно ненасыщенным ванадоценом. В то же время данный металлоцен легко реагирует с дигермиленоксидом Ia, образующимся при осторожном гидролизе I. Взаимодействие Ia, синтезированного *in situ* по известной методике [46], и $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]_2$ протекает медленно при комнатной температуре в мягких условиях (схема 2). В процессе реакции интенсивно красный цвет $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]_2$ меняется на желто-коричневый. В результате из реакционной смеси удалось выделить германий-никелевый комплекс IV в виде желтого кристаллического вещества.

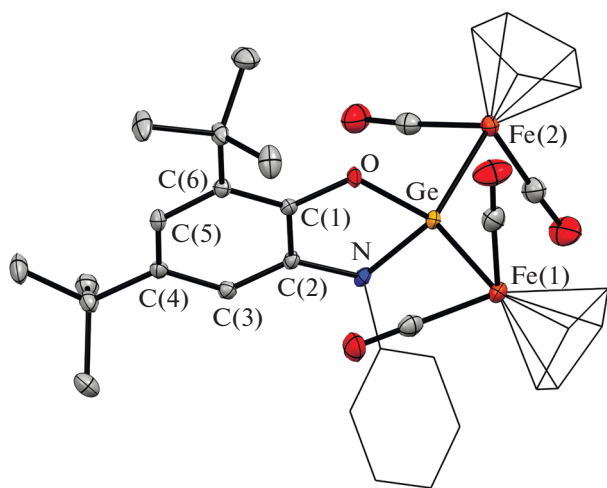


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{PhArGe}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (II). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

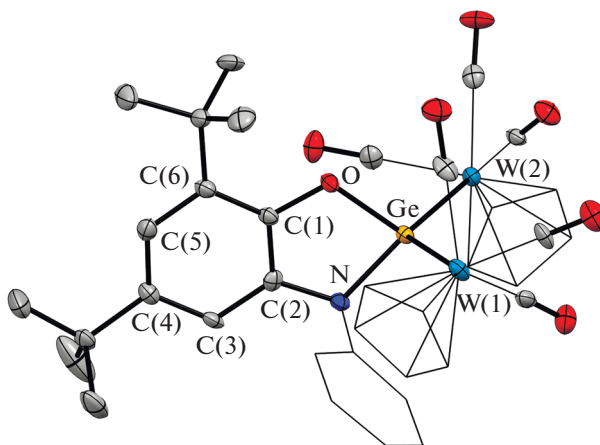


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $\text{PhAPGe}[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (III). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Таблица 2. Избранные длины связей и углы для соединений II и III

Связь	II	III
	$d, \text{Å}$	
Ge–N	1.921(2)	1.909(5)
Ge–O	1.849(2)	1.854(4)
C(1)–O	1.367(3)	1.371(7)
C(2)–N	1.414(3)	1.395(8)
C(1)–C(2)	1.403(3)	1.395(8)
C(2)–C(3)	1.385(3)	1.412(8)
C(3)–C(4)	1.401(3)	1.399(9)
C(4)–C(5)	1.391(3)	1.374(9)
C(5)–C(6)	1.406(3)	1.407(8)
C(6)–C(1)	1.403(3)	1.396(8)
Ge–W(1)		2.6987(7)
Ge–W(2)		2.7027(7)
Ge–Fe(1)	2.3782(4)	
Ge–Fe(2)	2.3867(4)	
Угол	$\omega, \text{град}$	
OGeN	87.09(8)	86.4(2)
OGeM(1)	106.63(5)	112.1(2)
NGeM(1)	113.96(6)	111.5(2)
OGeM(2)	107.85(5)	100.8(2)
NGeM(2)	111.75(6)	111.5(2)
M(1)GeM(2)	123.02(2)	127.06(2)

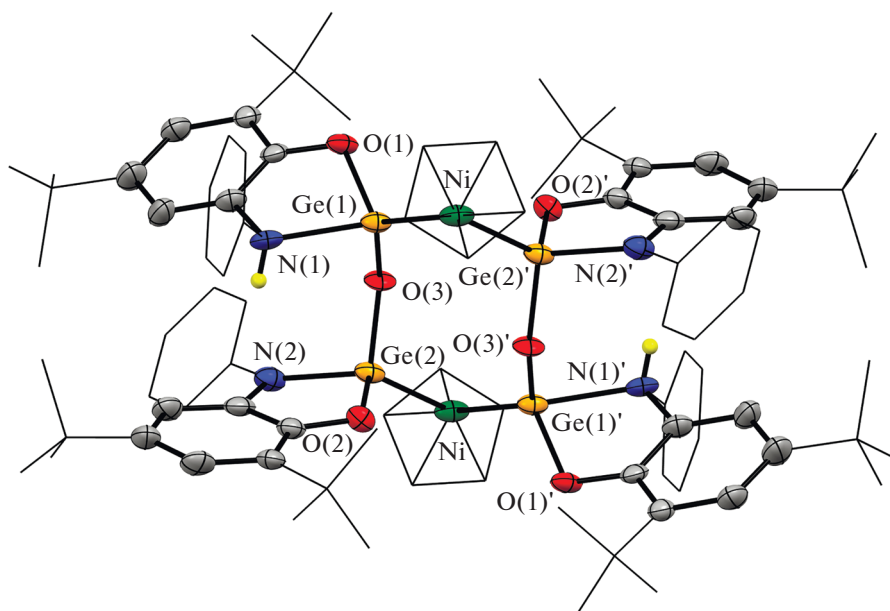


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $(\text{CpNi})_2[\text{PhAPGeOGePhAmP}]_2$ (IV). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

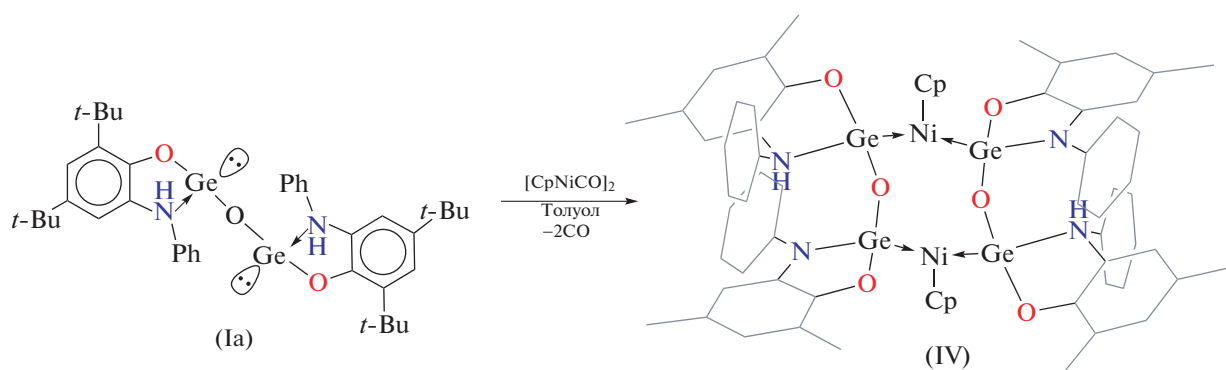


Схема 2.

Молекулярная структура IV приведена на рис. 3 и представляет собой димерный гетеробиметаллический комплекс никеля(II) и германия(II), в котором каждый из атомов никеля связан с одним циклопентадиенильным лигандом и двумя дигермиленоксидными анионными лигандами. В данной реакции ион Ni^+ (схема 2) восстанавливает один из аминофенолятных протонов дигермилена Ia, окисляясь при этом до иона Ni^{2+} . Как следствие, один из аминофенолятных фрагментов переходит в амидофенолятное состояние, в то время как второй германиевый центр дигермиленоксида остается неизменным. Формальные $\text{KЧ}_{\text{Ge(II)}}$ и $\text{KЧ}_{\text{Ni(II)}}$ в IV равны 4 и 5 соответственно.

В образованном восьмичленном металлоцикле, имеющем *твист*-конформацию, оба атома низковалентного германия(II) связаны с катионными центрами никеля за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Расстояния $\text{Ni}-\text{Ge}$ в IV сопоста-

вимы между собой: длина связи $\text{Ge}(2) \rightarrow \text{Ni}$, формируемой анионным гермиленом с депротонированным органическим лигандом, равна 2.2129(9) Å и лишь немногим короче расстояния $\text{Ge}(1)-\text{Ni}$ (2.2229(9) Å). Таким образом, распределение длин связей $\text{Ni}-\text{Ge}$ в металлоцикле свидетельствует о делокализации электронной плотности по фрагменту GeNiGe . Важно отметить, что длины связей $\text{Ge}-\text{Ni}$ в IV заметно короче величин, наблюдаемых для известных структур, содержащих фрагмент $\text{Ge}-\text{Ni}-\text{Cp}$ (~2.3 Å) [60, 61]. При этом они существенно длиннее донорно-акцепторной связи (2.08 Å), образованной в ходе взаимодействия циклопентадиенилникелевого центра с N,N-гетероциклическим диамидогермиленом [62]. Наблюдаемое различие обусловлено более высоким значением KЧ_{Ge} в IV по сравнению с комплексом никеля [62].

Между двумя германиевыми фрагментами в IV четко видна существенная разница в геометрии (сравнительный анализ длин связей в этих фрагментах приведен в табл. 3). В то время как в металлоцикле Ge(1)O(1)C(1)C(2)N(1) протонированного аминифенолятного фрагмента ^{Ph}AmP наблюдается перегиб по линии O...N (двугранный угол между двумя плоскостями O(1)Ge(1)N(1) и O(1)C(1)C(2)N(1) равен 26.1(2)°, металлоцикл в аминифенолятном фрагменте практически плоский (6.6(2)°). Кроме того, протонированный атом азота N(1) имеет характерное тетраэдрическое окружение по сравнению с аминифенолятным N(2). Координационная связь Ge(1)–N(1) (2.124(5) Å) заметно длиннее ковалентной Ge(2)–N(2) (1.887(4) Å). При этом расстояния Ge–O практически равны между собой (1.834(3), 1.837(3) Å) и значительно превышают аналогичные расстояния в тетраэдрическом бис-аминифеноляте германия(IV) [55]. Все это подтверждает сохранение низкой степени окисления у атомов германия в IV.

Каждый из атомов никеля в IV имеет искаженное плоско-тригональное координационное окружение; в вершинах располагаются атомы германия и центроид циклопентадиенильного лиганда. Отклонение Ni(II) от плоскости Ge(1)Cp_{центр}Ge(2) составляет 0.34 Å. Расстояние между атомами никеля в IV равно 6.036(2) Å, что исключает наличие валентных взаимодействий между ними. Длина

Таблица 3. Избранные длины связей в аминифенолятных (^{Ph}AP) и аминифенолятных (^{Ph}AmP) фрагментах IV

Связь	PhAP	PhAmP
	d, Å	
Ge–N	1.887(4)	2.124(5)
Ge–O	1.837(3)	1.838(3)
C–O	1.364(6)	1.368(6)
C–N	1.409(7)	1.473(7)
Ge–Ni	2.2289(9)	2.2129(9)
Ge–O _{оксид}	1.787(3)	1.745(3)

связи Ni–Cp_{центр} равна 1.714(2) Å и значительно короче аналогичных расстояний в никелоцене (2.14–2.18 Å).

Гетерометаллический комплекс IV имеет хорошо разрешенный спектр ЯМР ¹H, где протоны циклопентадиенильных групп выходят синглетом при 4.99 м.д., спектр ¹³C получить не удалось в виду недостаточной растворимости комплекса IV.

В ходе исследования было установлено, что соединения II и III могут подвергаться одноэлектронному окислению трифлатом серебра по аминифенолятному редокс-активному лиганду с образованием парамагнитных *o*-иминосемихиновых производных Ge(IV) (схема 3).

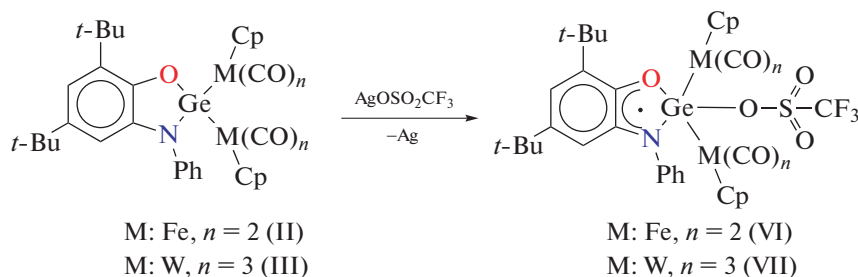


Схема 3.

Взаимодействие сопровождается осаждением металлического серебра и изменением цвета реакционной смеси с темно-красного на интенсивно-фиолетовый. При этом в спектре ЭПР наблюдаются интенсивные сигналы, свидетельствующие об окислении аминифенолятного лиганда до парамагнитной формы (рис. 4). Сверхтонкая структура спектра (дублет (1 : 1) триплетов (1 : 1 : 1)) обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с одним протоном и одним атомом азота *o*-иминосемихинового лиганда. Однако интенсивно окрашенная реакционная смесь достаточно быстро теряет окраску и парамагнитные биметаллические производные разлагаются в растворе. Выделить их в индивидуальном состоянии не представилось возможным.

При этом в случае соединения вольфрама VII даже на первых этапах реакции наблюдаются примесные сигналы в спектре ЭПР, что свидетельствует о его большей лабильности в сравнении с менее стерически-загруженным комплексом VI.

Производные германия(II) и олова(II) на основе редокс-активных лигандов способны вступать в окислительно-восстановительные реакции как с участием органического фрагмента, так и низковалентного центра тетрилена [57, 58]. Ожидалось, что окислительное присоединение 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона к низковалентному металлоцентру гермилена I позволит получить смешанолигандное производное четырехвалентного германия, содержащее два типа редокс-ак-

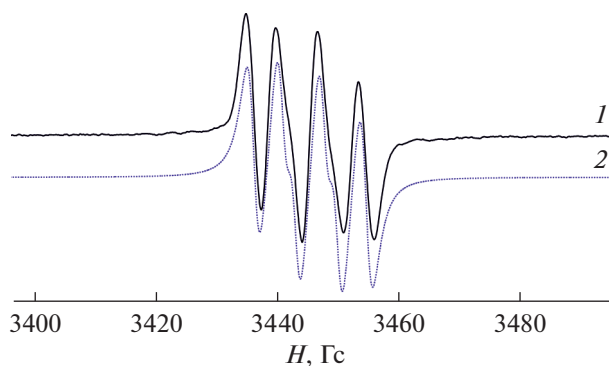


Рис. 4. Экспериментальный (1) и симулированный (2) изотропный спектр ЭПР соединения VI в толуоле. Параметры спектра: $a_i(\text{H}) = 4.7$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 6.9$ Гс, $g_i = 2.0032$.

тивных дианионов — катехолатного и *o*-амидофенолятного. Реакция протекает в растворе тетрагидрофурана со скоростью смешения реагентов (схема 4). Однако кристаллизацией из реакционной смеси удалось выделить лишь симметричный бис-тетрагидрофуранат бис(3,6-ди-*tert*-бутил-

катехолато)германия(IV) (V). Структурные и спектральные характеристики соединения V соответствуют опубликованным ранее [49]. Это свидетельствует о симметризации в растворе промежуточного несимметричного производного с образованием соединений VIII и V.

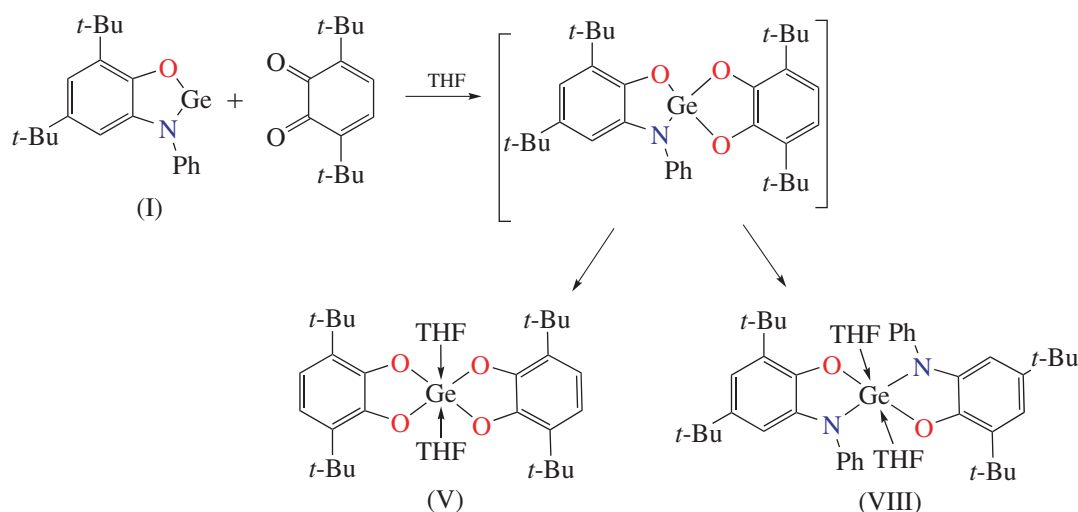


Схема 4.

Таким образом, новые гетерометаллические комплексы со связью Ge–M (M = Fe, W, Ni) были получены в ходе реакции внедрения по связи M–M в димерах циклопентадиенилкарбониллов переходных металлов низковалентного производного германия(II), содержащего 3,5-ди-*tert*-бутил-N-фенил-*o*-амидофенолятный лиганд. Одноэлектронное окисление новых органогеометаллических соединений трифлатом серебра дает нестабильные парамагнитные *o*-иминосемихинолятные производные германия(IV). При двухэлектронном окислении гермилена *o*-хиноном образуется неустойчивый

смешанолигандный интермедиат, который претерпевает симметризацию.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным

оборудованием” (уникальный идентификатор RF 2296.61321X0017, № соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01428п).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393.
2. *Luca O.R., Crabtree R.H.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 42. № 4. P. 1440.
3. *Bas de Bruin, Gualco P., Paul N.D.* Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis. John Wiley & Sons, Ltd., 2016. P. 448.
4. *Schulz S.* // Chem. Eur. J. 2010. № 16. V. 22. P. 6416.
5. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
6. *Kaim W.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
7. *Старикова А.А., Минкин В.И.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1049.
8. *Фоменко И.С., Гуцин А.Л.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 966.
9. *Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L.* // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. P. 827.
10. *Markev'tsev I.N., Monakhov M.P., Platonov V.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e407.
11. *Sato O.* // J. Photochem. Photobiol. 2004. V. 5. P. 203.
12. *Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2434.
13. *Pierpont C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 99.
14. *Абакумов Г.А.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 17. С. 156.
15. *Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. et al.* // Dalton Trans. 2004. P. 2957.
16. *Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г., Черкасов А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 527 (*Piskunov A.V., Tsys K.V., Cherkasov A.V., Chegerev M.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 626). <https://doi.org/10.1134/S0132344X19090068>
17. *Meshcheryakova I.N., Arsenyeva K.V., Fukin G.K. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 5. P. 592.
18. *Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 878.
19. *Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Teplova I.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 541.
20. *Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Abakumov G.A., Cherkasov V.K.* // J. Magn. Reson. 2012. V. 225. P. 62.
21. *Bubnov, M.P., Teplova, I.A., Kozhanov, K.A. et al.* // J. Magn. Reson. 2011. V. 209. № 2. P. 149.
22. *Ершова И., Пискунов А.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 132 (*Ershova I.V., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 154). <https://doi.org/10.1134/S1070328420030021>
23. *Чегерев М., Пискунов А.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 258). <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
24. *Broere D.L., Plessius R., van der Vlugt J.I.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6886.
25. *Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1157.
26. *Dange D., Choong S.L., Schenk C. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9304.
27. *Protchenko A.V., Saleh L.M.A., Vidovic D. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 8546.
28. *Федюшкин И.Л., Соколов В.Г., Макаров В.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1495.
29. *Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 3628.
30. *Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
31. *Jones C., Mills D.P., Rose R.P., Stasch A., Woodul W.D.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2410.
32. *Bonello O., Jones C., Stasch A., Woodul W.D.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 4914.
33. *Gendy C., Mansikkamaki A., Valjus J. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2019. V. 58. P. 154.
34. *Protchenko A.V., Dange D., Schwarz A.D. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3841.
35. *Piskunov A.V., Lado A.V., Ilyakina E.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 1. P. 128.
36. *Klosener J., Wiesemann M., Niemann M. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 4412.
37. *Veith M., Stahl L., Huch V.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 5. P. 1914.
38. *Neto J.L., de Lima G.M., Porto A.O. et al.* // J. Mol. Struct. 2006. V. 782. № 2–3. P. 110.
39. *Jones C., Stasch A., Woodul W.D.* // Chem. Commun. 2009. V. 1. P. 113.
40. *Sanden T., Gamer M.T., Fagin A.A. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 11. P. 4331.
41. *Arnold P.L., Liddle S.T., McMaster J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 17. P. 5360.
42. *Hsueh-Ju Liu, Ziegler M.S., Don Tilley T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. № 54. P. 6622.
43. *Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. 121524.
44. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 875.
45. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. P. 543.
46. *Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 330.
47. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1986. Т. 6. С. 1994.
48. *Piper T.S., Wilkinson G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 3. P. 104.
49. *Ладó А.В., Пискунов А.В., Жданович И.В. и др.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. С. 251 (*Lado A.V., Piskunov A.V., Zhdanovich I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. T. 34. № 4. С. 251). <https://doi.org/10.1134/S1070328408040027>
50. Smart. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.

51. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
52. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
53. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
54. Holt M.S., Wilson W.L., Nelson J.H. // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 11.
55. Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Poddel'sky A.I. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 9. P. 1435.
56. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 1087.
57. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 3813.
58. Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 490. P. 220.
59. Filippou A.C., Winter J.G., Kociok-Köhn G., Hinz I. // *Dalton Trans.* 1998. V. 12. P. 2029.
60. Titova S.N., Bychkov V.T., Domrachev G.A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1980. V. 18. № 2. P. 167.
61. Pankratov L.V., Nevodchikov V.I., Zakharov L.N. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 429. № 1. P. 13.
62. Veith M., Stahl L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993. V. 32. № 1. P. 106.