УДК 546.289+547.79

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ГЕРМИЛЕН НА ОСНОВЕ 2,4,6,8-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-ФЕНОКСАЗИН-1-ОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. К. В. Арсеньева¹, А. В. Климашевская¹, М. А. Жеребцов¹, М. Г. Чегерев², А. В. Черкасов¹, И. А. Якушев³, А. В. Пискунов^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия ²Институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2021 г. После доработки 20.12.2021 г. Принята к публикации 24.12.2021 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован новый комплекс низковалентного германия ^{Phenox}APGe (I) на основе редокс-активного лиганда 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она. На примере кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений продемонстрирована его разносторонняя реакционная способность. Установлено, что взаимодействие гермилена I с Ni(COD)₂ приводит к замещению обеих молекул циклооктадиена, координации четырех гермиленовых фрагментов на нульвалетный никель и формированию соединения (^{Phenox}APGe)₄Ni (II). Реакция I с [CpNi(CO)]₂ в растворе толуола протекает с образованием комплекса (^{Phenox}APGe)₂(NiCp)₂ (III), представляющего собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изолобальных гермиленовых фрагмента. Реакция с одноэлектронным окислителем – 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом – приводит к генерации лабильного парамагнитного гермилена IV, охарактеризованного методом спектроскопии ЭПР. Дигермиленоксид V, полученный гидролизом исходного гермилена I, *in situ* вступает в реакцию с N-гетероциклическим карбеном и KC₈ с образованием ионных производных VI и VII, содержащих фрагмент Ge(II)–O–Ge(II). Гермилен I апробирован в качестве катализатора процесса гидроборирования бензальдегида. Молекулярные структуры соединений установлания методом РСА (ССDC № 2117783 (I), 2124277 (II), 2125357 (III), 2118393 (VII)).

Ключевые слова: германий, аналоги карбенов, одноэлектронное окисление, РСА, ЭПР, гидроборирование

DOI: 10.31857/S0132344X22070015

В последнее десятилетие в координационной и элементоорганической химии наблюдается интенсивное развитие направления, связанного с низковалентными производными непереходных металлов [1-3]. Несмотря на то, что эти исследования носят прежде всего фундаментальный характер, соединения подобного рода демонстрируют многообещающую реакционную способность в отношении активации малых молекул [4-6]. Данное обстоятельство открывает перспективу использования соединений непереходных элементов в низких степенях окисления в каталитических процессах. В рамках идеи экологически чистого катализа продолжается поиск безметаллических катализаторов. Возрастающее внимание к процессам с меньшим воздействием на окружающую среду

стимулирует поиск улучшенных синтетических превращений с минимальным образованием отходов, меньшим потреблением энергии и исключающим образование токсичных веществ. Одним из подходов к достижению этой цели является использование в качестве катализаторов более безопасных соединений главной группы [7].

Для стабилизации низковалентных состояний элементов 12, 13 и 14 групп активно применяются системы на основе α -дииминов [8—10]. Среди большого разнообразия лигандов различной природы также можно обнаружить примеры успешного применения ближайших аналогов дииминов — *о*-иминохинонов (**imQ**) в качестве систем, способных стабилизировать непереходные металлы в низких степенях окисления [11—16].

о-Иминохиноны являются яркими представителями редокс-активных органических лигандов. Соединения, содержащие такой тип лигандов, интенсивно изучаются [17–20] и обладают уникальными магнитными и электронными свойствами [21–25], находят применение в качестве спиновых меток [26], а их спектры ЭПР обладают высокой информативностью и могут дать различные сведения о структурах и механизмах превращений [26–30].

Интересным примером редокс-активного лиганда является 2.4.6.8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-он [31]. Несмотря на то, что получен он достаточно давно, количество соединений на основе данного трициклического иминохинона ограничивается лишь небольшим числом соединений, в которых лиганд находится в дианионном [32] или анион-радикальном состояниях [33-39]. Первые работы по координационной химии 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она проводились в рамках исследования парамагнитных производных различных металлов в растворах методом спектроскопии ЭПР [31]. И лишь гораздо позже круг металлов был расширен. Появились примеры полностью охарактеризованных соединений металлов 8 [39-41], 9 [34, 42], 10 [39], 11 [43], 12 [36] и 14 [32, 35] групп.

Научные интересы нашей группы лежат в области исследования тяжелых O,N-гетероциклических аналогов карбенов, построенных на основе стерически загруженных *о*-амидофенолятных лигандов. Ранее нами успешно проводилось изучение разнообразных химических свойств соединений элементов 14 группы в низких степенях окисления – окислительное присоединение, протекающее по металлу или лиганду, восстановление металлоцентра, кислотно-основные взаимодействия, каталитическая активность [11–16, 44, 45]. В настоящем исследовании мы использовали 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-1-он для стабилизации низковалентного состояния германия, а также изучили химическое поведение полученного комплекса.

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 [46]. Применяли коммерческие реактивы GeCl₂ · diox, Ni(COD)₂. 2,4,6,8-Тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-он [32] и 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден [47] получали согласно известным методикам.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance Neo 300 МГц, Bruker 200 МГц. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре Вruker 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). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube.

Синтез 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,6-ди-*трет*бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-она, обратимо диссоциирующего с образованием двух 2-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов, проводили в рамках опубликованного ранее подхода [48].

3,6-Ди-трет-бутил-2-метоксифенол.



3,6-Ди-*трет*-бутилпирокатехин (9.75 г, 0.044 моль) растворяли в N,N-диметилформамиде (100 мл) и добавляли иодметан (6.25 г, 0.044 моль), затем карбонат калия (6.07 г, 0.044 моль). Реакционную смесь выдерживали при 60°С в течение 24 ч. После охлаждения смеси добавляли 50 мл воды и 10 мл раствора 30%-ной серной кислоты. Продукт экстрагировали гексаном (150 мл) и экстракт промывали водой (3 × 200 мл). Экстракт сушили над Na₂SO₄, растворитель удаляли на роторном испарителе и остаток перекристаллизовывали из гексана. Выделен 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенол в виде белого мелкокристаллического порошка. Выход 9.58 г (72%).

Найдено, %:	C 76.48;	H 10.52.
Для C ₁₅ H ₂₄ O ₂		
вычислено, %:	C 76.23;	H 10.24.

Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃; 200 МГц; δ , м.д.): 1.42 (c., 9H, *t*-Bu), 1.43 (c., 9H, *t*-Bu), 3.83 (c., 3H, OCH3), 5.77 (c., 1H, OH), 6.82 (д., 1H, C_{ar}-H, J == 8.5 Гц), 6.99 (д., 1H, C_{ar}-H, J = 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃; 50 МГц; δ , м.д.): 29.53, 31.15, 34.49, 34.73 (CH₃^{*t*-Bu}); 61.33 (OCH₃), 117.39, 121.57 (C_{ar}-H); 135.06, 140.18, 147.06, 148.56 (C_{ar}).

3,6-Ди-трет-бутил-4-(3,6-ди-трет-бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-он.



К раствору 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенола (5.54 г, 0.024 моль) в диэтиловом эфире при интенсивном перемешивании добавляли водный раствор, содержащий КОН (1.34 г, 0.024 моль) и K_3 Fe(CN)₆ (11.84 г, 0.036 моль). Реакционную массу перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем продукт экстрагировали эфиром и промывали водой (3 × 100 мл), сушили над сульфатом натрия, растворитель упарили на роторном испарителе. Полученный продукт перекристаллизовали из гексана. Выход желто-зеленых кристаллов 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-она 1.55 г (28%).

Найдено, %:	C 76.53;	H 9.81.
Для С ₃₀ Н ₄₆ О ₄		
вычислено, %:	C 76.55;	H 9.85.

Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃; 200 МГц; δ , м.д.): 0.92, 1.24, 1.40, 1.50 (с., 9H, *t*-Bu); 3.75 (с., 3H, OCH₃), 3.88 (с., 3H, OCH₃), 5.94 (д., 1H, C–H, J = 4.6 Гц), 6.45 (д., 1H, C_{ar}–H, J = 4.6 Гц), 6.93 (с., 2H, C_{ar}– H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃; 50 МГц; δ , м.д.): 28.87, 29.85, 30.42, 30.88 (CH₃^{*t*-Bu}); 34.42, 34.63, 34.76, 35.64 (C^{*t*-Bu}); 59.39, 61.52 (OCH₃); 69.47 (C– H); 120.69, 121.22, 137.30, 141.13, 141.72, 144.02 (C_{ar}); 147.16, 149.65, 152.53, 152.97 (C_q); 182.68 (C=O).

Синтез комплекса ^{Phenox}APGe (I). Навеску иминохинона ^{Phenox}imQ (0.4 г, 0.95 ммоль) растворенную в ТГФ (5 мл), добавляли к избытку мелконарезанного металлического лития. Реакцию вели при небольшом нагревании и перемешивании до смены окраски с ярко синей на желтую. Полученный раствор дилитиевой соли ^{Phenox}APLi₂ добавляли к дихлориду диоксаната германия (0.219 г, 0.95 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение часа на водяной бане, при этом процесс сопровождался выпадением осадка хлорида лития и сменой окраски на интенсивно-оранжевую. ТГФ удалили при пониженном давлении, остаток растворяли в толуоле и отфильтровывали от осадка LiCl при помощи шприцевого фильтра в перчаточном боксе в инертной атмосфере. После концентрирования раствора в три раза, был выделен оранжевый кристаллический продукт I. Выход 0.379 г (0.75 ммоль, 81%).

Найдено, %:	C 68.33;	H 8.14;	N 2.70.
Для C ₂₈ H ₄₁ NO ₂ Ge	e		
вычислено, %:	C 68.04;	Н 7.95;	N 2.83.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.): 7.1, 7.09, 6.99 (д., 1H, H_{AP}, $J_{H,H} = 2.27$); 1.7 (с., 9H, N(*t*-Bu)); 1.66, 1.62, 1.28 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ¹³С (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.): 152.3, 144.7 (C_{AP}); 139.3, 138.5, 137.5 (С–О); 131.4, 129.9 (С–N); 126.5, 126.0, 119.5, 116.1, 112.7 (С_{AP}); 35.1, 34.4, 34.2, 34.0 (С_{четв}); 31.06, 30.9, 30.5, 29.4 (С_{*t*-Bu}).

Синтез комплекса (^{Phenox}APGe)₄Ni (II). Навеску комплекса I (0.35 г, 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к замороженному в жидком азоте раствору *бис*-циклоктадиенила никеля (0.048 г, 0.17 ммоль) в том же растворителе (3 мл). Затем реакционную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры. Полученный раствор выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал красно-коричневый цвет. После концентрирования из раствора выделяли коричневый мелкокристаллический комплекс II и высушивали при нагревании в условиях пониженного давления. Выход 0.86 г (0.43 ммоль, 61%).

Найдено, %:	C 66.45;	H 7.96;	N 2.51.
Для C ₁₁₂ H ₁₆₄ N ₄ C	₈ NiGe ₄		
вычислено, %:	C 66.08;	H 7.72;	N 2.75.

Спектр ЯМР ¹H (C_6D_6 ; 20°С; δ , м.д.): 7.03, 6.94, 6.81 (д., 1H, H_{AP}); 1.58 (д., 18H, *t*-Bu); 1.31, 1.27 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ¹³С (C_6D_6 ; 20°С; δ , м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (С–О); 130.8, 130.3 (С–N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.8, 34.4, 33.9, 33.7 ($C_{четв}$); 31.13, 30.8, 30.6, 29.9 (C_{t-Bu}).

Синтез комплекса (^{Phenox}APGe)₂(NiCp)₂ (III). Навеску комплекса I (0.35 г; 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к раствору димера циклопентадиенилкарбонила никеля (0.215 г, 0.711 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Затем реакционную смесь выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал коричневую окраску. Из концентрированного раствора в гексане выделяли красно-коричневый мелкокристаллический комплекс III. Выход 0.48 г (0.38 ммоль, 54%).

Найдено, %:	C 66.51;	H 7.48;	N 2.1.
Для C ₆₆ H ₉₂ N ₂ O ₄ I	Ni ₂ Ge ₂		
вычислено, %:	C 66.22;	H 7.36;	N 2.09.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.): 7.5, 7.2, 7.0 (д., 1H, H_{AP}, $J_{H,H} = 2.02$); 5.15 (с., 5H, Cp); 1.74, 1.69, 1.67, 1.36. Спектр ЯМР ¹³С (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.): 151.6, 144.5 (C_{AP}); 139.4, 138.1, 137.7 (С–О); 132.3, 130.06 (С–N); 128.9, 126.7, 118.5, 114.9, 111.3 (C_{AP}); 88.29 (Ср); 37.1, 35.27, 34.71, 34.36 (С_{четв}); 31.19, 31.02, 30.59, 29.6 (С_{*t*-Bu}).

Синтез комплекса [(^{Phenox}APGe)₂O][Im] (VI). К смеси толуол (7 мл) и H₂O (0.2 ммоль, 3.64 мкл) (отбирали при помощи микропипетки) при интенсивном перемешивании добавляли раствор гермилена I (0.2 г, 0.4 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционная смесь приобретала желтый оттенок, ее выдерживали в течение часа при интенсивном перемешивании и далее использовали без выделения. К реакционной смеси приливали раствор 1,3-диизопропил-4,5-диметилимилазол-2-илидена (0.4 ммоль, 0.072 г) в толуоле. После окончания реакции из раствора выпадал бледно-желтый мелкокристаллический комплекс VI. Выход 0.27 г (50%). Вычислено: С 68.48; Н 8.91; N 6.14. Найдено: С 68.59; Н 9.03; N 6.25.

Спектр ЯМР ¹H (C_6D_6 ; 20°С; δ , м.д.): 7.11 (д., 1H, H_{AP}); 6.69 (с., 2H, H_{AP}); 3.8 (CH_{*i*-Pr}); 1.75, 1.72, 1.69, 1.37 (с., 9H, *t*-Bu), 1.35 (с., 6H, C–Me); 1.22 (д., *i*-Pr). Спектр ЯМР ¹³С (C_6D_6 ; 20°С; δ , м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (C–O); 130.8, 130.3 (C–N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.03, 34.0, 34.4, 34.7 ($C_{четв}$); 31.63, 31.45, 30.9, 30.0 (C_{t-Bu}); 22.06 (C_{i-Pr}); 7.55 ($C_{Me Carb}$).

Синтез комплекса [(^{Phenox}APGe)₂O][К(THF)₃] (VI). Гидролиз гермилена I проводили аналогично описанному выше. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в ТГФ (10 мл). Полученный раствор приливали к КС₈ (0.054 г, 0.4 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 сут. После фильтрации от выделившегося графита и концентрирования из раствора выделяли бесцветные кристаллы комплекса VII. Соединение оказалось крайне неустойчиво и быстро разлагалось после выделения из растворителя, что не позволило получить удовлетворительные аналитические данные. Молекулярная структура установлена методом монокристального РСА.

РСА соединений I, VII проведен на дифрактометрах Bruker APEX II и Bruker D8 Venture соответственно в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН. Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [49]. Поправка на поглощение интенсивности отражений произведена по программе SADABS [49]. Сбор дифракционных данных кристаллов соединения II проведен на дифрактометре Rigaku OD Xcalibur E. Экспериментальные наборы интенсивностей для II интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [50]. Учет поглощения проведен с использованием алгоритма SCALE3 AB-SPACK [50]. Данные рентгеновской дифракции для III получены на рентгеновском пучке станции "Белок" Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" (Москва, Российская Федерация) с использованием ССО детектора Ravonix SX165 CCD [51]. Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование отражений и учет поглощения интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [52].

Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [53, 54]. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{изо} = 1.2U(C)_{экв} (U(H)_{изо} = 1.5U(C)_{экв}$ для метильных групп).

В случае сильного разупорядочения в уточнении структуры III применены инструкции SIMU, RIGU, DELU, ISOR, EADP, SADI. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченному нейтральному растворителю в структуре III удалена при помощи процедуры SQUEEZE в программе PLATON [55].

Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [54] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [54].

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2117783 (I), 2124277 (II), 2125357 (III), 2118393 (VII); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

о-Амидофенолятный комплекс германия(II) ^{Phenox}APGe (I) синтезировали по двустадийному методу. На первом этапе проводили реакцию восстановления иминохинона избытком щелочного металла, дилитиевое производное использовали далее без выделения. Следующим этапом была реакция обмена дилитиевой соли ^{Phenox}APLi₂ с GeCl₂ · diox (схема 1).

АРСЕНЬЕВА и др.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II, III и VII

Парамотр	Значение			
Параметр	Ι	II	III	VII
Брутто-формула	C ₂₈ H ₃₉ NO ₂ Ge	$C_{112}H_{156}N_4O_8NiGe_4, 4C_7H_8$	$C_{73}H_{96}N_2O_4Ni_2Ge_2$	$C_{68}H_{100}N_2O_8K_2Ge_2$
Μ	494.19	2404.00	1328.11	1296.87
Кристаллическая система	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	Pnma	$P\overline{1}$	P21/m	Pbca
<i>Т</i> , К	150	110	100	100
λ, Å	0.71073 (Mo)	0.71073 (Mo)	0.74500 (синхротрон)	1.54178 (Cu)
<i>a</i> , Å	9.2209(7)	18.1898(3)	19.690(4)	18.4255(5)
b, Å	27.822(2)	18.3046(3)	9.7250(19)	26.6762(7)
<i>c</i> , Å	10.0187(9)	20.5844(4)	19.904(4)	27.8650(8)
α, град	90	76.862(2)	90	90
β, град	90	82.252(2)	111.46(3)	90
ү, град	90	84.212(2)	90	90
$V, Å^3$	2570.2(4)	6595.9(2)	3547.2(14)	13696.3(6)
Ζ	4	2	2	8
ρ(выч.), г/см ³	1.277	1.210	1.243	1.258
μ , mm ⁻¹	1.216	1.096	1.579	2.578
Размеры кристалла, мм	$0.30 \times 0.30 \times 0.28$	$0.42 \times 0.24 \times 0.11$	$0.240 \times 0.080 \times 0.040$	$0.11 \times 0.05 \times 0.02$
Область сканирования θ, град	2.93-30.55	2.91-26.02	1.165-26.357	3.31-66.98
Количество измеренных/ независимых отражений	29278/3976	91 144/25 958	30756/6622	110103/12032
<i>R</i> _{int}	0.0350	0.0775	0.1275	0.0980
Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3337	17 217	6622	8776
Число уточняемых параметров/ограничений	184/0	1640/441	377/575	862/101
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0.0367,$ $wR_2 = 0.0956$	$R_1 = 0.0596,$ $wR_2 = 0.1389$	$R_1 = 0.0898,$ $wR_2 = 0.2328$	$R_1 = 0.0663,$ $wR_2 = 0.1551$
<i>R</i> (по всем данным)	$R_1 = 0.0453,$ $wR_2 = 0.1004$	$R_1 = 0.1049,$ $wR_2 = 0.1605$	$R_1 = 0.1478,$ $wR_2 = 0.2777$	$R_1 = 0.0938,$ $wR_2 = 0.1667$
$S(F^2)$	1.031	1.036	1.027	1.076
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.45/-0.25	1.48/-0.69	1.436/-1.288	0.54/-0.45





Комплекс І представляет собой ярко-оранжевое кристаллическое вещество, чувствительное к влаге и кислороду воздуха и хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. Монокристаллические образцы, пригодные для РСА, были получены из концентрированного раствора в толуоле. Согласно полученным данным, соединение I представляет собой мономерный комплекс, в котором один дианионный органический лиганд бидентатно хелатирует низковалентный атом Ge (рис. 1). Длины связей С-О (1.350(2) Å) и С-N 1.401(2) Å в хелатном фрагменте лежат в области значений, характерных для дианионной формы данного лиганда [32]. Длины связей С-С в шестичленных циклах лежат в области 1.391(2)-1.407(2) Å и типичны для ароматических систем. Ge-N (1.879(2) Расстояния Å) И Ge-O

(1.830(2) Å) немногим больше подобных в известных N-гетероциклических [56–60] и алкоксигермиленах [61, 62]. Значение угла NGeO (86.00(5)°) характерно для соединений такого класса. Между соседними мономерными гермиленовыми фрагментами в кристалле реализуется взаимодействие Ge... $\pi_{арил}$ (3.25 Å), за счет которого в кристаллической упаковке I формируются координационные цепочки. Важным отличием гермилена I от подобных *o*-амидофенолятных комплексов Sn [12, 13, 63] и Pb [11] является отсутствие межмолекулярных контактов Ge...O и Ge...N между соседними фрагментами.

Полученный *о*-амидофенолятный комплекс I, равно как и другие дииминовые, катехолатные [44, 64, 65] и амидофенолятные [11–16, 44, 45] комплексы низковалентных металлов 14 группы,



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса ^{Phenox}APGe (I). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

способен демонстрировать разностороннюю реакционную способность. Низковалентный атом металла может вступать в реакции окислительного присоединения с образованием четырехвалентных производных. В то же время в окислительно-восстановительное взаимодействие может быть вовлечен редокс-активный лиганд с сохранением степени окисления металла. Благодаря наличию неподеленной электронной пары и вакантной *p*-орбитали, металлены проявляют амфотерность Льюиса — они способны выступать в роли как мягких кислот, так и мягких оснований. В литературе имеются обширные данные о комплексообразовании низковалентных производных 14 группы с переходными металлами путем вовлечения во взаимодействие неподеленной электронной пары металлена [66]. Необходимо отметить, что в данном случае металлены выступают в качестве оснований Льюиса. Реакция I с Ni(COD)₂ в растворе толуола завершается при комнатной температуре в течение 2 сут и дает аддукт II в виде мелкокристаллического порошка коричневого цвета (схема 2).





Согласно РСА (рис. 2), комплекс II представляет собой соединение нульвалентного никеля, связанного координационными взаимодействиями с четырьмя нейтральными гермиленами. Сохранение германием его двухвалентного состояния в ходе данной реакции подтверждается распределением длин связей вокруг металлоцентра. Длины связей С-О (1.366(5)–1.380(5) Å) и С-N (1.395(5)–1.406(5) Å) в хелатных фрагментах сопоставимы с аналогичными характеристиками исходного комплекса I (С–О 1.350(2) Å; С–N 1.401(2) Å). Расстояния Ge–O и Ge–N (1.830(2) Å, 1.879(2) Å в I и средние значения в II – 1.807 и 1.842 Å соответственно) несколько сокращаются в ходе координации гермилена I на никель. Тетраэдрическое окружение характерно для Ni⁰, ко-



Рис. 2. Молекулярная структура комплекса (^{Phenox}APGe)₄Ni (II). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.



Рис. 3. Молекулярная структура комплекса (^{Phenox}APGe)₂(NiCp)₂ (III). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны для ясности.

ординированного четырьмя аналогами карбена [67–69], и обеспечивается донорно-акцепторным взаимодействием неподеленных электронных пар германия и вакантных орбиталей никеля. Расстояния Ge–Ni (2.1911(7)–2.2050(7) Å) в гетерометаллическом комплексе II значительно короче аналогичных взаимодействий в ранее опубликованных комплексах тетразамещенных производных никеля [67–69]. Это объясняется снятием стерической нагрузки с атома Ge(II) при переходе от N,N-гетероциклических гермиленов к O,N-хелатному циклу в производном I.

Реакция I с димерным соединением никеля $[CpNi(CO)]_2$ в растворе толуола заканчивается в течение 2 сут при комнатной температуре, сопровождаясь выделением CO и изменением цвета с красного на коричневый (схема 2). После смены растворителя на гексан и концентрирования примерно в три раза был выделен красно-коричневый комплекс III.

Согласно данным РСА (рис. 3), III представляет собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изолобальных гермиленовых фрагмента. В элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула сольватированного толуола на одну молекулу комплекса. Оба гермиленовых фрагмента лежат в одной плоскости. Молекула III содержит ядро Ge_2Ni_2 в конфигурации "бабочка" со связью Ni–Ni 2.581 Å, что несколько больше подобного взаимодействия в исходном димере (2.363 Å) [70]. Расстояние Ge…Ge составляет 3.379 Å и указывает на отсутствие аттрактивного взаимодействия между атомами. Двугранный

угол между плоскостями Ni-Ge(1)-Ni и Ni-Ge(2)-Ni, формирующими "крылья бабочки", составляет 135.8°, что меньше аналогичного угла в [CpNi(CO)]₂. Оба атома Ni расположены на одинаковых расстояниях 1.730 Å от центроидов своих Ср-лигандов. Оба циклопентадиенильных лиганда координированы к своим атомам никеля несимметрично псевдо-π-аллильным образом. Такие искажения обычно вызываются неэквивалентностью монодентатных транс-лигандов в полусэндвичевых комплексах [71]. Величины донорно-акцепторных взаимодействий Ge-Ni в комплексе III лежат в интервале 2.223–2.244 Å, что хорошо соотносится с таковыми в комплексе II. Расстояния Ge-O и Ge-N (средние значения в III составляют 1.792 и 1.874 Å соответственно) укорачиваются в ходе координации по сравнению с гермиленом I и сходны с таковыми в II. Длины связей С-О (1.256(15) - 1.304(15) Å) w C - N (1.378(14) - 1.408(15) Å)в хелатных фрагментах немного короче по сравнению с аналогичными характеристиками соединений I и II, но лежат в области значений характерных для дианионной структуры амидофенолятных лигандов [32]. Раствор комплекса III диамагнитный, обладает хорошо разрешенным спектром ЯМР и не имеет каких-либо сигналов в спектре ЭПР. Это подтверждает, что никель и германий сохраняют свои степени окисления в ходе реакции (схема 2).

Гетерометаллический комплекс III — это второй пример стабилизации фрагмента CpNi–NiCp в координационном соединении с гермиленами. Единственным известным до настоящего момента



Рис. 4. Спектр ЭПР парамагнитного соединения IV в толуоле при T = 300 К. Вкладка А (увеличенная в 10 раз) – область, демонстрирующая СТВ с изотопом ⁷³Ge; вкладка В (экспериментальная и симулированная) – центральная часть спектра.

соединением с аналогичным по строению кластером является комплекс $[(C_6F_5)_2GeNiCp]_2$, полученный в ходе окислительно-восстановительной реакции между *тетракис*(пентафторфенил)дигидродигерманом и никелоценом [72]. Авторы [72] предполагали промежуточное образование гермилена (C_6F_5)_2Ge, который при генерации в реакционной смеси координируется на атом никеля. Строение центрального фрагмента опубликованного ранее комплекса $[(C_6F_5)_2GeNiCp]_2$ практически идентично III за исключением значительно меньшего значения двугранного угла между "крыльями бабочки" (117.6 Å).

Металлены, подобные гермилену I, обладают двумя возможными восстановительными центрами: а) низковалентный атом германия, который может участвовать в реакциях окислительного присоединения с последующим образованием производных германия(IV); б) редокс-активная *о*-амидофенолятная основа, способная претерпевать редокс-процессы без изменения состояния окисления тетрилена. Оба центра реакционноспособны и могут быть индивидуально активированы в зависимости от природы окислителя [11-15, 44, 45, 73]. Известно, что производные тетриленов с различными дианионными редокс-активными лигандами (диамид, амидофенолят, катехолат) реагируют со стабильными радикалами или галогенидами Hg(II) и Ag(I), образуя соответствующие радикальные соединения от детектируемых только спектроскопией ЭПР [64, 65, 74-76] до стабильных [77, 78]. Как правило, такие парамагнитные производные тяжелых аналогов карбена удается наблюдать для соединений одова(II) и свинца(II). Однако в случае германия(II) преимущественно происходит окисление низковалентного центра, поэтому ранее не удавалось наблюдать участие о-амидофенолятного лиганда в реакциях окисления O,N-гетероциклических гермиленов [14, 15]. Однако недавно сообщалось о первом примере парамагнитного гермилена на основе стерически загруженного N-адамантил-3,5-ди-*трет*-бутило-аминофенола [16], который удалось детектировать в реакционной смеси методом спектроскопии ЭПР, но низкая устойчивость генерируемого соединения не позволила накопить концентрацию, достаточную для наблюдения сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с магнитным изотопом ⁷³Ge.

Мы провели химическое окисление гермилена I стабильным 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом [48] (схема 3). При этом успешно зарегистрировано образование парамагнитного тяжелого аналога карбена IV методом спектроскопии ЭПР (рис. 4). Генерируемое соединение удается наблюдать в растворе при комнатной температуре в течение 15–20 мин, по прошествии которых спектр дополняется целым набором дополнительных сигналов, указывающих на дальнейшую трансформацию IV в растворе.



Схема 3.

Спектр ЭПР соединения IV при T = 300 K отличает высокое разрешение, обусловленное малой шириной (0.3 Гс) индивидуальных компонент спектра. Их сверхтонкая структура вызвана СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами трех протонов ¹H (99.98%, I = 1/2, $m_N = 2.7928$) и одного атома азота ¹⁴N (99.63%, $I = 1, m_N = 0.4037$). По краям основного спектра удается наблюдать сателлитное расщепление на магнитном изотопе ⁷³Ge (7.8%, *I* = 9/2, *m*_N = 0.8795). Параметры спекτρα: $g_i = 2.0030$, $a_i({}^{14}N) = 8.04$ Γc, $a_i({}^{1}H) = 4.16$, 3.18, 2.02 Гс, $a_i(^{73}\text{Ge}) = 5.65$ Гс. Необходимо отметить, что константа СТВ с магнитным изотопом ⁷³Ge в соединении IV почти в два раза ниже по сравнению с родственными парамагнитными N,N-гетероциклическими гермиленами [75-77]. В то же время ее величина более чем в 5 раз превышает значения, характерные для производных германия(IV) с анион-радикальными лигандами [78]. Данное обстоятельство однозначно указывает на сохранение двухвалентного состояния атома германия в наблюдаемом парамагнитном соединении IV. Причины столь значимого изменения

констант СТВ в парамагнитных соединениях элементов 14 группы в степенях окисления 2 и 4 подробно обсуждаются в [79].

В ходе недавних исследований [80, 81] было показано, что гидролиз *о*-амидофенолятов Ge(II) приводит к образованию соответствующих оксидных производных, атомы германия(II) в которых способны проявлять более сильные нуклеофильные свойства, чем в исходных двухкоординированных гермиленах. Мы получили дигермилен оксид V по реакции I со стехиометрическим количеством воды (схема 4). Реакция протекает без дополнительного нагревания и при интенсивном перемешивании в течение часа. Длительная кристаллизация реакционной смеси ведет к разложению комплекса V – медленное упаривание растворителя после окончания реакции приводит к маслянистому остатку, который наряду с целевым дигермиленоксидом V содержит продукты его разложения, в частности соответствующий о-аминофенол. Поэтому мы предприняли попытки стабилизации полученного in situ производного путем депротонирования о-аминофенолятных фрагментов.



Схема 4.

Обработка реакционной смеси после гидролиза гермилена I N,N-гетероциклическим карбеном приводит к образованию стабильного ионного комплекса VI (схема 5). Реакция протекает со скоростью смешения реагентов и заканчивается самопроизвольным выпадением бледно-желтого мелкокристаллического порошка с высоким выходом. Строение комплекса VI было подтверждено методом спектроскопии ЯМР. Нам не удалось получить кристаллы, пригодные для РСА, однако по аналогии с результатами работы [81] можно говорить о том, что VI содержит дианион, в котором два трехкооридинированных атома Ge(II) соединены мостиковым кислородом. В качестве противоионов выступают два имидазолиниевых катиона.





При взаимодействии соединения V с калием, интеркалированным в графите, происходит выделение газообразного водорода и образование соединения VII. выделенного с невысоким выходом из реакционной смеси в виде бесцветных кристаллов (схема 5). В отличие от соединения VI, комплекс VII весьма чувствителен к следовым количествам влаги и кислорода воздуха и разлагается при удаления маточного растворителя. Все попытки зарегистрировать его спектры ЯМР оказались безуспешными. Перерастворение кристаллического порошка комплекса VII в дейтерированных растворителях вызывает его разложение.

Однако нам удалось определить молекулярную структуру VII методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5). Согласно полученным данным, дианион [(^{Phenox}APGe)₂O]^{2–} в VII координирован двумя катионами калия, которые, в свою очередь, сольватированы тремя молекулами тетрагидрофурана. Германий при этом сохраняет свое двухвалентное состояние. Дианионный фрагмент в VII содержит два трикоординированных гермиленовых центра, связанных между собой µ²-кислородным мостиком. Угол GeO(1)Ge равен 126.3(2)° и значительно меньше, чем в многочисленных известных родственных трикоординированных гермиленовых производных [82, 83]. Расстояния Ge-O(1) составляют 1.863(2), 1.867(2) Å и также превышают значения для подобных производных [83-86]. Суммы углов вокруг атомов Ge(1) (270.8°) и Ge(2) (268.9°) близки к 270° и свидетельствуют о низкой степени вовлечения в гибридизацию неподеленной электронной пары, расположенной на s-орбитали. Распределение длин связей в о-амидофенолятном фрагменте типично для подобных типов лигандов. При этом расстояния Ge–O (1.913(5), 1.920(5) Å) и Ge-N (1.994(4), 1.996(6) Å) в VII заметно длиннее, чем в I (Ge–O 1.830(2) Å, Ge–N 1.879(2) Å).



Рис. 5. Молекулярная структура комплекса [(^{Phenox}APGe)₂O][K₂(THF)₃] (VII). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

Избранные длины связей для соединений I–III и VII приведены в табл. 2.

Существует множество примеров использования гетероциклических соединений низковалентных элементов 14 группы как катализаторов для полимеризации лактидов, цианосилилирования или гидроборирования карбонильных соединений [85—89]. Гидроборирование — важнейшая реакция образования связи элемент—бор в органической химии, используемая в том числе для синтеза боронатных эфиров, представляющих собой класс важнейших органических реагентов в синтетической химии. Борорганические соединения считаются стабильными, простыми в обращении и универсальными реагентами для процессов кросс-сочетания. Гидроборирование ненасыщенных связей предлагает прямой и эффективный путь к борорганическим соединениям [90–93]. Катализируемое Sn и Ge гидроборирование оказалось селективным путем к ценным алкилборонатным

(Legse (Å)	Комплекс			
	Ι	II	III	VII
Ge–N	1.8297(16)	(1.842)	1.854(8), 1.894(9)	1.994(4), 1.996(6)
Ge–O	1.8785(13)	$\langle 1.807 \rangle$	1.782(10), 1.802(11)	1.913(5), 1.920(5)
C(1)-O	1.3501(19)	1.366(5)-1.380(5)	1.304(15), 1.256(15)	1.368(5), 1.396(6)
C(2)-N	1.4011(12)	1.395(5)-1.406(5)	1.378(14), 1.408(15)	1.391(6), 1.384(6)
Ge-Ni		2.1911(7)-2.2050(7)	2.2233(17) - 2.2440(17)	
Ge-O(1)				1.863(2), 1.867(2)
Ni-Ni			2.581	

Таблица 2. Избранные длины связей для комплексов I, II, III и VII

Загрузка катализатора I		1 мол. %
субстрат время, ч		конверсия, %
	1	61
	2	73
	3	85
	24	91

Таблица 3. Конверсия (%) альдегида в реакции гидроборирования, катализируемая гермиленом I

эфирам и привлекает внимание исследователей [16, 94–96].

В рамках настоящей работы гермилен I был протестирован как катализатор реакции гидроборирования бензальдегида пинаколбораном (**HBpin**) (схема 6). Были проведены холостые эксперименты, в которых бензальдегид реагировал с одним эквивалентом НВріп в отсутствии катализатора при комнатной температуре, и конверсия наблюдалась лишь на следовом уровне. Соединение I успешно катализирует реакцию гидроборирования бензальдегида с HBpin при комнатной температуре, образуя соответствующий боронатный эфир (схема 6) с хорошей конверсией, за контрольный промежуток времени. Условия реакции были оптимизированы и контролировались с помощью спектроскопии ЯМР. Значения конверсии были рассчитаны на основе площади интегрирования продукта и исходного материала в спектрах ЯМР ¹Н с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Результаты обобщены в табл. 3. По результатам каталитических тестов установлено, что активность гермилена I как катализатора реакции (схема 6) несколько ниже его ближайшего O,N-гетероциклического аналога на основе N-адамантил-3,5-ди-*трет*-бутил-о-аминофенола [16].



Схема 6.

Таким образом, был синтезирован и структурно охарактеризован новый O,N-гетероциклический гермилен на основе редокс-активного 2,4, 6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она. Установлено, что синтезированное соединение способно выступать в качестве нейтрального донорного лиганда за счет неподеленной электронной пары низковалентного атома германия и образовывать комплексы как с нульвалентным, так и с двухвалентным никелем. Окисление *о*-амидофенолята германия(II) стабильными радикалами приводит к формированию парамагнитного тяжелого аналога карбена, успешно зарегистрированного и охарактеризованного методом спектроскопии ЭПР. Гидролиз гермилена сопровождается формированием дигермиленоксидного производного, который может быть депротонирован действием N-гетероциклического карбена или калия интеркалированного в графите. Исходный гермилен продемонстрировал каталитическую активность в реакции гидроборирования альдегидов.

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, Соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Roesky P.W. // Dalton Trans. 2009. V. 11. P. 1887.
- 2. Ochiai T., Franz D., Inoue S. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6327.
- Jambor R., Dostál L. // Organometallic Pincer Chemistry. Topics in Organometallic Chemistry / Eds van Koten G., Milstein D. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. V. 40. P. 175.
- 4. *Yadav S., Saha S., Sen S.S.* // ChemCatChem. 2015. V. 8. P. 486.
- Gendy C., Rautiainen M.J., Mailman A., Tuononen H.M. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 14405.
- Inoue S., Weetman C. // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 4213.
- 7. Sen N., Khan S. // Chem. Asian. J. 2021. V. 16. P. 705.
- 8. *Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13634.
- 9. Majoumo-Mbe F., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 5287.
- Ma M., Shen L., Wang H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1440.
- 11. Tsys K.V., Chegerev M.G., Piskunov A.V., Fukin G.K. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 527.
- Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 875.
- Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г., Черкасов А.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 527 (Piskunov A.V., Tsys K.V.,

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 8 2022

Cherkasov A.V., Chegerev M.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 626). https://doi.org/10.1134/S1070328419090069

- 14. Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 205.
- 15. Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. 121524.
- Arsenyeva K.V., Pashanova K.I., Trofimova O.Yu. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 11758.
- 17. Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
- 18. Kaim W. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
- 19. Старикова А.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1049.
- 20. Фоменко И.С., Гущин А.Л. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 966.
- Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L. // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. P. 827.
- Markevtsev I.N., Monakhov M.P., Platonov V.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e407.
- 23. Sato O. // J. Photochem. Photobiol. 2004. V. 5. P. 203.
- 24. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2434.
- Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216/217. P. 99.
- Meshcheryakova I.N., Arsenyeva K.V., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 592.
- Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 87.
- Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Teplova I.A. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 541.
- 29. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Abakumov G.A., Cherkasov V.K. // J. Magn. Reson. 2012. V. 225. P. 62.
- Bubnov M.P., Teplova I.A., Kozhanov K.A. et al. // J. Magn. Reson. 2011. V. 209. P. 149.
- 31. Ивахненко Е.П., Карсанов И.В., Хандкарова В.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2755.
- Чегерев М.Г., Арсеньева К.В., Черкасов А.В., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 672. (Chegerev M.G., Arsenyeva K.V., Cherkasov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 746). https://doi.org/10.1134/S1070328420110019
- Ивахненко Е.П., Кощиенко Ю.В., Чернышев А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. С. 1188
- 34. Ивахненко Е.П., Кощиенко Ю.В., Князев П.А. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. С. 221. (Ivakhnenko E.P., Koshchienko Yu.V., Knyazev P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 509). https://doi.org/10.1134/S1070328416040011
- Romanenko G.V., Ivakhnenko E.P., Minkin V.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 417. P. 66.
- Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 410. P. 144.
- 37. Антипин М.Ю., Ивахненко Е.П., Кощиенко Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. С. 1744
- Speier G., Whalen A.M., Csihony J., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1355.
- Bhattacharya S., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 6038.

- Bhattacharya S., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1992.
 V. 31. P. 2020.
- 41. Bhattacharya S., Boone S.R., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4561.
- 42. Ивахненко Е.П, Кощиенко Ю.В., Князев П.А. и др. // Докл. РАН. 2011. Т. 438. С. 485.
- 43. DeLearie L.A., Haltiwanger R.C., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 644.
- 44. Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 220.
- 45. Aysin R.R., Bukalov S.S., Leites L.A. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 3174.
- 46. *Гордон А., Форд Р. //* Спутник химика. М.: Мир, 1976. Р. 543.
- 47. Ryan S.J., Schimler S.D., Bland D.C., Sanford M.S. // Org. Lett. 2015. V. 17. P. 1866.
- 48. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 4095.
- 49. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
- 51. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. 1900184.
- 52. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
- 53. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 54. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3
- 55. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
- 56. *Matson E.M., Opperwall S.R., Fanwick P.E., Bart S.C. //* Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7295.
- 57. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087.
- 58. Hill M.S. // Science. 2006. V. 311. P. 1904.
- Aysin R.R., Leites L.A., Bukalov S.S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4698.
- 60. Zabula A.V., Hahn F.E., Pape T., Hepp A. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 1972.
- 61. Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Khrustalev V.N. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 5441.
- Kitschke P., Mertens L., Rüffer T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 4996.
- 63. Aivaz'yan I.A., Piskunov A.V., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 612.
- 64. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3813.
- Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 1531.
- 66. *Baumgartner J., Marschner C. //* Rev. Inorg. Chem. 2014. V. 34. P. 119.
- 67. *Gendy C., Mansikkamäki A., Valjus J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 154.
- 68. Ullah F., Kühl O., Bajor G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 2. P. 221.
- 69. Bazinet P., Yap G.P.A., Richeson D.S. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 11162.
- Byers L.R., Dahl L.F. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 680.

- 71. *Hermann W.A., Herdtcheck E., Floel M. et al.* // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 1165.
- 72. Pankratov L.V., Nevodchikov V.I., Zakharov L.N. et al. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 429. P. 13.
- 73. Piskunov A.V., Aivaz'ya, I.A., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 1435.
- 74. *Tumanskii B., Pine P., Apeloig Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7786.
- 75. *Tumanskii B., Pine P., Apeloig Y. //* J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8248.
- 76. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В. и др. // Докл. РАН. 2005. Т. 404. С. 496.
- Fedushkin I.L., Khvoinova N.M., Baurin A.Y. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7807.
- 78. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Ермолаев Н.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. С. 1568.
- 79. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1103.
- Janes T., Zatsepin P., Song D.T. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 3090.
- Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 330.
- Пискунов А.В., Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Черкасов А.В. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 5. С. 277 (Piskunov A.V., Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Cherkasov A. V.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 278).

- Siwatch R.K., Yadav D., Mukherjee G. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13384.
- Hadlington T.J., Kefalidis C.E., Maron L., Jones C. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 1853.
- Kelly J.A., Juckel M., Hadlington T.J. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 2773.
- Pal S., Dasgupta R., Khan S. // Organometallics. 2016.
 V. 35. P. 3635.
- 87. *Rittinghaus R.D., Tremmel J., Růžička A. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 212.
- Praban S., Yimthachote S., Kiriratnikom J. et al. // J. Polym. Sci. A. 2019. V. 57. P. 2104.
- Karmakar A., Hazra S., Rúbio, G.M.D.M. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 17513.
- 90. Goswami B., Feuerstein T.J., Yadav R. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 4401.
- 91. Yadav S., Dixit R., Bisai M.K. et al. // Organometallics. 2018. V. 37. P. 4576.
- 92. *Eedugurala N., Wang Z., Chaudhary U. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 7399.
- 93. Garhwal S., Kroeger A.A., Thenarukandiyil R. et al. // Inorg Chem. 2021. V. 60. P. 494.
- 94. Dasgupta R., Das S., Hiwase S. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 1429.
- Dasgupta R., Khan S. // Adv. Organomet. Chem. 2020. V. 74. P. 105.
- 96. Schneider J., Sindlinger C.P., Freitag S.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 333.