

На правах рукописи



Арсеньева Ксения Витальевна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ О,N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ
КАРБЕНОВ**

1.4.8. – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: **ПISКУНОВ Александр Владимирович,**
доктор химических наук, Профессор РАН, заместитель
директора по научной работе ФГБУН Института
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Официальные оппоненты: **ВАЦАДЗЕ Сергей Зурабович,**
доктор химических наук, Профессор РАН, заведующий
Лабораторией супрамолекулярной химии Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

ВАНУРИН Артур Сергеевич,
доктор химических наук, заведующий кафедрой
неорганической химии Ивановского государственного
химико-технологического университета.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической химии имени
Н. С. Курнакова РАН.

Защита диссертации состоится «21» декабря 2022 года в 14:00 часов на заседании
объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И.
Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по
адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.


С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/> и в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г.
Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому
секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гущину,
email: gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.х.н., профессор

 А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Соединения, построенные на основе кремния(II), германия(II), олова (II) и свинца(II), все чаще попадают в поле зрения исследователей в различных областях химии и получили название тяжелых аналогов карбена (АК). Анализ литературных данных по химии N-гетероциклических карбенов и металлокомплексов на их основе однозначно указывает на то, что получение, изучение молекулярного и электронного строения, равно как и возможности потенциального применения тяжёлых аналогов карбенов в катализе или при построении новых функциональных материалов является актуальной задачей современной элементарной органической химии. Тяжелые АК обладают повышенной устойчивостью по сравнению с карбенами, что существенно облегчает синтез подобных производных и их последующее использование в комплексообразовании. Стабилизация низковалентных производных 14-ой группы осуществляется путем введения в координационную сферу элемента различных гетероатомов с неподелёнными электронными парами (термодинамическая стабилизация), либо увеличением стерической загруженности вокруг металлоцентра (кинетическая стабилизация). Варьирование гетероатомов в хелатных фрагментах различных металлов позволяет производить тонкую настройку стерической загруженности, и, как следствие, их реакционной способности. Интересным видится изучение геометрии и электронного строения получаемых комплексов низковалентных элементов 14-ой группы. Важно отметить, что построение гетероциклических производных АК на основе редокс-активных лигандов способно значительно расширить реакционную способность соединений данного типа. Среди большого количества работ, посвящённых N-гетероциклическим тяжёлым АК, возможности окислительно-восстановительной трансформации редокс-активного лиганда без изменения степени окисления низковалентного металлоцентра уделяется достаточно мало внимания. В то же время изучение реакций одно- или двухэлектронного окисления гетероциклических соединений низковалентных производных 14-ой группы различными органическими и неорганическими субстратами является актуальной задачей фундаментальной и прикладной химии. В настоящее время в литературе имеется критически мало данных о стабильных парамагнитных производных низковалентных элементов 14-ой группы, и их получение является вызовом химикам-исследователям. Использование парамагнитных тяжёлых аналогов карбенов в качестве лигандов в химии производных переходных металлов позволит получить гетероспиновые системы, на основе которых могут быть получены молекулярные магниты совершенно новой природы. **Цель работы** заключалась в развитии представлений о строении и химических свойствах соединений элементов 14-ой группы в низких степенях окисления на основе пространственно-затруднённых 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(R)-*o*-аминофенолов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Разработка синтетических подходов для получения комплексов германия(II), олова(II), свинца(II) на основе редокс-активных би- и полидентатных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(R)-*o*-аминофенолятных лигандах;

- Исследование влияния внутри- или межмолекулярных взаимодействий на строение синтезированных O,N-гетероциклических производных элементов 14-ой группы;

- Изучение химических превращений производных германия, олова и свинца в низких степенях окисления в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях.

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

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

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

- Синтезирована серия низковалентных производных германия(II) и свинца(II) на основе редокс-активных *o*-аминофенолов общей формулы $(^R\text{AP})\text{E}^{\text{II}}$. Молекулярная структура всех соединений изучена при помощи РСА. Установлено, что комплексы свинца дополняют свою координационную сферу за счет межмолекулярных донорно-акцепторных связей Pb-N или Pb-O, в то время как комплексы германия мономерны в кристаллическом состоянии.

- Показано, что полученные соединения способны вступать как в кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные реакции с одно- и двухэлектронными окислителями. Продемонстрирована возможность восстановления низковалентного производного германия в реакции с сильными восстановителями (K и KCs_8), что приводит к формированию олигогерманиевого соединения с тетрамерной цепочкой из атомов Ge, стабилизированного рядом валентных внутримолекулярных взаимодействий.

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

- Синтезирован редкий пример мономерного станнилена на основе тетрадентатного *o*-аминофенола, который дополняет свою координационную сферу за счет образования внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий Sn-N. Изучена его реакционная способность по отношению к одноэлектронным окислителям и кислотам Льюиса. Установлена

необычная трансформация лигандного скелета в ходе окислительного присоединения димера циклопентадиенилдикарбонила железа.

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Степень достоверности и апробации результатов. Основное содержание работы опубликовано в 11 статьях и 15 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на международной XXVIII и XXVII Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017г., Туапсе, 2021г.), VIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018г.), XXIII–XIV Нижегородских сессиях молодых ученых (2018 – 2019 гг.), Кластере конференций InorgChem (Астрахань, 2018г.), Европейской конференции по неорганической химии EICC-5 (Москва, 2019г.), Кластере международных конференций Актуальные проблемы современной химии (Нижний Новгород, 2019г.), II Научной конференции 'Динамические процессы в химии элементоорганических соединений' (Казань,

2020г.), XXIV Всероссийской конференции молодых ученых химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2021г.), XII Международной конференции по химии для молодых ученых Mendeleev (Санкт-Петербург, 2021), Форуме Наука будущего наука молодых (Москва, 2021).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 11 статьях, опубликованных в журналах Mendeleev Communications, Координационная химия, European journal of inorganic chemistry, Inorganica chimica acta, Journal of organometallic chemistry, New journal of chemistry, Applied Organometallic Chemistry, рекомендованных ВАК.

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

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

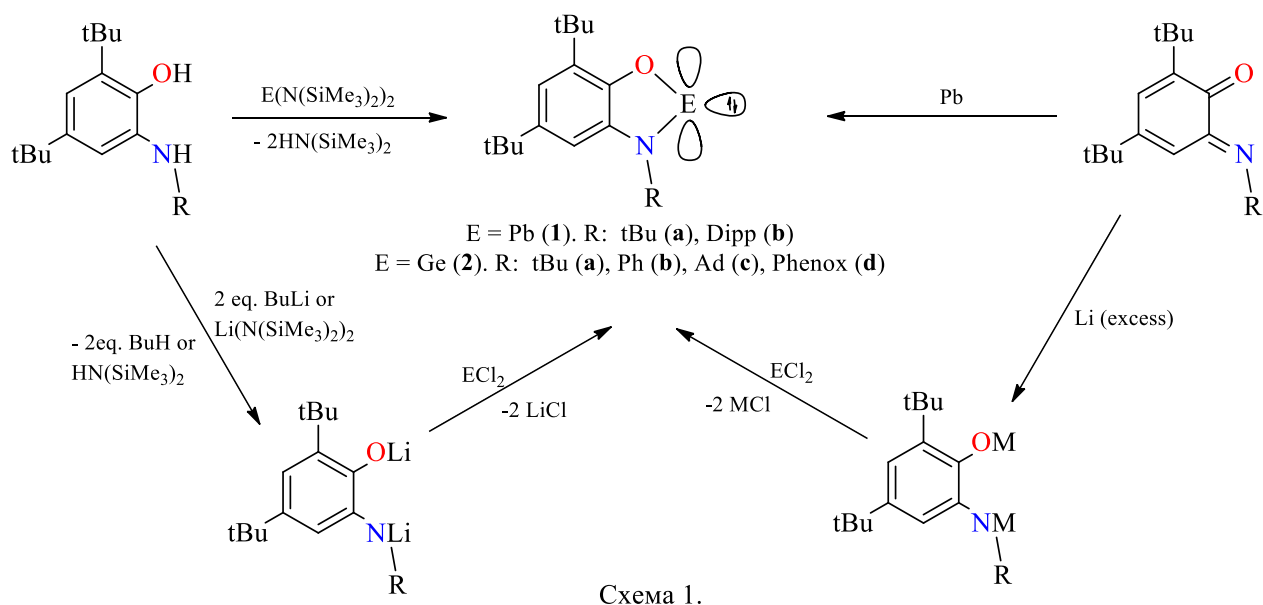
Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ (№17-13-01428) и Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-403.2022.1.3).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (Литературный обзор) собраны основные сведения об электронном строении, методах получения, свойствах гетероциклических тяжелых аналогов карбенов стабилизированных как бидентатными, так и лигандами с дополнительными донорно-акцепторными взаимодействиями, а так же перспектива их применения. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В Главе 3 представлены основные методы исследования, методики синтеза новых соединений и данные их анализа. Краткое содержание результатов и их обсуждение представлено ниже.

Синтез и особенности строения низковалентных производных элементов 14-ой группы на основе N-замещенных о-аминофенолов.

Для синтеза *o*-амидофенолятных металленов ^RAPE (где E = Ge, Pb) было апробировано несколько синтетических подходов (схема 1). Реакция элиминирования амина между соответствующим N-алкил-замещённым *o*-аминофенолом и $\text{E}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ является универсальным методом для получения производных германия и свинца с высокими выходами (>80%).



Второй синтетический подход - металлизирование *o*-аминофенола *n*-бутиллитием в THF с последующей обменной реакцией полученной дилитиевой соли с дихлоридом элемента, более предпочтителен для синтеза соединений свинца. Этот способ, однако, не теряет актуальности и для получения комплексов Ge(II). Для получения комплекса **1b** был предложен третий путь - взаимодействие металла с соответствующим 3,5-ди-*трет*-бутил-(N-2,6-ди-изопропил-фенил)-*o*-иминохиноном ($^{\text{dipp}}\text{ImQ}$). В случае, когда прямое взаимодействие *o*-иминохинона с непереходным металлом невозможно, доступен альтернативный двухстадийный метод. Синтез гермилена **2d** осуществляли восстановлением щелочными металлами 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она ($^{\text{phenox}}\text{ImQ}$), с последующей реакцией обмена между дилитиевой солью и

дихлоридом диоксидом германия ($\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$). Все шесть комплексов низковалентных Ge и Pb были выделены с хорошими и отличными выходами, и охарактеризованы методом

рентгеноструктурного анализа. Молекулы плюмбиленов ${}^R\text{APPb}$ **1a** и **1b** (рис.1) димеризуются в кристаллическом состоянии посредством сильных межмолекулярных $\text{Pb} \cdots \text{N}$ или $\text{Pb} \cdots \text{O}$ взаимодействий. Примечательно, что димер **1a** образуется за счет двух сильных $\text{Pb} \cdots \text{N}$ контактов ($2.422(3)\text{\AA}$), и напротив плюмбилен **1b**, благодаря сильно стерически загруженному азотному центру, димеризуется посредством $\text{Pb} \cdots \text{O}$ взаимодействий ($2.350(4)\text{-}2.358(4)\text{\AA}$). В отличие от более тяжелых аналогов, синтезированные O,N-гетероциклические гермилены ${}^R\text{APGe}$ (рис. 2) в кристаллическом состоянии мономерны и не образуют межмолекулярных донорно-акцепторных E-O и E-N контактов, характерных для димерных производных свинца и олова.

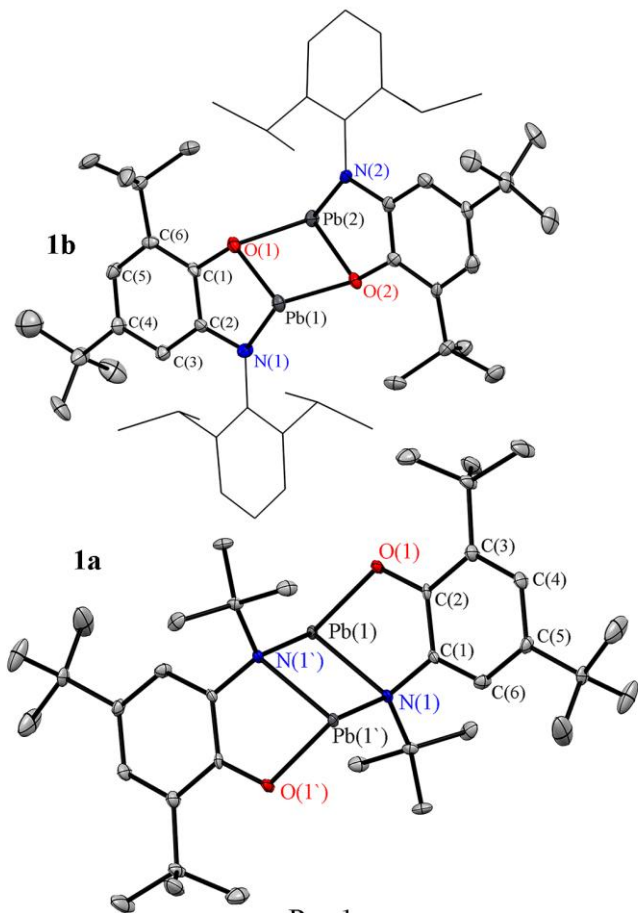


Рис. 1.

В кристаллической ячейке соединений ${}^t\text{BuAPGe}$ **2a** и ${}^{\text{Ph}}\text{APGe}$ **2b** отчетливо наблюдается формирование межмолекулярных взаимодействий Ge- η^6 -арил. Гермилен **2d** на основе 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она, как и гермилены на основе менее объемных лигандов мономерны в кристаллическом состоянии и не образует межмолекулярных контактов Ge...O и Ge...N между соседними фрагментами. Детальный анализ данных PCA соединения **2b** (рис.3) демонстрирует наличие многочисленных межмолекулярных контактов, определяющих его кристаллическую упаковку.

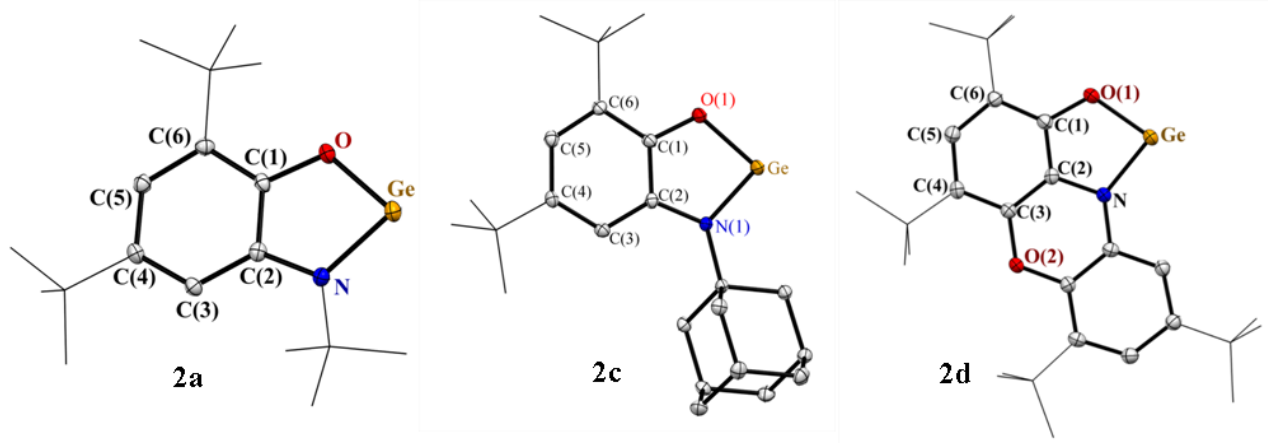


Рис.2.

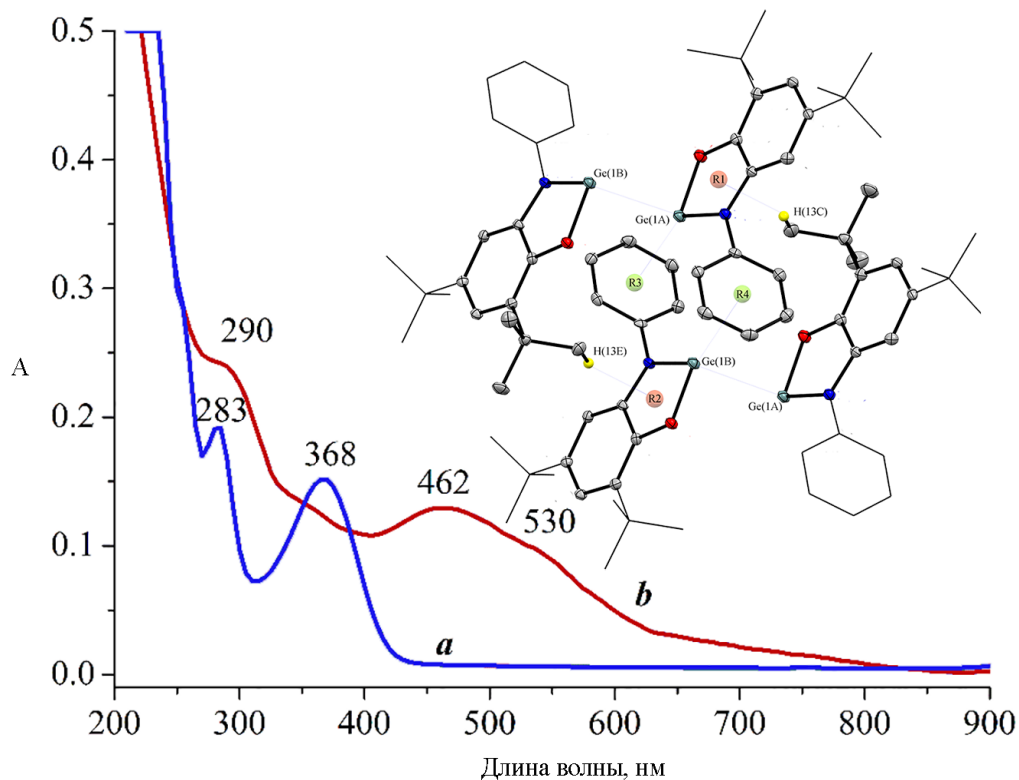


Рис. 3. УФ-видимые спектры для кристаллического образца **2b** (b) и его раствора в гептане (a).

Молекулярная структура комплекса (^{Ph}AP)Ge **2b**.

По крайней мере, три различных типа взаимодействий определяют образование двухрядных цепей. Цепочки в гермилене **2b** образуются за счет $\text{CH}_{\text{Me}} \dots \pi$ -хелатных взаимодействий. Ряды внутри цепочек связаны взаимодействиями типа $\text{Ge} \dots \pi$ -арил и $\text{Ge} \dots \text{Ge}$. Многочисленные межмолекулярные контакты отражаются на появлении окраски кристаллической фазы соединения **2b**. Кристаллы гермилена **2b** красные в отличие от его бесцветного N(tBu)-замещенного аналога **2a**. УФ-видимый спектр (рис.3) почти бесцветного раствора **2b** в гептане (рис.3, линия a) демонстрирует две полосы при 283 и 368 нм. Все межмолекулярные контакты в **2b** разрушаются в растворе даже в углеводородных растворителях. УФ-видимый спектр кристаллического образца **2b** демонстрирует широкую полосу при 462 нм с плечом при ~530 нм (рис.3, линия b).

Синтезированные *o*-амидофеноляты низковалентных элементов 14й группы стабилизируются как за счет межмолекулярных взаимодействий (^RAPPb **1a,b**), так и за счет ароматичности хелатного цикла (^RAPGe **2a-d**). Другим мощным способом стабилизации является введение в органический скелет лиганда дополнительных периферийных донорных групп, которые могут обеспечить разнообразные внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

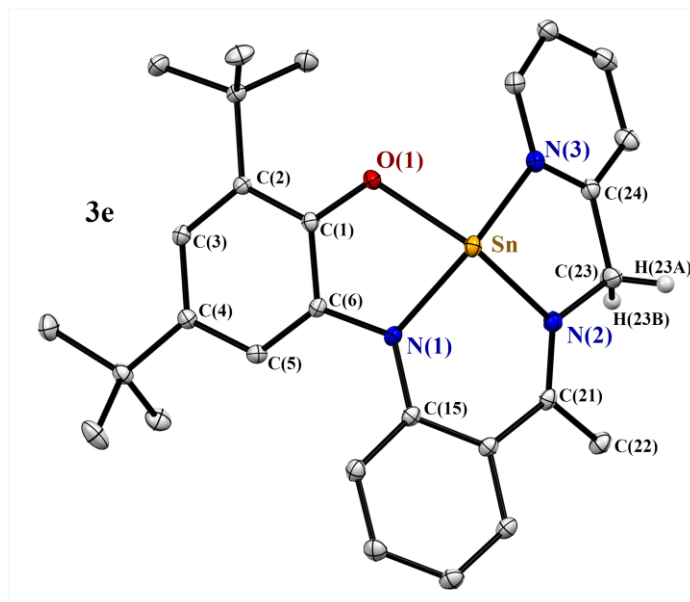


Рис.4.

При взаимодействии эквимольного количества $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ и RAPH_2 происходит образование нового мономерного тетракоординированного станилена **3e** (рис.4). Как и ожидалось, атом олова дополняет свою координационную сферу через два внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействия Sn-N(2) (2.4187(9) Å) и Sn-N(3) (2.3905(9) Å) с иминным и пиколиловым азотными центрами лиганда.

Реакционная способность тетриленов 14й группы на основе N-замещенных o-аминофенолов.

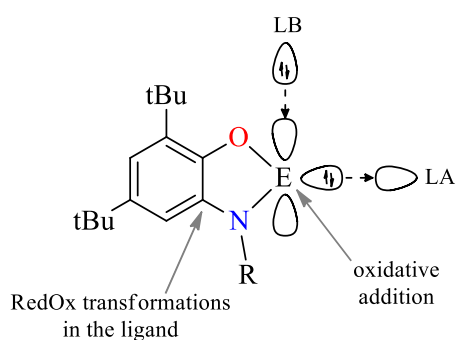


Рис.5.

Кроме классической реакционной способности, обусловленной наличием низковалентного элемента: реакции окислительного присоединения, реакции с основаниями и кислотами Льюиса. O,N-гетероциклические металлены характеризуются наличием редокс-активного лиганда, позволяющим расширить окислительно-восстановительные свойства комплексов и перенести реакционный центр на органический фрагмент (рис. 5).

O,N-гетероциклические металлены активно вступают в реакции окислительного присоединения с халькогенидными производными, что приводит к образованию тиопроизводных E(IV). Удобным реагентом для изучения таких реакций является (μ_2 -дитио)-бис(трикарбонилжелезо). Продукты внедрения низковалентного атома в **2b**, **3b** по связи S-S различаются по своей устойчивости. Выделение из реакционной смеси неорганических сульфидов **7Ge** и **7Sn** (схема 2) при этом взаимодействии объясняется симметризацией нестабильных интермедиатов **6Sn** и **6Ge**.

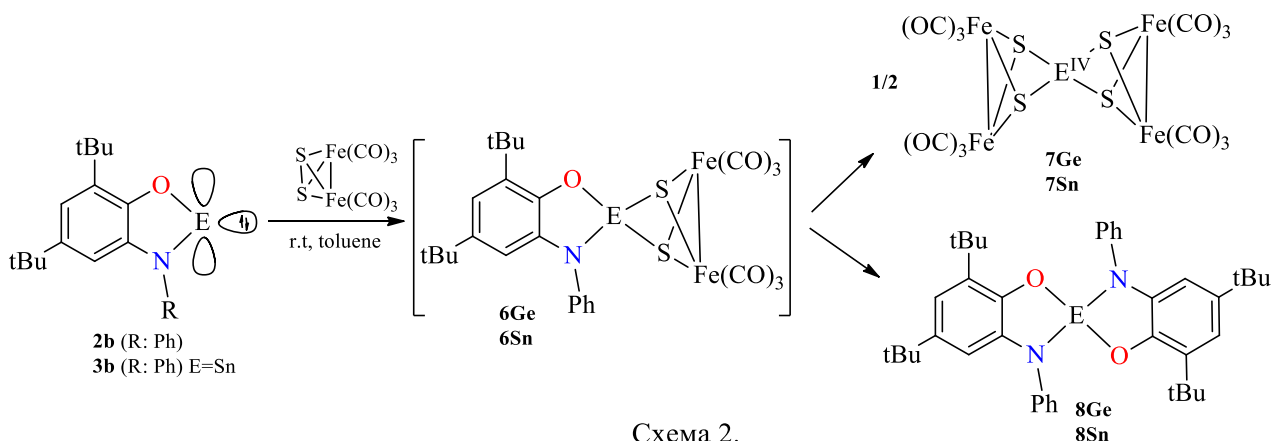


Схема 2.

O-амидофеноляты германия(IV) **8Ge** и олова(IV) **8Sn** были выделены в виде соответствующих аддуктов с Ru. Учитывая соединения, наблюдаемые в ходе реакции, можно утверждать, что для металленов **2b** и **3b** в данных условиях преобладает восстановительная способность низковалентного центра. Следует отметить, что все попытки осуществить замещение карбонильной группы у атома переходного металла или вовлечь в реакцию связь Fe-Fe не увенчались успехом. Взаимодействие o-амидофенолята германия(II) **2b** с циклопентадиенилкарбонилами переходных металлов $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{W}$, $n = 3$) позволяет получить гетерометаллические производные **10a** и **10b** со связью Ge-переходный металл. Последние в свою очередь могут подвергаться одноэлектронному окислению трифлатом

серебра (Схема 3) по амидофенолятному редокс-активному лиганду с образованием парамагнитных гетерометаллических *o*-иминосемихионовых производных Ge(IV).

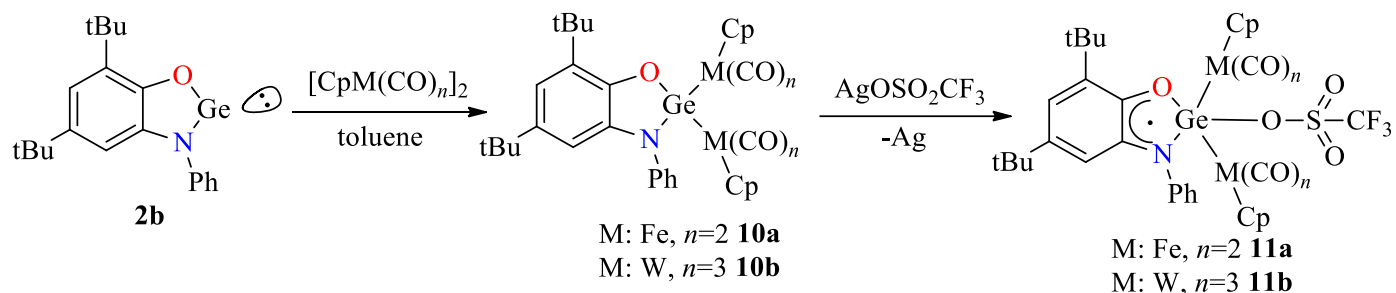


Схема 3.

Мономерные станнилены **3** на основе хелатных O,N,N,N-лигандов проявляют схожую реакционную способность (схема 4) с описанными выше комплексами низковалентных элементов 14й группы. Металлены **3** реагирует с двухэлектронными окислителями ((μ_2 -дитио)-бис(трикарбонилжелезо) и 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохионон (3,6-Q)) с окислением металлоцентра и образованием диамагнитных шестикоординационных комплексов Sn(IV) **25d** и **26e**. При этом, в отличие от соединений **6**, **26e** устойчив и не подвергается симметризации. В ходе реакции станнилена **3e** с димером $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ происходит необычная трансформация лигандной основы в **27e**. Окисление четырехкоординационного атома олова(II) до пятикоординационного Sn(IV) сопровождается присоединением одного фрагмента $CpFeCO_2$ и формированием трианионной лигандной системы.

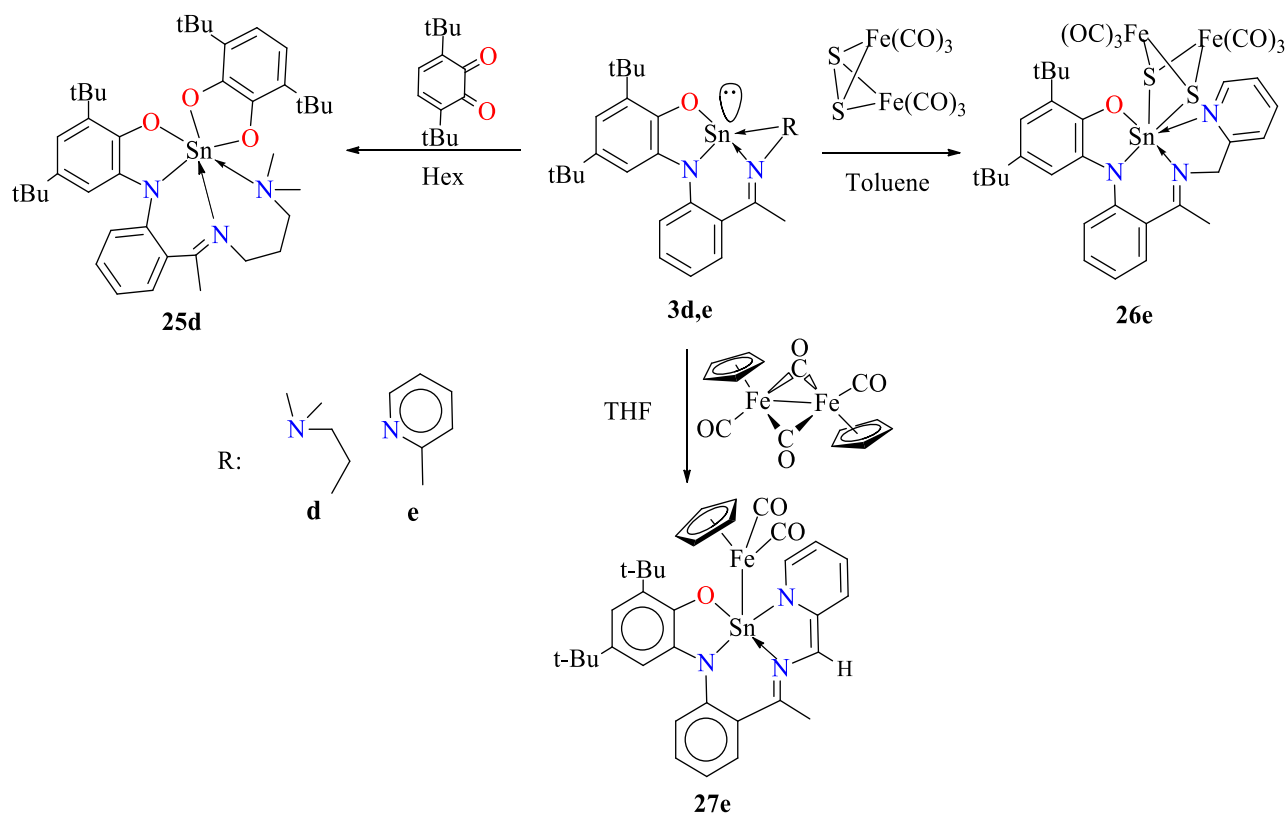
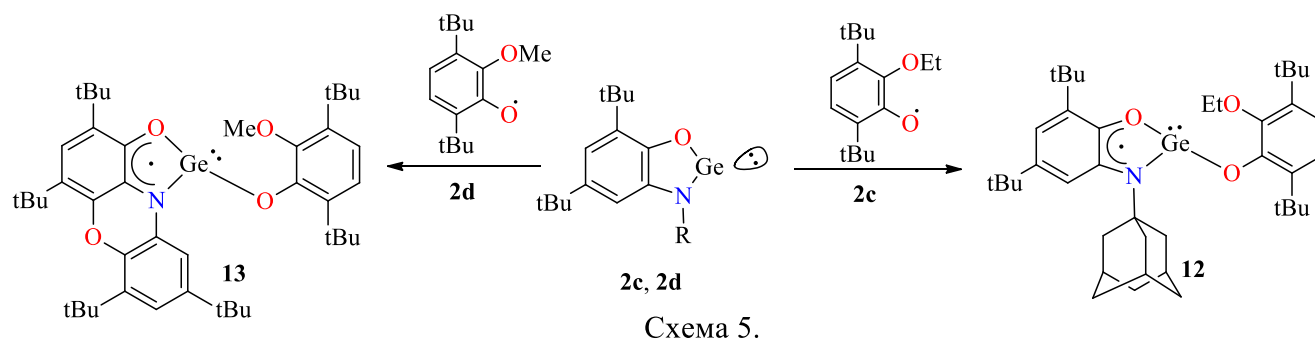
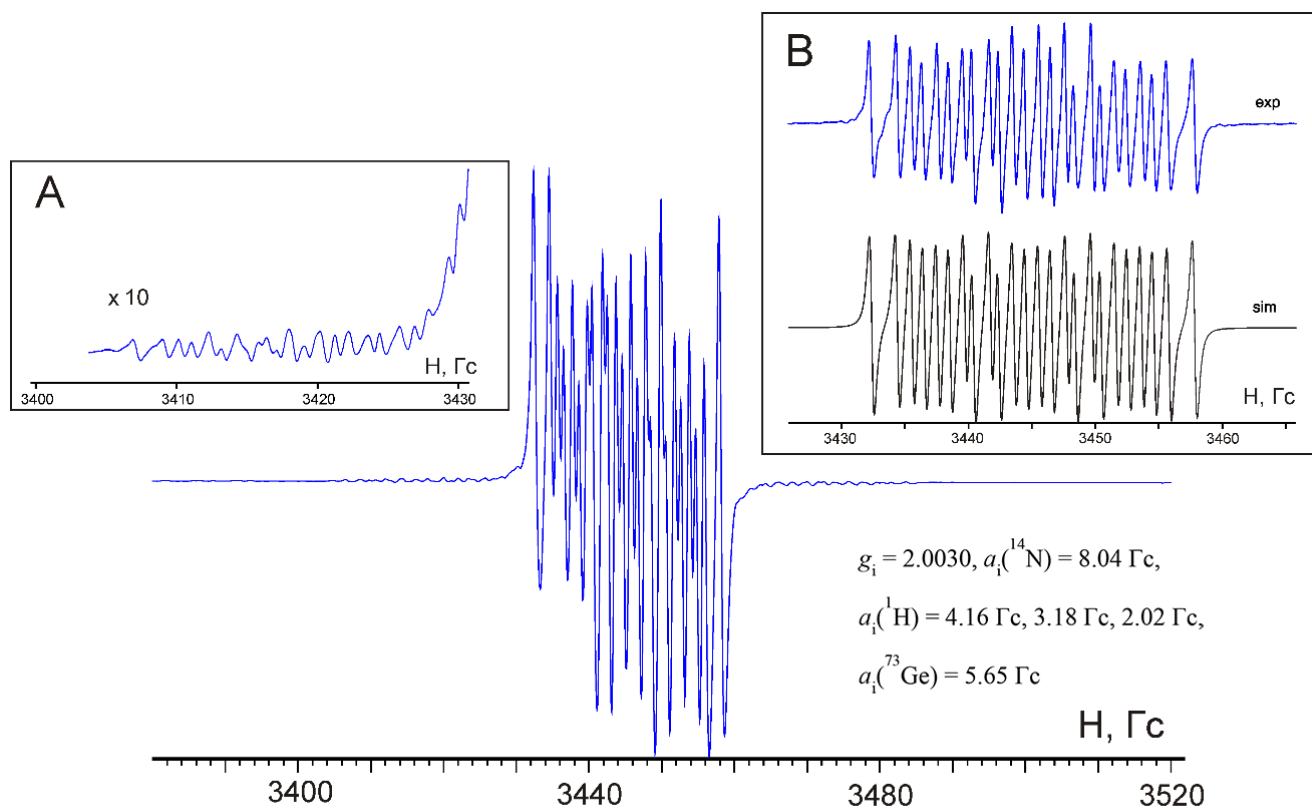


Схема 4.

Одноэлектронное окисление гермилена **2c** (схема 5) димером 3,6-ди-трет-бутил-2-этоксифеноксильного радикала приводит к образованию парамагнитного гермилена $\text{Ad}^{\text{imSQGeOR}^{\text{Et}}}$ **12**.



Более стабильный парамагнитный тяжелый аналог карбена $\text{Phenox}^{\text{i}}\text{imSQGeOR}^{\text{Me}}$ **13** образуется при химическом окислении гермилена **2d** 3,6-ди-трет-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом. Спектр ЭПР соединения **13** (рис.6) при $T=300$ К отличает высокое разрешение, обусловленное малой шириной (0.3 Гс) индивидуальных компонент спектра. По краям основного спектра удается наблюдать спутное расщепление на магнитном изотопе ^{73}Ge (7.8%, $I = 9/2$, $m_N = 0.8795$).



В рамках изучения *o*-амидофенолятов Pb(II) нами также было успешно зарегистрировано образование парамагнитного тяжелого аналога карбена на основе свинца в реакции **1a** с HgBr_2 (схема 6). Значение константы сверхтонкого взаимодействия $a_i(^{207}\text{Pb}) = 108.5$ Гс, наблюдаемое для парамагнитного производного $(^{\text{tBu}}\text{imSQ})\text{PbBr}$ **14**, является самым высоким среди ранее наблюдавшихся в подобных системах, и свидетельствует о сохранении низкой валентности металла в продукте реакции.

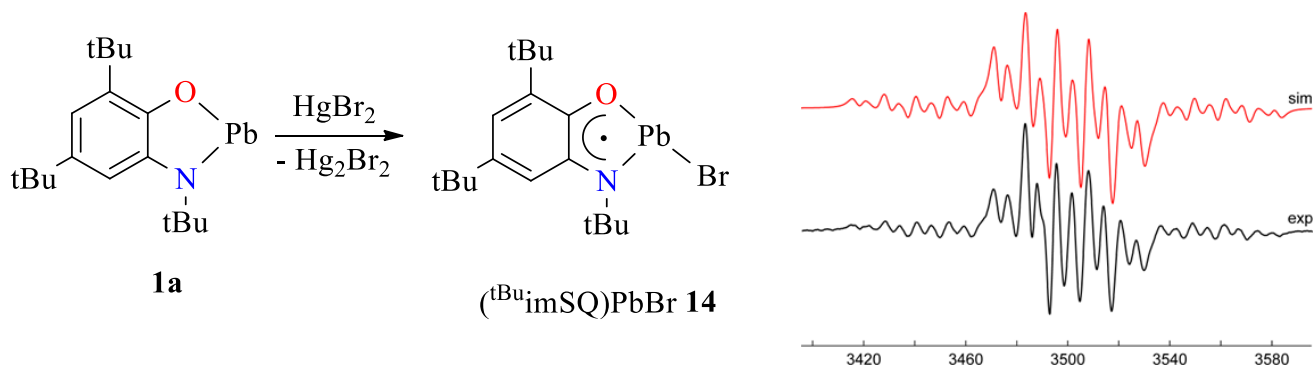


Схема 6. Параметры расщепления: $a_i(^1\text{H}) = 4.6$ Гс, $a_i(^{14}\text{N}) = 7.1$ Гс, $a_i(^{79}\text{Br}) = 12.0$ Гс, $a_i(^{81}\text{Br}) = 12.9$ Гс, $a_i(^{207}\text{Pb}) = 108.5$ Гс, $g_i = 1.9980$.

Все синтезированные парамагнитные тяжелые АК обладают разной степенью устойчивости: от нескольких минут до нескольких часов, по истечении которых претерпевают процессы симметризации.

Комплексы олова **3d,e** демонстрируют высокую стабильность к атмосферному кислороду и влаге, что позволяет манипулировать кристаллическими образцами и растворами комплексов вне глэвбокса или вакуумной линии. Такое поведение обусловлено изменениями в электронной структуре редокс-активного *o*-аминофенолятного лиганда, связанными с делокализацией отрицательного заряда в N-фенильный фрагмент. Дополнительная стабилизация низковалентного центра в станилене **3d,e** обусловлена внутримолекулярной координацией азотных донорных групп в скелете лиганда.

Реакции *восстановления* серии металленов tBuAPe **1a-3a** калием интеркалированным в графит, в соотношении 1:1 приводит к полному переметаллированию и выпадению свободного элемента. Однако взаимодействие KC_8 с комплексом **2a** отличается появлением выраженного интенсивно-синего окрашивания. При проведении реакции с 0.5 экв. восстановителя (схема 7), удастся выделить чрезвычайно чувствительный к воздуху и влаге комплекс $(\text{tBuAPGe})_4\text{K}_2(\text{THF})_6$ **15** (рис.7) складывающийся на основе уникального скелета Ge_4 из четырех атомов германия.

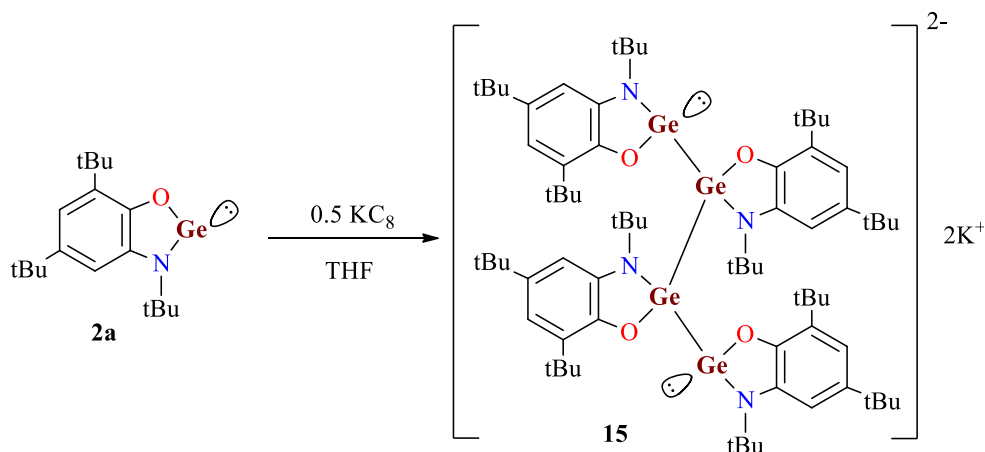


Схема 7.

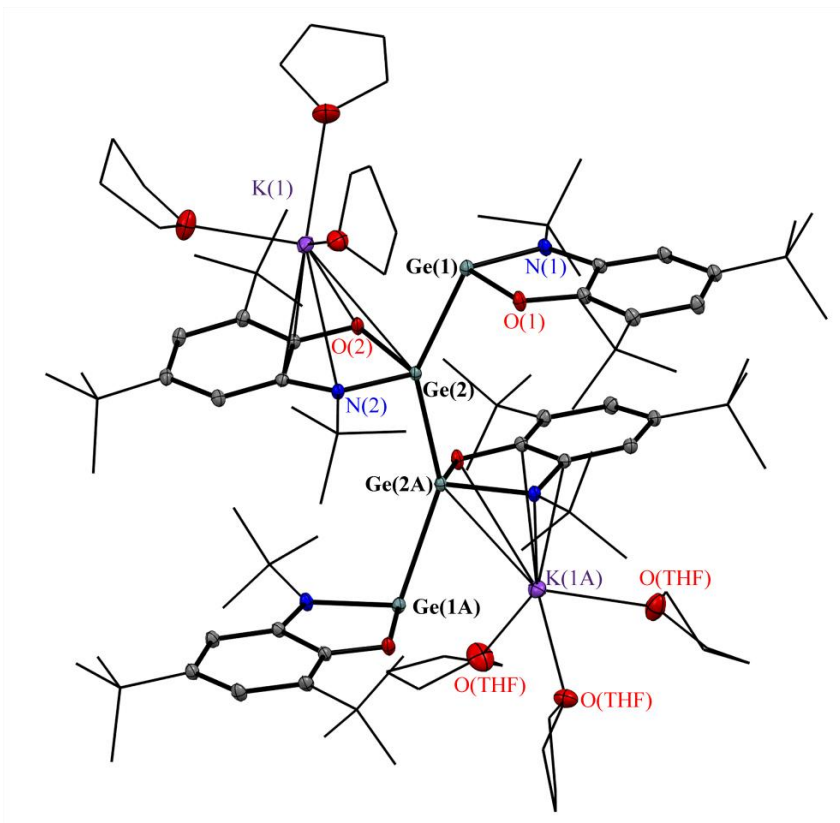
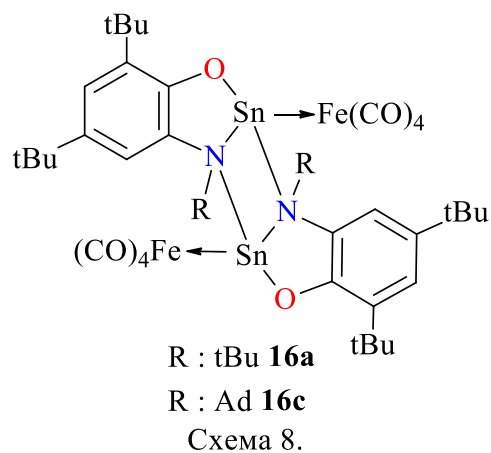


Рис 7.

Практически планарная цепочка в **15** содержит три связи Ge-Ge: расстояния Ge(1)-Ge(2) равны 2.7088(2) Å, а Ge(2)-Ge(2A) довольно близко к ним (2.6690(3) Å). В **15** имеется несколько ключевых взаимодействий: связь Ge(2)-Ge(2A), образованная в основном за счет перекрывания p -орбиталей атомов Ge (5.6% s , 94% p), дативные взаимодействия Ge(2)LP \rightarrow p -Ge(1) и Ge(2A)LP \rightarrow p -Ge(1A) с участием неподеленных электронных пар центральных атомов германия Ge(2,2A) и вакантных орбиталей периферийных атомов Ge(1,1A) с высоким p -характером и донорно-акцепторное взаимодействие неподеленных электронных пар Ge(1,1A) с σ^* орбиталью Ge(2)-Ge(2A). Таким образом, значительное сопряжение в каркасе Ge₄ приводит к делокализации электронной плотности по четырем атомам Ge и выравниванию длин связей Ge-Ge.

Способность станиленов и плюмбиленов выступать в качестве кислот Льюиса и предоставлять вакантную p -орбиталь для донорно-акцепторного взаимодействия продемонстрирована на примере формирования димерных молекул в соответствующих кристаллических образцах. В то же время наличие неподеленной электронной пары характеризует их как основания Льюиса. Так, например, станилены **3a,c** взаимодействуют с Fe₂(CO)₉ с формированием донорно-акцепторных взаимодействий Sn \rightarrow Fe



в комплексах **16a,c** (схема 8). Реакция **2d** с Ni(COD)₂ в толуоле (схема 9) приводит к выделению соединения нульвалентного никеля, связанного координационными взаимодействиями с четырьмя нейтральными гермиленами (^{Phenox}APGe)₄Ni **17**.

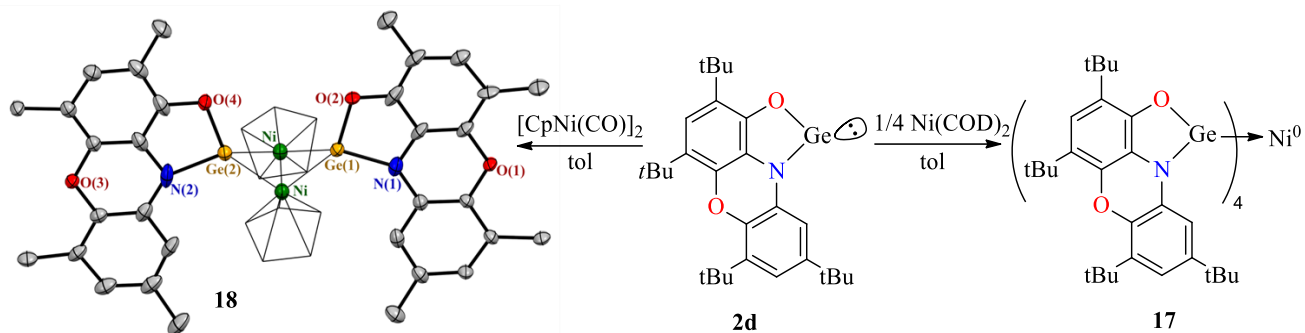


Схема 9.

Гетерометаллический комплекс **18** был получен по реакции **2d** с димерным соединением никеля $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]_2$. Он представляет собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изообальных гермиленовых фрагмента – это редкий пример стабилизации фрагмента CpNi в координационном соединении с карбеном и его аналогами.

Комплексы **3d,e** ведут себя как основания Льюиса в реакциях с нонакарбонилдижелезом - как основания Льюиса, и донируют свою неподеленную пару электронов переходному металлу (Схема 10). Такое взаимодействие сопровождается существенным укорочением длин связей N-Sn в хелатных циклах.

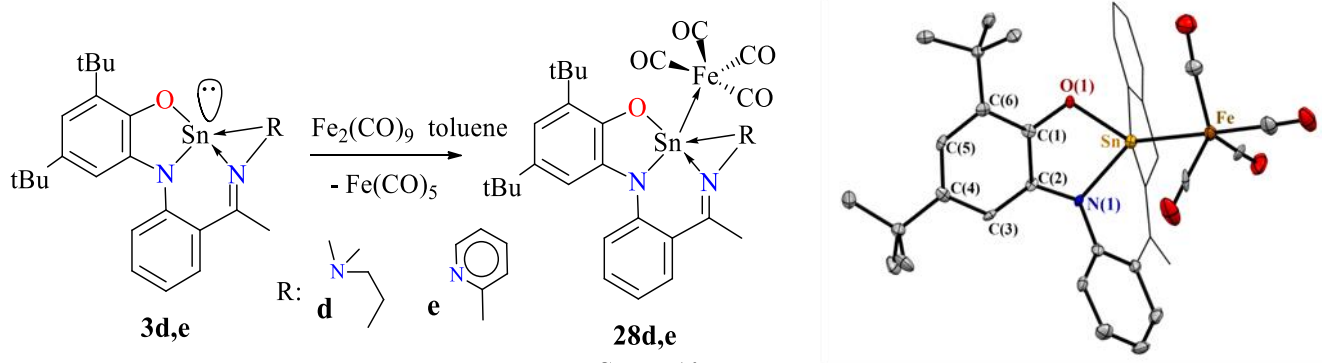


Схема 10.

Нами был предложен синтетический подход к получению оксидгермиленов, позволяющий в дальнейшем использовать их *in situ* (схема 11). Оксидгермилены **19** были получены реакцией гермиленов **2b,d** со стехиометрическим количеством воды в толуоле. Длительные манипуляции с **19** приводят к их разложению, однако обработка реакционной смеси 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиденом (схема 11) позволяет депротонировать оксидгермилен с образованием ионного производного **20** в виде бесцветных кристаллов.

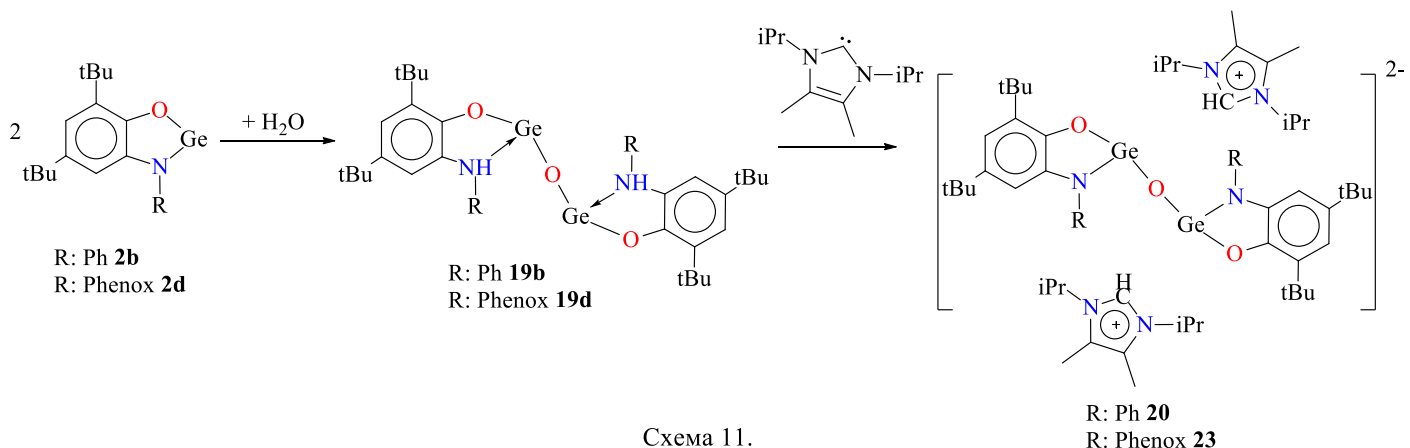


Схема 11.

Таким образом, удается вернуть амидофенолятную структуру лиганду. Дианион в **20** (рис.8) содержит два трикоординированных гермиленовых центра, связанных μ^2 -кислородным мостиком.

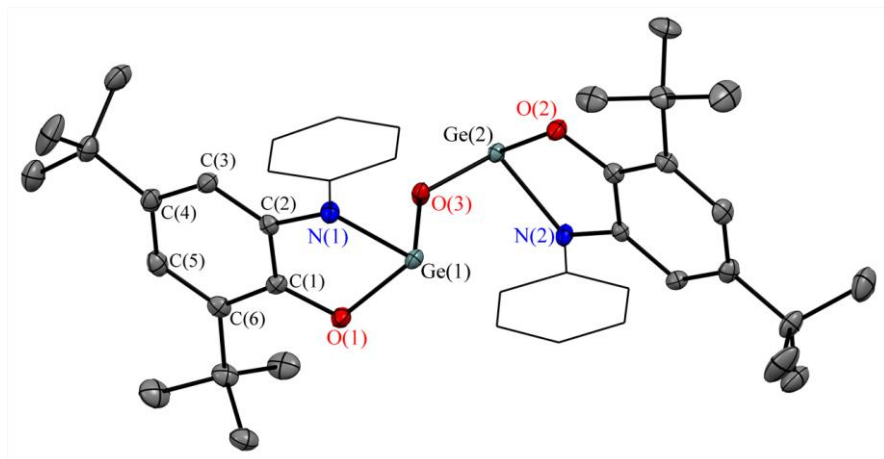
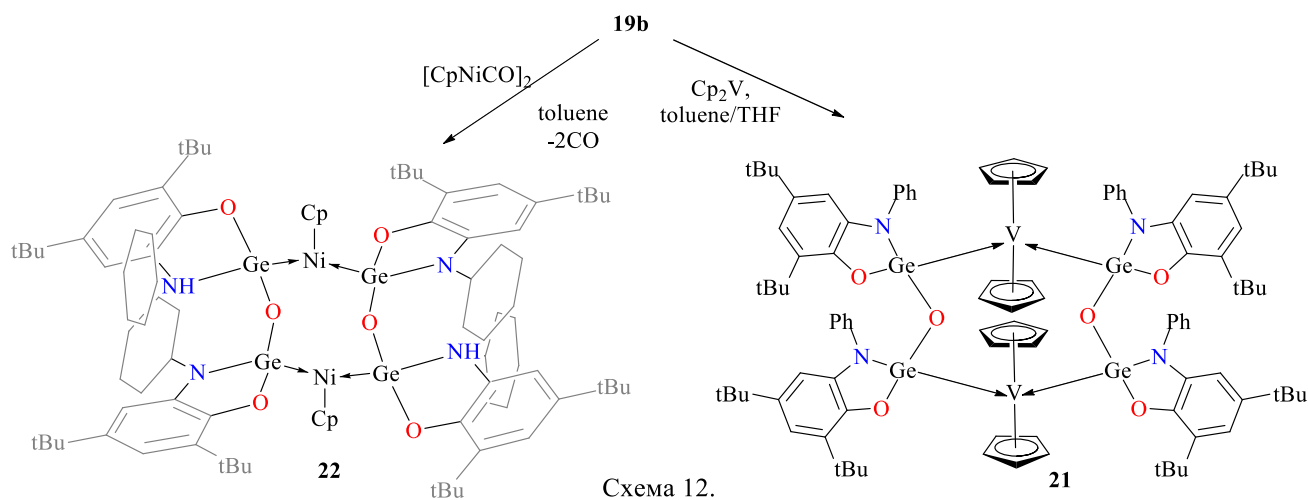


Рис.8.

Комплексы **19**, как и свои предшественники, очень реакционноспособны и вступают в реакции с Cr_2V и $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ (схема 12). Исходный гермилен PhAPGe **2b** не реагирует с ванадоценом ни при комнатной температуре, ни при нагревании в толуоле. В то же время, реакция между оксидгермиленом **19b** и Cr_2V медленно протекает при комнатной температуре. Первоначальный фиолетовый цвет ванадоцена меняется на темно-коричневый, а сигнал ЭПР, соответствующий Cr_2V , исчезает в течение трех дней. Образовавшийся комплекс **21** представляет собой восьмичленный металлоцикл, в котором реализуется координация $\text{Ge}(\text{II})$ - $\text{Cr}_2\text{V}(\text{IV})$ с длиной связи Ge-V (2.4548(7), 2.4558(6) Å).

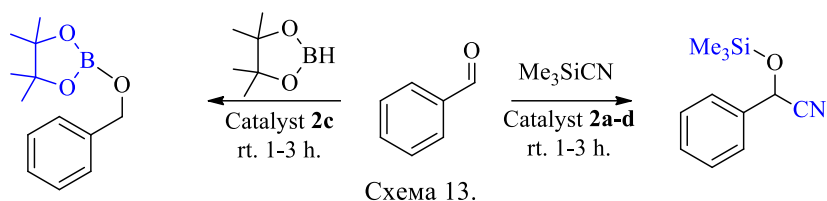


Взаимодействие **19b** с $[\text{CpNiCO}]_2$ протекает медленно при комнатной температуре с формированием димерного гетеробиметаллического комплекса никеля(II) и германия(II) **22** (схема 12), в котором каждый из атомов никеля связан с одним циклопентадиенильным лигандом и двумя оксидгермиленовыми анионными лигандами. В данной реакции ион Ni^+ восстанавливает один из амидофенолятных протонов оксидгермилена **19b**, окисляясь при этом до иона Ni^{2+} . Как следствие, один из амидофенолятных фрагментов переходит в

амидофенолятное состояние, в то время как второй германиевый центр оксидигермилена остается неизменным.

Реакции гидроборирования и цианосилилирования карбонильных соединений в присутствии комплексов низковалентных металлов 14й группы.

Была изучена эффективность серии гермиленов **2** в реакции гидроборирования и цианосилилирования бензальдегидов пинаколбораном (HBpin) и триметилсилилцианидом (TMSCN), соответственно. Соединения **2a-c** успешно катализируют реакцию гидроборирования бензальдегида с HBpin при комнатной температуре с конверсией алкоксипинаколборонатных эфиров от хорошей до отличной (схема 13).



Комплекс **2c** демонстрирует самые высокие показатели конверсии (табл. 1, строка 4.) - 96 % за 3 часа при загрузке катализатора 1 мольный % при комнатной температуре. Это наиболее успешный результат среди всех исследованных двухкоординированных комплексов германия(II) на данный момент. Резкого падения величины конверсии с уменьшением загрузки катализатора не наблюдается. При уменьшении загрузки катализатора вдвое конверсия за то же время падает на 23%.

Таблица 1. Конверсия (%) в реакциях гидроборирования бензальдегида, соединениями **2a-c**.

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

Гидроборирование ароматических альдегидов с электронодонорными и акцепторными заместителями в различных положениях также протекает с хорошими и высокими значениями конверсии. Очевидно, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы не препятствуют получению алкоксипинаколборонатных эфиров (схема 14).

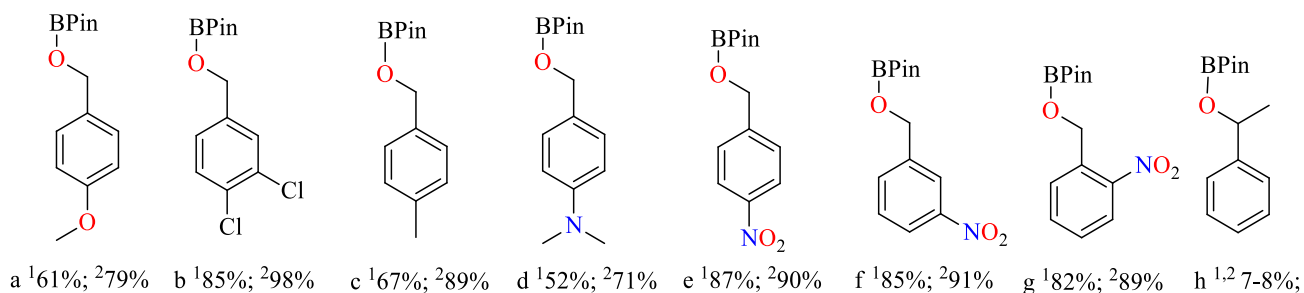


Схема 14. Индексы 1 и 2 обозначают конверсию за 1 ч и 3 ч, соответственно.

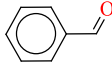
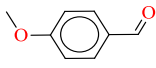
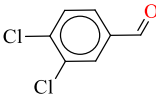
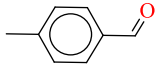
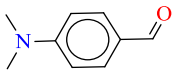

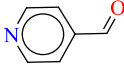
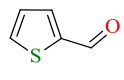
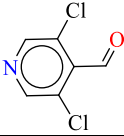
Гидроборирование ароматического кетона - ацетофенона (схема 14, пункт h), в этих условиях практически не протекает. Комплекс **2c** оказался единственным среди германиевых аналогов **2**, способным катализировать реакцию цианосилилирования бензальдегида (табл. 2). Каталитическая активность всех остальных гермиленов в серии **2** оказалась значительно ниже. Даже при снижении загрузки катализатора до 0.25 мол % не происходит резкого снижения, и наблюдаются хорошие значения конверсии. Гермилен **2c** демонстрирует более высокую эффективность в этой реакции, чем некоторые комплексы переходных металлов.

Таблица 2. Конверсия (%) в реакциях цианосилилирования бензальдегида, комплексом **2c**.

	катализатор	загрузка катализатора (мол%)	время(ч)	конверсия(%)
1	-	0	1	0
2	-	0	3	следы
3	2c	1	1	72
4	2c	1	3	96
5	2c	0.5	1	68.9
6	2c	0.5	3	88
7	2c	0.25	1	29.5
8	2c	0.25	3	75

Было установлено, что четырехкоординированный станилен **3e** успешно катализирует реакцию гидроборирования альдегидов с HВpin при комнатной температуре (табл. 3), давая боронатные эфиры алкоксипинаколов с высокой конверсией при низких концентрациях катализатора в различных растворителях.

Таблица 3 Конверсия (%) в реакциях гидроборирования альдегидов, катализируемых **3e**.

Количество катализатора		0.25 мол % 3e	0.1 мол % 3e	0.02 мол % 3e
субстрат	время (ч)	Конв. (%)	Конв. (%)	Конв. (%)
	0.2	92	89	82
	1	95	93	90
	3	-	-	93
	6	100	-	-
	0.2	91	88	74
	1	93	92	85
	3	-	-	92
	0.2	95	96	88
	1	97	98	94
		-	-	>99
	0.2	91	92	46
	1	94	94	58
	3	-	-	81
	0.2	83	86	45
	1	95	96	64
	3	-	-	94
	0.2	100	100	96
	1	-	-	100
	0.2	94	96	86
	1	100	100	90
	3	-	-	99
	0.2	87	70	30
	1	93	94	52
	3	-	-	93
	0.2	100	100	57
	1	-	-	85
	3	-	-	95

Уменьшение загрузки катализатора более чем в десять раз (до 0.02%) приводит лишь к незначительному замедлению процесса. Не смотря на то что, атом олова(II) в соединении **3e** стерически экранирован, комплекс выступает в качестве активного катализатора гидроборирования альдегидов (TON до $5 \cdot 10^3$). Наличие электроноакцепторных или электронодонорных заместителей в ароматических и алифатических бензальдегидах существенно не снижает активность комплекса **3e** в исследуемой реакции. При этом кетонные группы, что было показано на примерах бензофенона, *трет*-бутилметилкетона и этилметилкетона, в данную реакцию не вступают.

ВЫВОДЫ

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **K.V. Tsys.** Stable O,N-heterocyclic plumbylens bearing sterically hindered *o*-amidophenolate ligands/ **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, G.K. Fukin// Mendeleev Communications - 2018, V. 28, P. 527-529.
2. **K.V. Tsys.** Insight into the Electron Density Distribution in an O,N-Heterocyclic Stannylene by High-Resolution X-ray Diffraction Analysis / M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, **K.V. Tsys**, A.G. Starikov, K. Jurkschat, E.V. Baranov, A.I. Stash, G.K. Fukin// European Journal of Inorganic Chemistry - 2019, P. 875-884.
3. **K.V. Tsys.** Synthesis and reactivity of monomeric stannylens supported by the new tetradentate O,N,N,N-chelating ligand / **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, K.I. Pashanova, A.V. Cherkasov, A.V. Piskunov// Inorganica Chimica acta - 2019, V. 490, P. 220-226.
4. **К.В. Цыс.** Комплексы олова(II) на основе *N*-алкилзамещенных *о*-амидофенолятных лигандов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные превращения / А.В. Пискунов, **К.В. Цыс**, М.Г. Чегерев, А.В. Черкасов // Координационная химия - 2019, V. 45, N. 9, С. 527-538.
5. **K.V. Tsys.** Low-valent oligogermanium amidophenolate complex comprising a unique Ge₄ chain / **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, G.K. Fukin, A.G. Starikov, A.V. Piskunov // Mendeleev Communications - 2020, V. 30, P. 205-208.

6. **K.V. Arsenyeva.** Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ -dithio-bis(tricarbonyliron) / **K.V. Arsenyeva**, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.V. Cherkasov, R.R. Aysin, A.V. Lalov, G.K. Fukin, A.V. Piskunov // Journal of Organometallic Chemistry - 2020, V. 927, P. 121524.
7. **K.V. Arsenyeva.** Facile synthesis of digermylene oxide and its reactivity towards vanadocene: the first example of Cp₂V-germylene coordination / **K.V. Arsenyeva**, M.G. Chegerev, A.V. Cherkasov, K.I. Pashanova, I.V. Ershova, O.Yu. Trofimova, A.V. Piskunov // Mendeleev Communications - 2021, V. 31, P. 330-333.
8. **K.V. Arsenyeva.** O,N-heterocyclic germylenes as efficient catalysts for hydroboration and cyanosilylation of benzaldehyde / **K.V. Arsenyeva**, K.I. Pashanova, O.Yu. Trofimova, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, M.A. Syroeshkin, A.Ya. Kozmenkova, A.V. Piskunov // New Journal of Chemistry - 2021, V. 45, P. 11758-11767.
9. **K. Arsenyeva.** Stable heterocyclic stannylene: the metal, ligand-centered reactivity and effective catalytic hydroboration of benzaldehydes / **K. Arsenyeva**, A. Klimashevskaya, K. Pashanova, O. Trofimova, M. Chegerev, A. Starikova, A. Cherkasov, G. Fukin, I. Yakushev, A. Piskunov // Applied Organometallic Chemistry - 2022, V. 36, N. 4, e6593.
10. **К. В. Арсеньева.** Редокс-активный гермилен на основе 2,4,6,8-тетра-третбутил-феноксазин-1-она: синтез, строение и химические свойства / **К.В. Арсеньева**, А.В. Климашевская, М.А. Жеребцов, М.Г. Чегерев, А.В. Черкасов, И.А. Якушев, А.В. Пискунов // Координационная химия - 2022, V. 48, N. 8, С. 458-472.
11. **К.В. Арсеньева.** Гетерометаллические комплексы германия (IV) на основе N-алкилзамещенных *o*-амидофенолятных лигандов / А.В. Пискунов, **К.В. Арсеньева**, А.В. Климашевская, А.В. Черкасов // Координационная химия - 2022, V. 48, N. 5, С. 277–286.
12. **K.V. Tsys.** Redox chemistry of O,N-heterocyclic stannylenes / **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, A.V. Piskunov // 27^я Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Нижний Новгород, 2017, С. 147.
13. **K.V. Tsys.** Synthesis and molecular structure of O,N-heterocyclic stannylenes / M.G. Chegerev, **K.V. Tsys**, A.V. Piskunov // 27^я Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Нижний Новгород, 2017, С. 149.
14. **К.В. Цыс.** Тяжелые аналоги карбенов на основе пространственно затрудненных *o*-аминофенолов / **К.В. Цыс**, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2018, С. 196.
15. **К.В. Цыс.** Комплексы низковалентных элементов 14 группы на основе O,N-гетероциклических лигандов / **К.В. Цыс**, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 2018, С. 95-96.

16. **K.V. Tsys.** Coordination chemistry of germanium(II), tin(II) and lead(II) bearing redox-active ligands / A.V. Piskunov, **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev // Кластер конференций InorgChem, Астрахань, 2018, С. 266 - 267.
17. **K.V. Tsys.** New complexes of low valent germanium based on O,N-chelate ligands as a heavier analogue of carbenes / **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, A.V. Piskunov // Кластер конференций InorgChem, Астрахань, 2018, С. 278 - 279.
18. **К. В. Цыс.** Синтез, строение и химические свойства новых стабильных O,N-гетероциклических гермиленов / **К.В. Цыс**, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 2019, С. 162-163.
19. **K.V. Tsys.** Synthesis, molecular structure and reactivity of O,N-heterocyclic germylenes / **K.V. Tsys**, M.G. Chegerev, A.V. Piskunov // 5-я Европейская конференция по неорганической химии (EICC-5), Москва, 2019, С. 183.
20. **K.V. Tsys.** Synthesis and chemical properties of low valent germanium complexes based on O,N-helate ligand / **K. Tsys**, M. Chegerev, A.V. Piskunov // Международная конференция «Актуальные проблемы современной химии» 7-е Разуваевские чтения. (ShemChip). Нижний Новгород, 2019, С. 142.
21. **K.V. Arsenyeva.** Reactivity of Ge(II) complexes bearing o-amidophenolate ligands / **K.V. Arsenyeva**, M. Chegerev, A.V. Piskunov // II Научная конференция 'Динамические процессы в химии элементоорганических соединений', посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. Казань, 2020, С. 16.
22. **К. В. Арсеньева.** Стабильные O,N-гетероциклические гермилены. Химические свойства и каталитическая активность / **К. В. Арсеньева**, А.В. Пискунов // Всероссийская конференция молодых ученых химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 2021, С. 73.
23. **K.V. Arsenyeva.** Reactivity of low-valent derivatives of group 14 elements bearing o-amidophenolate ligands / **K.V. Arsenyeva**, M. Chegerev, A.V. Piskunov // XII Международная конференция молодых ученых «Менделеев». Санкт-Петербург, 2021, С. 178.
24. **К. В. Арсеньева.** Реакционная способность низковалентных производных германия с O,N-гетероциклическими лигандами / **К. В. Арсеньева**, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Туапсе, 2021, С. 153.
25. **К. В. Арсеньева.** Строение и химические свойства ON-гетероциклических тяжелых аналогов карбенов / А.В. Пискунов, **К. В. Арсеньева**, М.Г. Чегерев. // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Туапсе, 2021, С. 26.
26. **К. В. Арсеньева.** O,N-гетероциклические тяжелые аналоги карбенов, особенности строения, химические превращения, перспектива применения / **К. В. Арсеньева**, А.В. Пискунов // Форум Наука будущего - Наука молодых. Москва, 2021, С. 138-139.